

## VYLUHOVATELNOST RTUTI SEKVENČNÍ EXTRAKCÍ

VLASTA ŠTEFANIDESOVÁ a TÁŇA TREFILOVÁ

*Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská –  
Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15,  
708 33 Ostrava – Poruba  
vlasta.stefanidesova@vsb.cz, tana.trefilova@vsb.cz*

Došlo 13.6.05, přijato 26.10.05.

Klíčová slova: speciální analýza, sekvenční analýza,  
kontaminovaná půda, stanovení rtuti, AMA 254

### Úvod

Poznatky toxikologů a fyziologů o různé míře toxic-  
kých účinků a o kvalitativně rozdílných vlivech jedno-  
tlivých sloučenin těžkých kovů a tedy i rtuti na živé orga-  
nismy vedly k požadavkům na analytické rozlišení růz-  
ných forem vazby prvků ve vzorcích životního prostředí  
a v biologických materiálech. Cílem předkládané práce je  
ověřit možnost použití sekvenční extrakce podle Stovera<sup>1</sup>  
k oddělení jednotlivých forem rtuti v kontaminovaných  
půdách.

### Definice speciální analýzy

Určení celkové koncentrace stopového prvku nepo-  
skytuje žádné informace o jeho biodostupnosti nebo o jeho  
interakcích se sedimenty a půdami. V současné době je  
zcela jasné, že speciace je nezbytná ke studiu toxicity kovů  
pro organismy a k pochopení transportu stopových kovů v  
životním prostředí. Termín speciace se začal v analytické  
chemii používat na konci 70. let. Většinou označuje po-  
stup, jehož cílem je rozlišení a stanovení jednotlivých fo-  
rem prvku ve sledovaném materiálu. Jednoznačnější je  
výraz „speciální analýza“, kterou Florenc<sup>2</sup> definuje jako  
stanovení koncentrací jednotlivých fyzikálně-chemických  
forem prvku, jejichž součet tvoří celkovou koncentraci  
prvku ve vzorku. Další význam slova speciace může také  
znamenat formu, ve které se prvek ve vzorku vyskytuje,  
tedy fyzikálně-chemický stav prvku.

Jednotlivé rozlišované formy sledovaného prvku mo-  
hou být:

- různá chemická individua (ionty v různých oxidačních  
stupních, komplexní sloučeniny, organokovové a or-  
ganoprvkové sloučeniny),
- formy prvku definované vazbou na jednotlivé fáze  
vzorku, subsystémy, skupiny sloučenin – bílkoviny,  
polysacharidy,
- formy biologické struktury.  
Často se jednotlivé formy odlišují a definují na zákla-

dě rozdílných fyzikálně-chemických vlastností (rozpus-  
tnost, extrahovatelnost různými rozpouštědly, afinita  
k chemicky modifikovaným fázím, různá reaktivita těchto  
forem se selektivními činidly apod.).

Koplík<sup>3</sup> používá v některých případech funkční defi-  
nice (podíl prvku využitelný rostlinami, podíl prvku obsa-  
ženého v potravíně apod.).

Speciální analýzu sledovaného prvku je tedy možno  
definovat jako diferenciaci jednotlivých fyzikálně-chemic-  
kých forem prvku, jejich izolaci, detekci, kvantifikaci,  
charakterizaci a případně identifikaci vazebných partnerů  
prvku. Obecněji může jít také o určení fázové, nadmoleku-  
lární a molekulární distribuce prvku. Speciální analýzy  
prvku nám tedy určí, v jaké formě (formách) je prvek ve  
vzorku přítomen.

### Metody speciální analýzy

Poměrně často používaným postupem, který nám  
umožní rozdělení jednotlivých forem těžkých kovů, je  
sekvenční extrakce podle Tessiera<sup>4</sup>. Postupná extrakce  
analyzovaného vzorku různými extrakčními činidly nám  
umožní rozlišit pět základních frakcí:

- iontově vyměnitelný podíl ( $\text{KNO}_3$ ),
- podíl vázaný na uhličitany ( $\text{KHF}_2$ ),
- podíl vázaný na oxidy Mn a Fe (EDTA),
- podíl vázaný na organické látky ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ),
- zbytkový podíl, vázaný v silikátové matici, sulfidy  
( $\text{HNO}_3$ ).

Tento postup byl mnohokrát modifikován a byla zís-  
kána cenná data o distribuci mnoha prvků ve vzorcích  
životního prostředí. Extrakce půd, sedimentů a popílků  
různými extrakčními činidly a následné stanovení přísluš-  
ných prvků vhodnými instrumentálními metodami (AAS,  
ICP-AES, ICP-MS) umožňuje určit rozpustný podíl prvku  
v půdě a podíly vázané na různé složky půdy nebo sedi-  
mentu.

Méně často je používána paralelní extrakce těžkých  
kovů jednotlivými extrakčními činidly, jak ve své práci  
uvádí Calvet<sup>5</sup>. U tohoto postupu jsou posuzovány koncent-  
race vyloužené extrakčními činidly podobných vlastností  
a porovnávány výsledky následných extrakcí.

Zajímavým provedením speciální analýzy je simul-  
tánní analýza, kterou publikoval Seema Gupta<sup>6</sup>. Výsledky  
sekvenční speciální analýzy podle Stovera<sup>1</sup> jsou konfron-  
továny s upraveným postupem, který extrahuje jednotlivé  
frakce vhodnou kombinací extrakčních činidel používa-  
ných současně. Výsledky obou metod jsou srovnatelné  
a pro menší počet vzorků je simultánní extrakce provedi-  
telná v průběhu jednoho dne.

Relativně málo publikací však popisuje chování  
a vyluhování rtuti ze vzorků životního prostředí. Slou-  
čeniny rtuti vyskytující se v přírodním prostředí mohou  
být rozpustné ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}$ ,  $\text{Hg}(\text{SH})_2$ ) nebo nerozpust-  
né ( $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgS}$ ) a Hg, jak ve své práci uvádí Halko<sup>7</sup>.

Speciální analýza sloučenin rtuti v půdách, sedimen-  
tech a kalech je založena především na sekvenčních ex-

Tabulka I

Složení vzorků půdy P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, CRM a ztráta žiháním

Vzorek P <sub>1</sub>		Vzorek P <sub>2</sub>		CRM 7003	
prvky	<i>c</i> [μg g <sup>-1</sup> ]	prvky	<i>c</i> [μg g <sup>-1</sup> ]	prvky	<i>c</i> [μg g <sup>-1</sup> ]
Hg	4,80	Hg	4,96	Hg	0,096
Y	25,50	Y	23,60	As	16,70
Ni	42,10	As	24,70	Ba	495,00
Ce	46,70	Ni	35,90	Be	2,18
As	49,30	Ce	46,60	Cd	0,32
Rb	72,80	Cu	62,40	Co	11,50
Cr	80,60	Rb	65,10	Cr	79,80
V	80,60	Cr	72,80	Cu	29,10
Cl	180,80	V	76,90	Mn	600,00
Zr	201,00	Pb	100,90	Ni	31,30
Sr	211,00	Zr	166,60	Pb	33,50
Cu	223,60	Sr	197,00	V	76,20
Pb	224,60	Zn	233,10	Zn	81,00
Zn	934,80	Cl	279,20		
ztráta žiháním	16,74 %	ztráta žiháním	17,68 %	ztráta žiháním	8,60 %

trakčních postupech (Padberg<sup>8</sup>, Wilken<sup>9</sup>, Sakamoto<sup>10</sup>).

Wilken<sup>9</sup> použil k detailnější speciaci sloučenin rtuti v půdách, sedimentech a kalech spojení plynové nebo kapalné chromatografie s následným stanovením atomovou absorpční spektrometrií. Velmi podrobný přehled jednotlivých chromatografických metod a postupů uvádí Hal-ko<sup>7</sup>.

Sakamoto<sup>10</sup> extrahoval z půd organicky vázanou rtuť chloroformem. Ze zbytku po první extrakci vyextrahoval HgO pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a k extrakci HgS byl použit roztok NaCl v HNO<sub>3</sub> (1 mol dm<sup>-3</sup>) v přítomnosti Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Extrakty byly analyzovány metodou atomové absorpční spektrometrie technikou studených par (AAS-CV).

Bombach<sup>11</sup> provedl speciační analýzu rtuti v půdách a říčním sedimentu pomocí tepelného vypařování. Ze vzorku říčního sedimentu a půdy uvolnili Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgO, HgSO<sub>4</sub>, HgS a Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> při teplotách do 400 °C, tzn. bez rozkladu organické hmoty. Dosažené výsledky se shodovaly s certifikovanými hodnotami referenčních materiálů.

Půdy kontaminované rtutí byly charakterizovány velikostí částic, obsahem těžkých kovů v závislosti na velikosti částic, sekvenční analýzou, morfologií a chemickým složením. Výsledky ukazují, že jednotlivé sedimenty mají zcela odlišné složení a nemají ani podobnou distribuci jednotlivých kovů. Speciace tedy musí být provedena individuálně pro každý materiál, aby bylo možno předpokládat jeho vliv na biologickou vyluhovatelnost, jak uvádí ve své práci Ravishankar<sup>12</sup>.

Yong<sup>13</sup> hodnotil zachycení těžkých kovů v jednotlivých fázích (složkách) půdy v závislosti na pH půdního roztoku, na složení půdy a na typu těžkého kovu. Při vyšších hodnotách pH půdního roztoku převládá zachycení

kovů srážecím mechanismem, zatímco při nižším pH půdního roztoku je dominantní iontově výměnný mechanismus. Výsledky selektivní extrakční analýzy zdůrazňují význam půdní pufrací kapacity vzhledem k zachycení těžkých kovů. Schopnost půdy vázat vysoká množství těžkých kovů závisí přímo na hodnotě pH půdy a na její pufrací kapacitě.

## Experimentální část

### Popis vzorků a původní složení půd

K ověření sekvenční speciační analýzy podle Stovera<sup>1</sup> byly vybrány dva vzorky půd ze silně znečištěné oblasti Ostravského regionu s vysokým obsahem rtuti.

Vzorek půdy P<sub>1</sub> – hlinitý s obsahem malých kamínků a úlomků cihel, intenzivní dehtovitý zápach, (původní obsah rtuti 4,80 μg g<sup>-1</sup>).

Vzorek půdy P<sub>2</sub> – hlinitý s obsahem malých kamínků a úlomků cihel, intenzivní dehtovitý zápach (původní obsah rtuti 4,96 μg g<sup>-1</sup>).

Jako srovnávací materiál byl použit vzorek půdy CRM No. 7003 (obsah rtuti 0,096 μg g<sup>-1</sup>). Referenční materiál s vyšším obsahem rtuti nebyl k dispozici.

### Úprava a zpracování vzorku

Suché vzorky půd (přibližně 5 kg vzorku) byly kvartací rozděleny na velikost asi 1 kg, tyto podíly byly dále pomlety na velikost < 0,2 mm. Bylo zjištěno jak kvalitativní, tak kvantitativní složení původních vzorků. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I. Obsahy některých dalších

majoritních prvků ve sledovaných půdách byly následující: Si (26–38 %), Fe, Al, Ca (3–5 %), S, K (0,7–1,5 %) a obsahy P a Mg byly menší než 0,5 % (v hm. %).

### Chemikálie a přístroje

K provedení sekvenčních extrakcí byly použity následující chemikálie a přístroje.

Kyselina dusičná, HNO<sub>3</sub>, p.p., kyselina chlorovodíková, HCl, p.a., kyselina sírová, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, p.a., dusičnan draselný, KNO<sub>3</sub>, p.a., kyselina ethylendiamintetraoctová, EDTA, p.a., (vše Lachema, Neratovice, ČR.), chlorid vápenatý, CaCl<sub>2</sub>, p.a., (PARK, Northampton, UK), certifikovaný referenční materiál dusičnanu rtuťnatého, HgNO<sub>3</sub> (1 g l<sup>-1</sup>), (Merck 64271, Darmstadt, SNR, β<sub>(Hg)</sub> = 1000 ± 2 mg l<sup>-1</sup>), certifikovaný referenční materiál půdy No 7003, obsah rtuti 0,096 μg g<sup>-1</sup>, (Analytica, Praha, ČR), destilovaná voda.

K ověření kalibrace atomového absorpčního spektrometru AMA 254 byly použity pracovní standardní roztoky připravené podle manuálu k tomuto přístroji postupným ředěním ze standardního referenčního materiálu (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, koncentrace  $c = 1,000 \text{ g dm}^{-3}$ ).

Analýza složení vzorků půd byla provedena energiově disperzním rentgenově fluorescenčním spektrometrem (EDS) SPECTRO X-LAB, (Spectro Al, SRN). Při analýze byla používána metoda „PELLETS“. Vzorky byly mlety v planetovém achátovém mlýnku firmy Fritch na zrnitost menší než 50 μm. Pro přípravu tablety byly 4 g rozemletého vzorku smíchány a zhomogenizovány s 0,9 g mletého vosku Hoechst Wachs (Merck). Tablety o průměru 32 mm byly lisovány hydraulickým lisem silou 10 t.

Výluhy byly připravovány na rotační třepačce Heidolph REAX 20.

Koncentrace rtuti ve výluzích byly měřeny atomovým absorpčním spektrometrem AMA 254, Altec, ČR. Přístroj AMA 254 je jednoúčelový atomový absorpční spektrofotometr pro stanovení rtuti. Je určen pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez jejich předchozí úpravy (mineralizace apod.). AMA 254 využívá techniku generování par kovové rtuti s následným zachycením a nabožením na zlatém amalgamátoru.

Ke stanovení rtuti bylo dávkováno 200 μl kapalného vzorku nebo přibližně 70 μg pevného vzorku přímo do dávkovací lodičky. Pro kapalnou vzorek byla použita doba sušení 145 s, doba rozkladu 145 s a doba čekání 45 s, pro pevný vzorek byla snížena doba sušení na 45 s.

### Sekvenční speciální extrakce půdy

K 10,00 g vzorku půdy (< 0,2 mm) bylo přidáno 500 cm<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub> o koncentraci  $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  a extrahováno na rotační třepačce po dobu 16 h. Po odfiltrování pevného podílu byla získána frakce I (vyměnitelná). Další frakce II – (karbonátová) byla získána vyloužením 6,00 g suchého pevného podílu z předcházející frakce přidáním 480 cm<sup>3</sup> 0,5 mol dm<sup>-3</sup> KHF<sub>2</sub>. Další postup byl jako u předcházející frakce. Frakce III (organicky vázaná) byla získána vyloužením 4,00 g suchého pevného podílu z předcházející frakce přidáním 320 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O. Frakce IV (oxidická) byla získána vyloužením 2,00 g suchého pevného podílu z předcházející frakce přidáním 160 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> chelatonu III. Další frakce V – (sulfidická) byla získána vyloužením 1,00 g suchého pevného podílu

Tabulka II

Koncentrace rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce vzorků P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> a CRM

Frakce (Extrakční činidlo)	Obsah rtuti [μg g <sup>-1</sup> ]		
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	CRM
<b>Frakce I</b> (1,0 mol dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub> )	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Frakce II</b> (0,5 mol dm <sup>-3</sup> KHF <sub>2</sub> )	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Frakce III</b> (0,1 mol dm <sup>-3</sup> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O)	0,08	0,08	< 0,05
<b>Frakce IV</b> (0,1 mol dm <sup>-3</sup> chelaton III)	0,08	0,34	< 0,05
<b>Frakce V</b> (1,0 mol dm <sup>-3</sup> HNO <sub>3</sub> )	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Původní obsah rtuti	4,80	4,96	0,10
Přidaný obsah rtuti	0,00	0,00	0,00
Celkový obsah rtuti	4,80	4,96	0,10
Koncentrace rtuti změřená ve výluzích	0,16	0,42	< 0,05
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	4,64	4,54	0,10

Tabulka III

Koncentrace rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce obohacených vzorků P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> a CRM

Frakce (Extrakční činidlo)	Obsah rtuti [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]		
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	CRM
<b>Frakce I</b> (1,0 mol dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub> )	< 0,05	0,06	0,55
<b>Frakce II</b> (0,5 mol dm <sup>-3</sup> KHF <sub>2</sub> )	< 0,05	< 0,05	2,24
<b>Frakce III</b> (0,1 mol dm <sup>-3</sup> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O)	0,77	0,36	4,00
<b>Frakce IV</b> (0,1 mol dm <sup>-3</sup> chelaton III)	54,46	55,39	12,99
<b>Frakce V</b> (1,0 mol dm <sup>-3</sup> HNO <sub>3</sub> )	–	–	4,05
Původní obsah rtuti ve vzorku	4,80	4,96	0,10
Přidaný obsah rtuti	80,00	80,00	80,00
Celkový obsah rtuti	84,80	84,96	80,10
Koncentrace rtuti změřená ve vyluzích	55,23	55,81	23,83
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	29,57	29,15	56,27

z předcházející frakce přidáním 50 cm<sup>3</sup> 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>. V některých případech nebyla z technických důvodů frakce V měřena. Proměřením vyluhů na atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 byla zjištěna koncentrace rtuti jednotlivých frakcí.

Po 1,0000 g vzorku půdy bylo obohaceno postupným přidáváním 0,25; 0,50; 2,50; 5,00; 10,00; 25,00; 35,00; 45,00; 75,00  $\mu\text{g}$  rtuti (tj. 0,25–18,75 cm<sup>3</sup> pracovního roztoku dusičnanu rtuťnatého o koncentraci  $c = 5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ) a extrahováním 50 cm<sup>3</sup> extrakčního činidla KNO<sub>3</sub> o koncentraci  $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Proměřením vyluhu na atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 byla zjištěna koncentrace rtuti. Z naměřených výsledků bylo patrné, že koncentrace rtuti ve vyluzích připravených z obohacené půdy byla až do přidavku 35,00  $\mu\text{g}$  rtuti na 1 g půdy menší než 0,001 mg dm<sup>-3</sup>. Vyšších koncentrací rtuti ve vyluhu bylo dosaženo až po přidavku 75,00  $\mu\text{g}$  rtuti. Z tohoto důvodu bylo v dalším pracovním postupu použito přidavku 80,00  $\mu\text{g}$  rtuti na 1 g půdy.

Kalibrace přístroje byla ověřena proměřením řady standardních roztoků připravených následným ředěním standardního referenčního materiálu (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, koncentrace  $c = 1,00 \text{ g dm}^{-3}$ ). Mez stanovení je 0,0005 ng Hg. Slepé pokusy byly prováděny vždy s příslušným extrakčním činidlem. Uvedené výsledky jsou průměrnou hodnotou ze dvou paralelních stanovení, každé paralelní stanovení je výsledkem ze dvou měření. Sekvenční speciální analýza obohaceného vzorku byla provedena stejným způsobem. Získané výsledky koncentrací rtuti v jednotlivých frakcích jsou uvedeny v tabulce II a III.

## Výsledky a diskuse

### Sekvenční speciální analýza půd P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> a CRM

Původní koncentrace rtuti ve vzorcích půd P<sub>1</sub> a P<sub>2</sub> je téměř shodná (4,80  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 4,95  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Obsah rtuti v CRM vzhledem k obsahům rtuti v půdách je velmi nízký (0,096  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Rozdělení forem rtuti do jednotlivých frakcí bylo u obou vzorků následující: vyměnitelná (adsorpční) = karbonátová = sulfidická < organická < oxidická.

Vzhledem k nízkému obsahu rtuti v CRM jsou její obsahy v jednotlivých frakcích < 0,05  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Z výše uvedených koncentrací jednotlivých forem rtuti je zřejmé, že téměř veškerá rtuť zůstala pevně vázaná v matici půd a CRM (P<sub>1</sub> – 96,66 %, P<sub>2</sub> – 91,53 %, CRM – 100 %).

### Sekvenční speciální analýza obohacených půd P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> a CRM

Celková koncentrace rtuti ve vzorcích půd P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> po obohacení dusičnanem rtuťnatým byla 84,80  $\mu\text{g g}^{-1}$  a 84,95  $\mu\text{g g}^{-1}$ . V obohaceném vzorku CRM byl obsah rtuti 80,10  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Z výsledků získaných pomocí sekvenční speciální analýzy obohacených půd P<sub>1</sub> a P<sub>2</sub> vyplývá následující rozdělení do jednotlivých frakcí: vyměnitelná (adsorbční) = karbonátová < organická < oxidická. U vzorků půd P<sub>1</sub> a P<sub>2</sub> nebyla stanovena sulfidická forma rtuti, protože extrakt nebylo možno přefiltrovat. Vzhledem k vysokému obsahu

rtuti v oxidické formě zůstalo v matrici půd vázáno pouze 34,87 % (P1) a 34,31 % (P2) rtuti z původního obsahu.

Rozdělení rtuti z obohaceného CRM do jednotlivých frakcí bylo následující: vyměnitelná (adsorpční) < karbonátová < organická < oxidická < sulfidická. Přestože byl přidán rozpustný dusičnan rtuťnatý, největší podíl rtuti byl vyloužen v oxidické frakci. V matrici CRM zůstalo pevně vázáno 70,25 % rtuti. Při obohacení vzorků půd a CRM došlo ke změně speciace rtuti.

## Závěr

Úkolem předložené práce bylo přispět k řešení problematiky týkající se vyluhovatelnosti rtuti z kontaminovaných půd. Na dvou vzorcích půd s vyššími obsahy rtuti ( $4,80 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $4,95 \text{ mg g}^{-1}$ ) a jednom CRM s nízkým obsahem rtuti ( $0,096 \text{ mg g}^{-1}$ ) byla provedena sekvenční speciální analýza podle Stovera<sup>1</sup>. Z provedených experimentů vyplývá, že u vzorků půd byl obsah rtuti v jednotlivých frakcích následující: vyměnitelná (adsorpční) = karbonátová = sulfidická < organická < oxidická. Obsahy rtuti v jednotlivých frakcích získaných z CRM byly <  $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ . Přestože byla k vyluhování rtuti z kontaminovaných půd použita různá extrakční činidla, největší podíl rtuti zůstal pevně vázán v tuhé matrici: 96,66 % (P1), 91,53 % (P2) a 100 % (CRM).

Z výsledků extrakcí obohacených půd vyplynulo následující rozdělení do jednotlivých frakcí: vyměnitelná (adsorbční) = karbonátová < organická < oxidická. V matrici půd zůstalo 34,87 % (P1) a 34,31 % (P2) rtuti z původního obsahu.

U obohaceného CRM bylo rozdělení rtuti do jednotlivých frakcí následující: vyměnitelná (adsorpční) < karbonátová < organická < oxidická < sulfidická. V matrici CRM zůstalo pevně vázáno 70,25 % rtuti.

I přes vysoké koncentrace rtuti v původních vzorcích půd nedošlo k vyloužení vyšších koncentrací jednotlivých forem rtuti a můžeme předpokládat, že těmito reakčními mechanismy nedochází ke znečišťování životního prostředí. Po obohacení vzorků půd rozpustným dusičnanem rtuťnatým sloučenin, došlo ke změně speciace vznikem nerozpustných sloučenin a i podstatná část „přidané rtuti“ zůstala pevně vázaná v nerozpustných sloučeninách.

## LITERATURA

1. Stover R. C., Sommers L. E., Silveira D. J.: *J. Water Pollut. Control Fed.* 48, 2165 (1976).
2. Florence T. M.: *Talanta* 29, 354 (1982).
3. Koplík R., Čurdová E., Mestek O.: *Chem. Listy* 91, 38 (1997).
4. Tessier A., Cambell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 51, 844 (1979).
5. Calvet R., Bourgeois S., Msaky J. J.: *J. Environ. Anal. Chem.* 39, 31 (1990).
6. Seema Gupta, Indu Mehrotra, Om vir Sing: *Environment. Technol.* 11, 229 (1990).
7. Halko R., Hutta M.: *Chem. Listy* 94, 292 (2000).
8. Padberg S., Burow M., Stoeppler M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 686 (1993).
9. Wilken R. D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 342, 795 (1992).
10. Sakamoto H., Tomiyasu T., Zonehara N.: *Anal. Sci.* 8, 35 (1992).
11. Bombach G., Bombach K., Klemm W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 350, 18 (1994).
12. Ravishankar B. R., Auclair J.-C., Tyagi R. D.: *Water Pollution Res. J. Canada* 29, 457 (1994).
13. Yong R. N., Galvez-Cloutier R., Phadungchewit Y.: *Can. Geotech. J.* 30, 834 (1994).

### V. Štefanidesová and T. Trefilová (*Institute of Materials Chemistry, Technical University, Ostrava*): **The Leachability of Mercury by Sequential Extraction**

From sequential speciation analysis of mercury in contaminated soils and reference materials, using extraction with  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KHF}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{EDTA}$  and  $\text{HNO}_3$  solutions, follows that almost all Hg remained firmly bonded to soil and reference matrices. The analysis was then performed with soil samples enriched in  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $80 \text{ mg g}^{-1}$ ). The Hg distribution in soil samples was: exchangeable (carbonate) Hg < organic Hg < oxidic Hg; ca 34.5 % of the original Hg remained in soil matrix. The Hg distribution in the enriched reference material was: exchangeable (carbonate) Hg < organic Hg < oxidic Hg < sulfidic Hg. 70.25 % of the original Hg remained in the material.