

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

ŠPECIÁCIA ORTUTI V PÓDACH POUŽITÍM SEKVENČNEJ EXTRAKCIE

MÁRIA ZÁVADSKÁ^a, MÁRIA ŽEMBERYOVÁ^b
a INGRID FARKAŠOVSKÁ^b

^aChemický ústav, ^bKatedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 8. VI. 1998

Klíčové slová: ortuť, špeciácia, pôda, sekvenčná extrakcia, AAS

Úvod

Pôda predstavuje heterogénny systém obsahujúci anorganickú a organickú hmotu v koloidnom stave a vo forme drobných častíc, vodu a rôzne plyny, medzi ktorými sa ušľachťuje rovnováha. Pôvod ortuti vo všetkých typoch pôd je závislý najmä na materských horninách. V prípade povrchových pôd výraznou mierou k znečisteniu prispieva atmosférická ortuť najmä v oblastiach so zvýšenou antropogénnou činnosťou, pri poľnohospodárskych pôdach je to použitie komerčných a prírodných hnojív, vápna a fungicídov obsahujúcich ortuť¹.

Znalosť špeciálnych a transformačných reakcií ortuti v pôde je dôležitá pre vysvetlenie jej retencie a pohyblivosti, pre poznanie rovnováhy medzi pevnou fázou a pôdnym roztokom, a tiež pre zistenie jej biopristupnosti pre rastliny.

Rozlíšenie jednotlivých foriem ortuti v pôde je možné pomocou postupu, ktorý sa všeobecne nazýva špeciácia, a umožňuje identifikovať a stanoviť chemické formy alebo oxidačný stupeň prvku. Jednotlivé špecie môžu byť definované funkčne (napr. biopristupné formy), operačne (podľa extrakčných činidiel, prípadne postupov použitých na ich izoláciu) a oxidačným stupňom prvku². Operačne definovaná špeciácia je často založená na použití extrakcie, ktorá môže byť simultánna alebo sekvenčná^{3,5}. Extraktanty používané pri simultánnej extrakcii sú však iba zriedka špecifické, pretože často dochádza ku extrakcii špecii z iných pôdných fáz⁶. Zlepšenie špecifity extrakcie možno dosiahnuť kombináciou jednotlivých extraktantov pri sekvenčnej extrakcii, keďže zvyšok z jednej extrakcie je extrahovaný ďalším extrahovadlom v sekvencii.

Na špeciáciu prvkov v pôdach a sedimentoch bol vypracovaný veľký počet sekvenčných extrakčných postupov, ktoré sa líšia počtom extrakčných krokov, použitými extrakčnými činidlami a postupom extrakcie. K prvým môžeme zaradiť päťkrokovú sekvenčnú extrakciu pôdy, ktorú publikovali McLaren a Craford⁷ a tiež prácu Tessiera a kol.⁸, ktorá umožnila rozlíšiť ťažké kovy viazané v sedimentoch na päť frakcií.

V našej práci sme na rozlíšenie foriem ortuti v pôde použili modifikáciu sekvenčnej extrakcie podľa Campanella⁹, ktorá

bola pôvodne navrhnutá pre špeciáciu toxických kovov v sedimentoch, a autormi Žemberyová a kol.¹⁰ bola aplikovaná na špeciáciu niektorých ťažkých kovov v pôdach. Použitá sekvenčná extrakcia v spojení so stanovením ortuti v pripravených extraktech pomocou AMA-254 umožňuje rozlíšiť päť foriem viazania ortuti v pôde (iónovo-výmennú formu a formu viazanú na uhličitany, formu viazanú na oxidy Mn a Fe, formu viazanú na organickú hmotu, formu viazanú na humínové kyseliny a fulvokyseliny, formu viazanú vo fosforečnanoch a sulfidoch a reziduálny podiel).

Experimentálna časť

Na analýzu boli použité pôdne vzorky typov karbonátová černoziem (calcaro - haplic chernoziem) odobratá z okresu Trnava (TT) z hĺbky 5-15 cm a hnedozem oglejená (stagno-gleyic luvisol) odobratá z okresu Zvolen (ZV) z hĺbky 10-20 cm. Aktívna pôdna reakcia vzorky z okresu Trnava bola pH 5,93 a vzorky z okresu Zvolen bola pH 6,54 (cit.¹¹).

Bol analyzovaný aj referenčný materiál (RM) pôdneho typu hnedá pôda nasýtená (eutric cambisols) S-VM (No. 12-1-07) dodaný ústavom Rádioekológie a využitia jadrovej techniky v Košiciach.

Použitie roztoky a chemikálie (1 mol.l⁻¹ CH₃COONH₄, 25 % (w/v) CH₃COOH, 1 mol.l⁻¹ NH₂OH.HCl, 0,1 mol.l⁻¹ HCl, 0,5 mol.l⁻¹ NaOH, 65 % (w/v) HNO₃, 38 % (w/v) HF, 8 mol.l⁻¹ HNO₃, 1 % K₂Cr₂O₇) boli čistoty p.a. (Lachema Brno).

Kalibračné roztoky o koncentracii 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 µg.ml⁻¹ boli pripravené postupným riedením štandardného roztoku o koncentracii 1000 mg.l⁻¹ (firmy Merck). Na stabilizáciu kalibračných roztokov bol použitý 1 % K₂Cr₂O₇, ktorého výsledná koncentrácia v kalibračných roztokoch bola 0,01 %.

Na stanovenie obsahu ortuti v pripravených extraktech a v reziduálnom zvyšku vzoriek pôd a RM bol použitý jednouúčelový atómový absorpčný spektrometer AMA-254 (firmy Altec). Využitím techniky generovania pár kovovej ortuti s následným zachytením a nabíjateľným na zlatom amalgamátore dosahuje mimoriadne veľkú citlivosť stanovenia (medza detekcie 0,01 ng), pričom výsledky nie sú závislé na matici vzorky. Pri stanovení ortuti vo frakciách A-E sa na niklovú lodičku prístroj a dávkovalo priamo 100 µl roztoku po extrakcii. Náväzka tuhého reziduálneho zvyšku (frakcia F) použitá na stanovenie ortuti bola 30-40 mg. Trepáčka KS 125 firmy IKA Labortechnik a odstredivka firmy Metrimex, typ LH-412 boli použité pri extrakčnej procedúre.

Na extrakciu pôdných vzoriek a RM bola použitá uvedená sekvenčná extrakcia:

1) Frakcia A: (kovy prítomné v iónovo-výmennej forme a viazané na uhličitany). Ku 2 g vzorky v teflónovej nádobe sa pridalo 40 ml 1 mol.l⁻¹ CH₃COONH₄ (pH upravené s CH₃COOH na hodnotu 5). Nádoba sa uzavrela a 6 hodín trepala na mechanickej trepačke pri teplote miestnosti a 500 mot/min. Potom sa vzorka 20 minút odstredovala. Supernatant sa zliat do 50 ml odmernej banky a tuhý zvyšok v teflónovej nádobe sa premyl 2 ml deionizovanej vody. Po opätovnom odstredení

sa supernatant preliat do 50 ml odmernej banky a roztok sa doplnil deionizovanou vodou. Po doplnení sa roztok prefiltraval cez filtračný parier s modrou páskou.

2) Frakcia B: (kovy viazané na oxidy železa a mangánu). K reziduálnemu zvyšku z prvého kroku sa pridalo 20 ml 25 % (w/v) CH_3COOH a 20 ml 1 mol.l⁻¹ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Roztok bol trepaný a odstredený za rovnakých podmienok ako v kroku 1, doplnený na objem 50 ml a ďalej spracovaný rovnakým postupom.

3) Frakcia C: (kovy viazané na organickú hmotu). K reziduálnemu zvyšku z druhého kroku sa pridalo 10 ml 0,1 mol.l⁻¹ HCl . Ďalší postup bol rovnaký ako v kroku 1. Potom bol roztok doplnený na objem 25 ml a prefiltrovaný cez filtračný papier s modrou páskou.

4) Frakcia D: (kovy viazané na humínové kyseliny a fulvokyseliny). K reziduálnemu zvyšku z tretieho kroku sa pridalo 10 ml 0,5 mol.l⁻¹ NaOH a ďalej sa postupovalo za rovnakých podmienok ako v kroku 1. Supernatant bol odparený na pieskovom kúpeli pri teplote 60 °C na objem 1-2 ml a následne rozložený zmesou 4 ml 65 % (w/v) HNO_3 a 2 ml 38 % (w/v) HF za zvýšeného tlaku. PTFE nádoby autoklávov so zahusteným supernatantom a zmesou kyselín boli vložené do sušiarne na 6 hodín pri teplote 160 °C. Po rozklade sa vzorka odparila na pieskovom kúpeli pri teplote 70 °C. Odparok sa rozpustil v 5 ml 10 % HNO_3 a roztok bol doplnený na objem 25 ml.

5) Frakcia E: (kovy viazané vo fosforečnanoch a sulfidoch). K reziduálnemu zvyšku zo štvrtého kroku sa pridalo 10 ml 8 mol.l⁻¹ HNO_3 . Teflóňová nádoba sa uzavrela a roztok sa nechal 3 hodiny digerovať na vodnom kúpeli pri teplote 85 °C. V priebehu každej hodiny digerovania bol jedenkrát pretrepávaný po dobu 10 minút na mechanickej trepačke za rovnakých podmienok ako v kroku 1. Po odstredení bol roztok doplnený na objem 25 ml a prefiltrovaný cez filtračný papier s modrou páskou.

6) Frakcia F: (kovy viazané v štruktúre silikátov a kry štálovej mriežke primárnych minerálov - reziduálny zvyšok). Reziduálny zvyšok z piateho kroku sa nechal vysušiť pri laboratórnej teplote. Po vysušení a zhomogenizovaní v achátovej miske bol reziduálny zvyšok pripravený na meranie.

Výsledky a diskusia

Množstvá ortuti stanovené v jednotlivých frakciách po sekvenčnej extrakcii vzoriek pôd a RM sú uvedené v tabuľke I. Hodnoty uvedené v tabuľke sú výsledky paralelných stanovení a ich priemer. Vo všeobecnosti sa predpokladá, že biopristupnosť kovov v pôdach klesá v závislosti od vzrastajúcej sily extrakčného činidla. Obsah biopristupnej formy ortuti pre rastliny koreluje s obsahom ortuti vo výluhu $\text{CH}_3\text{CO}-\text{ONH}_4$ (cit.¹²), ktorý obsahuje ortuť viazanú v iónovo-výmennej forme a viazanú na uhličitany (frakcia A). Stanovený obsah ortuti v tejto frakcii bol pre vzorky pôd (TT, ZV) a RM S-VM pod hodnotou detekčného limitu pre AMA-254.

Kľúčovými parametrami pri stanovení jednotlivých špecií ortuti, ale tiež aj pri chemickej transformácii sú redox potenciál, pH a koncentrácia chloridových iónov. Podľa rozdelenia pôd na základe aktívnej pôdnej reakcie môžeme pôdu z okresu Trnava (pH 5,93) klasifikovať ako slabo kyslú pôdu a pôdu z okresu Zvolen (pH 6,54) ako neutrálnu. Predpokladá sa, že Hg^{2+} sa viaže na organickú hmotu najmä v kyslých pôdach.

Obsah ortuti stanovený vo frakciách C (kovy viazané na organickú hmotu) bol pre všetky tri slovenské pôdy pod hodnotou detekčného limitu použitého prístroja.

Silná schopnosť pôdy viazať rôzne špecie ortuti sa prejavila vo zvýšenom obsahu ortuti vo frakciách D a E (na ich vyľuhovanie boli použité silné extrakčné činidlá) a vo frakcii F, ktorá predstavuje reziduálny zvyšok.

Stanovený obsah ortuti vo frakcii D poukazuje na veľkú schopnosť Hg^{2+} tvoriť stabilné komplexy s humínovými kyselinami a fulvokyselinami. Najvyššie percentuálne zastúpenie ortuti vo frakcii D je v pôde z okresu TT (29 %), ktorá je charakterizovaná ako karbonátová černoziem. Uvedený typ pôdy obsahuje 3 % humusu¹³, zatiaľ pôda z okresu Zvolen (hnedozem oglejená) obsahuje 2,83 % humusu¹⁴.

Najvyšší stanovený obsah ortuti vo vzorkách TT a ZV a tiež v štandardnom referenčnom materiáli S-VM bol vo frakciách E (49-59 %) (kovy viazané vo fosforečnanoch a sulfidoch), čo potvrdzuje tvrdenie, že ortuť sa vyskytuje v zemskej kóre najmä ako HgS a komplexy sulfidov so Zn a Fe (cit.¹).

Vo frakciách F, ktoré predstavovali pevný reziduálny zvyšok bol priamo v zhomogenizovanej vzorke stanovený obsah ortuti naviazanej v štruktúre silikátov a v kryštálovej mriežke primárnych minerálov. Percentuálny obsah ortuti v týchto frakciách bol 17-32 %, pričom najvyšší obsah (32 %) bol stanovený v reziduálnom zvyšku pôdy z okresu Zvolen.

Keďže neexistuje referenčný materiál pre stanovenie extrahovateľných obsahov ortuti v pôde, správnosť použitej sekvenčnej extrakcie nebolo možné overiť jeho analýzou. Z uvedeného dôvodu bola suma obsahov stanovených vo frakciách A-F porovnaná s certifikovanou hodnotou pre S-VM a s celkovým obsahom ortuti vo vzorkách z okresov Trnava a Zvolen. Celkový obsah ortuti vo vzorkách pôd TT, ZV bol stanovený v práci¹⁵. Certifikovaný obsah ortuti v S-VM a totálny obsah ortuti vo vzorkách TT a ZV bol považovaný za 100 %. Výsledky sú uvedené v tabuľke II.

Výťažnosť použitej sekvenčnej extrakcie pre uvedené tri typy slovenských pôd sa pohybovala od 96 do 98 %.

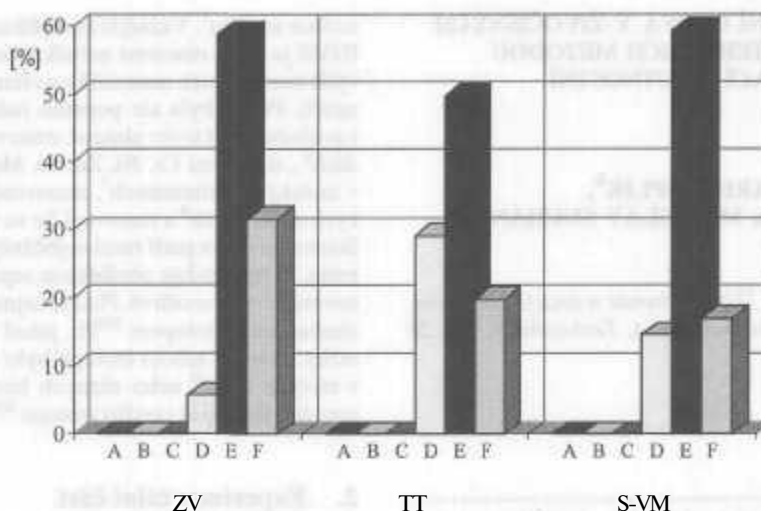
Percentuálne zastúpenie ortuti vo frakciách A-F v porovnaní so 100 % obsahom je graficky znázornené na obrázku 1.

Tabuľka I

Obsah ortuti stanovený v extrakčných činidlách po extrakcii vzoriek pôd a RM

Vzorka	Frakcia					
	A [ng.g ⁻¹]	B [ng.g ⁻¹]	C [ng.g ⁻¹]	D [ng.g ⁻¹]	E [ng.g ⁻¹]	F [ng.g ⁻¹]
TT (1) ^a	<2,5	<2,5	<1,3	22,0	37,5	15,3
TT (2) ^a	<2,5	<2,5	<1,3	19,8	34,1	13,1
priemer	<2,5	<2,5	<1,3	20,9	35,8	14,2
ZV (1) ^a	<2,5	<2,5	<1,3	6,1	62,4	33,8
ZV (2) ^a	<2,5	<2,5	<1,3	6,8	66,6	35,5
priemer	<2,5	<2,5	<1,3	6,5	64,5	34,7
S-VM (1) ^a	<2,5	<2,5	<1,3	25,6	105,0	38,5
S-VM (2) ^a	<2,5	<2,5	<1,3	24,7	97,5	43,3
priemer	<2,5	<2,5	<1,3	25,2	101,3	40,9

^a Paralelné stanovenia



Obr. 1. Percentuálne zastúpenie ortuťi vo frakciách A-F pôdných vzoriek ZV, TT a referenčnom materiáli S-VM

Tabuľka II

Porovnanie sumy obsahov stanovených vo frakciách A-F s certifikovanou hodnotou RM S-VM a celkovým obsahom ortuťi vo vzorkách TT a ZV

Vzorka	Σ [ng.g ⁻¹]	Totálny obsah/Certifikovaná hodnota [ng.g ⁻¹]	Výťažnosť [%]
TT	70,9	72,0 ± 2	98
ZV	105,7	110,0 ± 2	96
S-VM	167,4	171,0 (156,0 ÷ 187,0) ^a	98

^a95 % interval spoľahlivosti

Záver

Na špeciáciu zlúčenín ortuťi v pôdných vzorkách bola použitá päťkroková sekvenčná extrakcia. Na základe výsledkov (frakcia A) možno skonštatovať, že v uvedených troch typoch slovenských pôd ortuť nie je viazaná vo forme biopristupnej pre rastliny. Naj vyšší stanovený obsah ortuťi vo frakcii D (kovy viazané na fulvo a humínové kyseliny) bol v pôde z okresu Trnava, ktorá je charakterizovaná najvyšším obsahom humusu. Percentuálna výťažnosť použitej sekvenčnej extrakcie prepočítaná na celkový obsah ortuťi vo vzorkách pôd a RM bola 96-98 %.

LITERATÚRA

- Steinnes E., v knihe: *Heavy Metals in Soils* (Alloway B. J., ed). Blackie and Son, Glasgow 1990.
- Ure A. M., v knihe: *Heavy Metals in Soils* (Alloway B. J., ed). Blackie and Son, Glasgow 1990.
- Davidson Ch. M., Thomas R. P., Mc Vey S. E., Perala R., Littlejohn D., Ure A. M.: *Anal. Chim. Acta* 291, 277 (1994).
- Li X. D., Coles B. J., Ramsey M. H., Thornton L.: *Chem. Geol.* 124, 109 (1995).
- Hall G. E. M., Gauthier G., Pelchat J. C., Pelchat

- P., Vaive J. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 787 (1996).
- Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., v knihe: *Quality Assurance for Environmental Analysis* (Quevauviller Ph., Maier E. A., Griepink B., ed). Elsevier, Amsterdam 1995.
- McLaren R. G., Crawford D. V.: *J. Soil Sci.* 24, 172 (1973).
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 57, 844 (1979).
- Campanella L., D'Orazio D., Petronio B. M., Pietrantonio E.: *Anal. Chim. Acta* 309, 387 (1995).
- Žemberyová M., Zwaik A. H., Farkašová I.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 229, 67 (1998).
- Fröhlichová S.: *Diplomová práca*. Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava 1990.
- Lindberg S. E., Jackson D. R., Huckabee J. W., Janzen S. A., Levin M. J., Lund J. R.: *J. Environ. Qual.* 8, 572 (1979).
- Jakúbková L.: *Diplomová práca*. Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava 1996.
- Habánková M.: *Diplomová práca*. Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava 1995.
- Moskálková M., Žemberyová M.: *Chem. Papers* 51, 273 (1997).

M. Závadská^a, M. Žemberyová^b, and I. Farkašová^b
 (^aInstitute of Chemistry, ^bDepartment of Analytical Chemistry,
 Faculty of Science, Comenius University, Bratislava, Slovak
 Republic): **Speciation of Mercury in Soil Samples Using
 Sequential Extraction**

Five-step sequential extraction was applied to speciation of mercury compounds in soil samples. The content of mercury in soil extracts (with 1 mol.l⁻¹ CH₃COONH₄, 1 mol.l⁻¹ NH₂OH.HCl in 25 % CH₃COOH, 0.1 mol.l⁻¹ HCl 0.5 mol.l⁻¹ NaOH, 8 mol.l⁻¹ HNO₃) and in dry residue was determined by single-purpose atomic absorption spectrometry AMA-254. The sum of the contents in soil extracts and in the residue was compared with the certified value of the reference soil material S-VM (eutric cambisols) and the total content of mercury in studied soil samples TT (calcareo-haplic chernozem) and in ZV (stagnogleyic luvisol). The recovery of sequential extraction for mercury in soil samples was 96-98 %.