

## Obsah

<b>1</b>	<b>Základní údaje o rtuti .....</b>	<b>3</b>
1.1	Zdroje rtuti.....	3
1.2	Použití rtuti.....	5
1.3	Toxicita rtuti.....	6
<b>2</b>	<b>Analytické metody stanovení rtuti.....</b>	<b>8</b>
2.1	Atomová absorpční spektrometrie .....	8
2.2	Metoda studených par .....	8
2.3	Atomová fluorescenční spektrometrie .....	9
2.4	Optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	9
2.5	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	10
2.6	Rentgenová fluorescenční spektrometrie .....	10
2.7	Elektrochemické metody.....	10
2.8	Neutronová aktivační analýza .....	11
2.9	Stanovení specií rtuti.....	11
2.10	Normativní předpisy pro stanovení rtuti .....	13
2.11	Praktické aplikace .....	14
<b>3</b>	<b>Experimentální část.....</b>	<b>18</b>
3.1	Přístrojová technika.....	18
3.1.1	AMA 254.....	18
3.2	Chemikálie .....	21
3.3	Vzorky.....	21
3.4	Postup termooxidačního stanovení.....	22
<b>4</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>Seznam literatury .....</b>	<b>26</b>

## Úvod

Potravinové doplňky jsou farmaceutické preparáty, které obsahují tzv. biostimulátory (vitamíny, minerální a různé fyziologicky významné organické látky), buď jednotlivě nebo v kombinaci. Většina přípravků je určena pro vnitřní užití a jsou nabízeny v lékových formách (tablety, potahové tablety, dražé, kapsle a různé šumivé varianty). Některé multivitaminové přípravky, které spadají do kategorie léčivých přípravků, musí být registrovány. Požadavky, kladené na registrační dokumentaci, jsou vypracovány v pokynech platných pro registraci léčivých přípravků. Tyto pokyny jsou dané Státním úřadem pro kontrolu léčiv. Multivitaminové přípravky jsou směsi vitamínů. Existuje třináct typů vitamínů. Vitamíny jsou obvykle definovány jako nízkomolekulární organické sloučeniny různých vlastností, které jsou v nepatrném množství nezbytné pro řadu důležitých biochemických a fyziologických funkcí lidského organismu. Protože lidský organismus si sám nedokáže vitamíny vytvořit, musí je získat potravou. Vitamíny se rozdělují podle rozpustnosti ve vodě a v tucích (vitamíny D, E, K, A). Nedostatek vitamínů může způsobovat poruchy různého druhu, a to i velmi závažné. A však stejně nebezpečné je i předávkování, zvláště u vitamínů rozpustných v tucích. Dnes již existuje mnoho potravinových doplňků, které nám umožňují vitamíny do těla dostat v potřebném množství. Zvýšený příjem vitamínů je důležitý především v těhotenství, protože vitamíny a minerály příznivě působí na správný vývoj plodu. Vyšší potřeba užívání se také projevuje po nemoci, při větší psychické nebo fyzické zátěži, při oslabeném imunitním systému nebo u dětí a starších lidí. Potravinové doplňky by ale neměly být náhražkou klasické stravy, protože v potravinách jsou kromě vitamínů také další živiny nezbytné pro lidské tělo. Užívání multivitaminových přípravků jako doplňků stravy je velmi rozšířené, a proto je důležitá kontrola složení.

# 1 Základní údaje o rtuti

Rtuť byla známa již starým Řekům a Římanům. Římané ji těžili z rumělkových dolů u Almadénu ve Španělsku, které jsou dodnes v provozu. Alchymisté se zabývali rtuťí se zvláštní oblibou a považovali ji za součást všech kovů. Domnívali se, že přeměnu jednoho kovu v druhý (transmutaci) je možno docílit změnou obsahu rtuti v tomto kovu. Znáмым synonymem pro rtuť je živé stříbro (hydrargyrum, liquid silver). Již v 6. st. př. n. l. se rtuť používala k získávání zlata z jeho rud. Jejím použití k léčebným účelům bránily obavy z její jedovatosti.<sup>1,2</sup>

## 1.1 Zdroje rtuti

Rtuť se řadí mezi stopové prvky v zemské kůře. Z geochemického hlediska patří k chalkofilním prvkům. Většina rtuti je rozptýlena v horninách, vodách a v ovzduší. Elementární forma rtuti je velmi vzácná. V půdě se rtuť vyskytuje v elementární formě, ve formě anorganických sloučenin  $\text{Hg}^{2+}$  a ve formě methylrtuti  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , která vzniká činností bakterií. Mikroorganismy, kvasinky a některé houby mohou redukovat rtuťnaté sloučeniny na elementární rtuť. Podle hodnoty pH se rtuť váže na humus (nízké pH) nebo na jílové minerály a oxidy Mn a Fe. Vítr, atmosférické srážky, průmyslové využití rtuti, spalování fosilních paliv a odpadů jsou hlavními zdroji v půdách životního prostředí. Množství rtuti v nekontaminovaných půdách se v ČR pohybuje kolem  $0,02 - 0,2 \text{ g.t}^{-1}$ . V okolí velkých zdrojů bylo nalezeno až  $22 \text{ g.t}^{-1}$ . Rtuť se vyskytuje přirozeně v minerálech. Pro získání Hg je nejvýznamnějším nerostem rumělka  $\text{HgS}$  (obr.1), tiemannit  $\text{HgSe}$ , coloradoit  $\text{HgTe}$ , kalomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , coccinit  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ .<sup>3</sup> Velkým nalezištěm rumělky jsou Idria v Jugoslávii, Monte Almiata v Toskánsku, dále některá místa v Kalifornii, Mexiku, Texasu, Kretonu.<sup>1</sup>



Obr.1:  $\text{HgS}$ , rumělka

V periodické tabulce je umístěna ve skupině II.B, v šesté periodě, má atomové číslo 80 a relativní atomovou hmotnost 200,59. Patří mezi přechodné prvky (těžké kovy), které mají valenční elektrony v d-sféře. Její elektronová konfigurace je  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ .<sup>1</sup> Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství  $\text{Hg}^{+1}$  a  $\text{Hg}^{+2}$ , přičemž vlastnosti sloučenin rtuťných se podobají sloučeninám stříbrným, zatímco rtuťnaté soli připomínají spíše sloučeniny měďnaté.<sup>1</sup> Rtuť je stříbrolesklý, za laboratorní teploty kapalný kov.<sup>1</sup> Rtuť je nehořlavá a bez zápachu. V tuhém stavu je měkká a tažná. Při zahřívání se rtuť značně roztahuje. V rozmezí 0 a 100 °C je její roztažnost velmi přibližně úměrná roztažnosti plynů.<sup>2</sup> Má velmi nízký bod varu a vlivem toho je těkavá již při běžné teplotě. Její páry jsou vysoce toxické. Patří mezi diamagnetické kovy. Její fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce I.<sup>3</sup>

Čistá rtuť se na vlhkém vzduchu rychle oxiduje a při zahřátí na bod varu se pomalu mění její forma na  $\text{HgO}$ . Je nerozpustná ve zředěné kyselině sírové a koncentrované kyselině chlorovodíkové. V horké koncentrované kyselině sírové a kyselině dusičné je rozpustná. Velmi reaktivně se slučuje s chlorem a sírou naopak s fosforem nereaguje.<sup>3</sup>

Z anorganických rozpustných forem rtuti se vyskytuje  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $[\text{HgOH}]^+$ ,  $[\text{Hg}(\text{OH})_2]^0$  a chlorokomplexy  $[\text{HgCl}]^+$  až  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ . Mezi organické rozpustné formy výskytu patří alkylmerkury-sloučeniny typu  $\text{RHgX}$ , resp. málo rozpustné  $\text{R}_2\text{Hg}$  (X= halogen).<sup>4,5</sup>

Dimethylrtuť je velmi těkavá a její páry se mohou uvolňovat do atmosféry. Přítomnost  $\text{Hg}_2^{2+}$  je se zřetelem k chemické a biochemické disproportionaci na  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$  ve vodě omezená. Nejenom  $\text{Hg}^{2+}$ , ale i kationt  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  mohou vytvářet různé anorganické i organické komplexy. Jde především o komplexy vázané prostřednictvím síry.<sup>5</sup> K procesu přeměny anorganických forem rtuti na organické a naopak dochází biochemickou cestou. Organické sloučeniny rtuti mají mimořádně velkou schopnost se akumulovat v organismech, čímž se přenáší dále do potravního řetězce.

Rtuť tvoří s některými kovy slitiny (amalgamy), nejčastěji se sodíkem, draslíkem, stříbrem, zlatem, zinkem, kadmíem, cínem a olovem. Mnohé z amalgamů jsou již za normální teploty kapalné nebo měkké, a proto se často využívají pro praktické účely, například ve stomatologii na výplně do zubů.<sup>1,2</sup>

Tabulka I. Fyzikální vlastnosti Hg

Vlastnosti	Hodnota	Jednotky
Hustota	13,55	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Teplota tání	-38,9	$^{\circ}\text{C}$
Teplota varu	356,7	$^{\circ}\text{C}$
Měrné teplo	139,4	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Tepelná vodivost	8,2	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Měrné skupenské teplo tání	11,8	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
Měrné skupenské teplo varu	292	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
Stlačitelnost při (0,1Mpa)	0,39	Pa
Viskozita	$1,55\cdot 10^3$	$\text{m}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
Měrný elektrický proud	$94,1 \cdot 10^{-8}$	ohm.m
Magnetická susceptibilita	$-2,14 \cdot 10^{-9}$	$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
Standardní elektrický potenciál	+0,8	V
Účinný průřez pro neutrony	15,5	$\text{cm}^{-1}$

V databázi IUPAC je rtuť označena číslem (CAS – No) 7439-97-6. Je zařazena do skupiny T, N s R-větou (R23, R33, R50-53), S- věta S(1/2-)7-45-60-61, T – toxický, N – nebezpečný pro životní prostředí. <sup>6</sup>

## 1.2 Použití rtuti

Průmyslově je rtuť nejčastěji využívána v elektrolytické produkci chlóru a žravé sody, ve výrobě elektrických zařízení, teploměrů a jiných přístrojů, v nátěrech a pigmentech, v dentálních amalgámech (obr. 2) a při čištění zlata. Některé soli rtuti (např. síran rtuťnatý) jsou pro své katalytické účinky využívány při reakcích sloučenin uhlíku, slouží k urychlování oxidace organických látek koncentrovanou kyselinou sírovou při stanovení dusíku dle Kjeldahla. <sup>1,4</sup>

Rtuť slouží k přípravě třaskavé rtuti pro muniční výrobu. Použití ve farmaceutických výrobcích a biocidech v posledních letech podstatně pokleslo, avšak stále je aktuální příležitostné užití jako lokální antiseptikum a lidový léčitelství prostředek.<sup>7</sup>

V podobě masti je lékem proti kožním onemocněním (šedá mast).



Obr.2: Ukázka amalgámu

### **1.3 Toxicita rtuti**

Toxicita jednotlivých sloučenin rtuti je závislá především na jejich rozpustnosti ve vodě. Z tohoto pohledu jsou nejvíce rizikové sloučeniny dvojmocné rtuti  $Hg^{2+}$ , které reagují s sulfohydroxylovými skupinami ( $SH^-$ ). Rtuť reaguje v organismu i s dalšími důležitými skupinami, např. karboxyly, amidy, aminy. Naopak toxicita samotné elementární rtuti je prakticky nulová, protože jen obtížně vniká do organických tkání. Mnohem škodlivější jsou její páry, které se však do ovzduší dostávají velmi pomalu (bod varu rtuti je  $357\text{ }^{\circ}C$ ). Páry rtuti jsou těžší než vzduch, a proto se mohou hromadit ve špatně odvětrávaných, níže položených oblastech. Zvláště nebezpečné jsou organokovové sloučeniny rtuti, které se mohou snadno dostat do živých tkání, a to například i pouhým stykem s pokožkou. Tyto sloučeniny se dostávají do životního prostředí např. rozkladem různých organických sloučenin s obsahem rtuti nebo i metabolickými pochody mikroorganismů při styku se rtuť. Nejčastěji uváděným příkladem je dimethylrtuť (kapalná látka).<sup>8</sup>

Z potravin jsou rizikovým faktorem z hlediska obsahu rtuti především vnitřnosti (játra, ledviny) nebo ryby, které byly kontaminovány rtuť při svém růstu. Rizikové mohou být i zemědělské plodiny, pěstované na půdě zamořené rtuťnatými sloučeninami, ať již z průmyslových zdrojů nebo nevhodně použitými přípravky k hubení zemědělských škůdců.

Rtuť patří mezi prvky, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní. Je kumulativním jedem, z organismu se vylučuje jen velmi

pozvolna. Koncentruje se především v ledvinách a v menší míře i v játrech a slezině. V ledvinách může setrvat až desítky let. Právě ty jsou při chronické otravě rtutí nejvíce ohroženy. Otrava se projeví po krátké době pálením v ústech, obtížným polykáním, sliněním, bolestmi na prsou a v břiše. Dostavují se krvavé průjmy. Zhruba druhého dne po intoxikaci jsou znatelně zduřeny slinné žlázy a začíná zánět ústní sliznice. Kolem zubních krčků se vytváří šedý lem a zuby se začínají uvolňovat, případně i vypadávají. Za dva až tři dny se projeví typické příznaky otravy rtutí, spojené s poruchou funkce ledvin. Vylučování moči je omezeno, objeví se otoky. Poté pokračuje zánět břišní sliznice a současně se projevují poškozená játra. <sup>8,9</sup>

Při jednorázové vysoké dávce rtuti se dostavují bolesti břicha, průjmy a zvracení. Rtuť může mít také vliv na plodnost. Organické sloučeniny rtuti způsobují poškození mozku a nervové soustavy. Nejohroženější skupinou jsou kojenci a nenarozené děti.

Mezi jedovaté sloučeniny rtuti se řadí mimo jiné arseničnan rtuťnatý, dusičnan rtuťnatý, dusičnan rtuťný, fluoroocetan nebo fulminan rtuťnatý. Hodnoty LD<sub>50</sub> pro některé chemické sloučeniny testovaných na potkanech jsou HgCl<sub>2</sub> 37 mg.kg<sup>-1</sup>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 210mg.kg<sup>-1</sup>, HgSO<sub>4</sub> 57 mg.kg<sup>-1</sup>, HgO 18 mg.kg<sup>-1</sup>, Hg(CN)<sub>2</sub> 25 mg.kg<sup>-1</sup>, Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 297 mg.kg<sup>-1</sup>. <sup>10</sup>

Pokud zůstane pacient po otravě při vědomí, je třeba ihned navodit zvracení. Doporučuje se podat mléko nebo vaječné bílky, které mohou vázat Hg<sup>2+</sup> na bílkoviny obsahující SH skupiny. Dále se provádí výplach k odstranění toxických látek ze žaludku. Ke zpomalení a zabránění další absorpce toxických látek ze střev se aplikuje suspenze adsorpčního uhlí spolu se salinickými projímadly (k urychlení průchodu střevy). Antidotem je dimerkaprol a pinicilamin. <sup>11</sup>

Methylrtuť obsažená v těle ryb způsobuje u člověka nemoc „minanata“. <sup>10</sup> Při otravě metylrtutí je hlavní postiženou strukturou nervový systém, kde dochází k degenerativním změnám periferních nervů, zadních kořenů míšních, mozečku. To se projevuje poruchou sluchu, vidění a paralýzou. <sup>11</sup>

## 2 Analytické metody stanovení rtuti

### 2.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je jednoznačně nejrozšířenější metodou anorganické prvkové analýzy. Patří mezi běžné laboratorní metody, její uplatnění a dostupnost je velká. Umožňuje stanovení až 68 prvků v koncentraci od desetiny  $\text{g.l}^{-1}$  až po koncentrace nižší jak  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Jednotlivé druhy AAS se liší typem atomizátoru a způsobem vnášení analytu do atomizátoru.<sup>12, 13, 14</sup>

AAS s atomizací v plameni je nejstarším druhem atomizace. Je založena na specifické absorpci monochromatického záření volnými atomy v základním energetickém stavu. Detekuje se rozdíl mezi původní a absorpcí sníženou intenzitou záření. Kapalný vzorek je nasáván přes zamlžovač a zamlžovací komoru do plamene, kde dochází k vypaření aerosolu vzorku. Aerosol vzorku je atomizován v plameni při teplotách 1200 - 2800 °C. Fyzikální princip atomové absorpční spektrometrie s elektrochemickou atomizací (ETA-AAS) je stejný jako AAS v plameni, rozdíl je v atomizačním prostředí. Plamen je nahrazen atomizátorem, což je (elektricky vyhřívaná píčka s přesnou kontrolou teploty a času, v níž je umístěn trubkový atomizér z různého materiálu – grafit, skelný uhlík, modifikované karbidy kovů (Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta), čistých kovů (W, Ta, Mo, Nb). Metoda dosahuje velmi nízkých mezí detekcí.<sup>11, 13</sup>

### 2.2 Metoda studených par

Stanovení rtuti metodou studených par (CA-AAS) využívá toho, že rtuť má při laboratorní teplotě dostatečnou tenzi par, tudíž bylo možné při této teplotě přímo měřit úbytek záření odpovídající koncentraci volných atomů rtuti. Dvojmocná rtuť v iontové formě je v kapalně fázi redukována na elementární rtuť chloridem cínatým nebo borohydridem. Páry vyredukováné elementární rtuti se vytěsň proudem inertního plynu a vysuší vrstvou  $\text{CaCl}_2$  nebo  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , poté se převedou do měrné kyvety o délce 10 - 20 cm. Zde se zaznamenává průběh absorpance po dosažení rovnovážného stavu na čáře 253,65 nm jako asymetrický pík. Mez detekce stanovitelnosti je lepší než  $1 \text{ng Hg}$  v objemu 10 ml vodného vzorku. Dlouhý čas prodlevy atomů rtuti v trubici zvyšuje citlivost stanovení ve srovnání s normální plamenovou atomovou absorpční spektrometrií asi o dva



řády. Chlorid cínatý redukuje pouze anorganicky vázanou rtuť. Pokud má být stanovena rtuť celková, je třeba rozložit nebo stanovit celkovou rtuť po redukci vzorku hybridem boritosodným. Hlavním problémem stanovení rtuti není vlastní analýza, ale úprava vzorku před stanovením. Aby redukce rtuti byla úplná, musí být rtuť ve vzorku přítomna v iontové formě, čehož lze dosáhnout mineralizací. Ta je v případě rtuti velmi komplikovaná a přináší velké chyby zaviněné ztrátami rtuti. Dalším problémem může být znečištění použitých chemikálií nebo sorpce rtuti v měřící aparatuře.<sup>13, 15</sup>

### **2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie**

Atomová fluorescenční spektrometrie používá záření, produkované čárovým nebo kontinuálním zdrojem, k excitaci elektronů do vyšších energetických stavů, a následně se měří fluorescenční záření vznikající při přechodu elektronů do nižšího energetického stavu. Metoda dosahuje nízkých detekčních mezí (od 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>) a vysoké selektivity. Nevýhodou je zhášení fluorescence a samoabsorpce záření při vysokých koncentracích rtuti.<sup>13, 16</sup>

### **2.4 Optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem**

Optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) se v praxi používá převážně pro roztokovou analýzu. K buzení vzorku je zde využíváno indukčně vázané plazma, které vzniká ionizací vysokofrekvenčním jiskrovým výbojem. Analyzovaný vzorek je peristaltickým čerpadlem nasáván do zmlžovače, který jej rozpráší a vzniklý aerosol je unášen nosným plynem do indukčně vázaného plazmatu. Výhodou ICP-OES jsou vynikající analytické vlastnosti, což způsobilo značné rozšíření této metody. Metoda má velice nízkou detekční mez pro značný počet prvků. Je velice dobře reprodukovatelná. Pomocí ní je možno stanovit i nekovové prvky (S, P, N, Cl, I, Br). Nevýhodou ICP-OES je značná spotřeba argonu, takže analýza je ekonomická pouze pro větší série vzorků. Typickou oblastí je analýza odpadů, půdy a dalších složek životního prostředí, kde se většinou jedná o multielementární analýzu vzorků s velkou variabilitou matic.<sup>13, 17</sup>

## **2.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem**

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS) je analytická spektrální technika, kombinující indukčně vázané plazma jako zdroj kladně nabitých částic (např.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^+$ ) a hmotnostní spektrometrii, která tyto částice detekuje. V iontovém zdroji dojde k atomizaci a následné ionizaci vzorku. Vzniklé ionty jsou separovány na základě svých efektivních hmotností a následně detekovány detektorem. Získáme tak hmotnostní spektrum, ve kterém dané efektivní hmotnosti odpovídá příslušný izotop prvku. Výhodou ICP MS jsou nízké detekční meze, dobrá rozlišovací schopnost stanovení, široký lineární rozsah koncentrací a nízká selektivita.<sup>16, 18</sup>

## **2.6 Rentgenová fluorescenční spektrometrie**

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je nedestruktivní metoda, založená na detekci sekundární emise rentgenového záření, které je vyvoláno působením primárního rentgenového záření na analyzovaný vzorek. Tyto atomy rychle zaplňují mezery po uvolněných elektronech elektrony z vyšších hladin; energetickým hladinám odpovídá charakteristické rentgenové záření. Sekundární záření je charakteristické pro každý prvek. Výhodou této metody je možnost analýzy všech skupenství, zejména rychlá analýza pevných vzorků. Rozsah analyzovaných koncentrací je od jednotek  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  do 100 %. Přesnost analýzy je závislá na úpravě vzorku.<sup>13, 19</sup>

## **2.7 Elektrochemické metody**

Elektrochemické metody jsou založeny na měření elektrických veličin (proudu procházejícího článkem, napětí na elektrodách, vodivosti roztoku, kapacity). Používají se ke stanovení téměř všech kovů, řady anorganických sloučenin obsahujících kyslík, anionů reagujících se rtuťnatými kationy a řady organických látek podléhajících oxidačně – redukčním reakcím. Elektrochemické metody se zejména využívají pro biochemické analýzy, dále pak pro stanovení prvků v oblasti organické, farmaceutické a potravinářské analýzy.<sup>20, 21</sup>

## **2.8 Neutronová aktivační analýza**

Neutronová aktivační analýza (NAA) je založena na jaderné aktivaci prvků přítomných ve vzorku bombardováním proudem neutronů. Po aktivaci je následně detekováno a identifikováno záření emitované ze vzorku. Hmotnost stanovovaného prvku ve vzorku je přímo úměrná naměřené aktivitě. Mohutné toky tepelných neutronů pro aktivaci poskytuje jaderný reaktor. Vlastní analýza je velice časově náročná.<sup>13, 22</sup>

## **2.9 Stanovení specií rtuti**

Speciační analýza se začala rozvíjet od 80. let 20. století a její význam spočívá ve stanovení a kvantifikaci jednotlivých chemických forem prvku – specií. Každá specie je nositelem informace svých vlastností, z nichž nejdůležitější je toxicita, mobilita v životním prostředí, biodostupnost a schopnost akumulace v živých organismech.<sup>23, 24</sup>

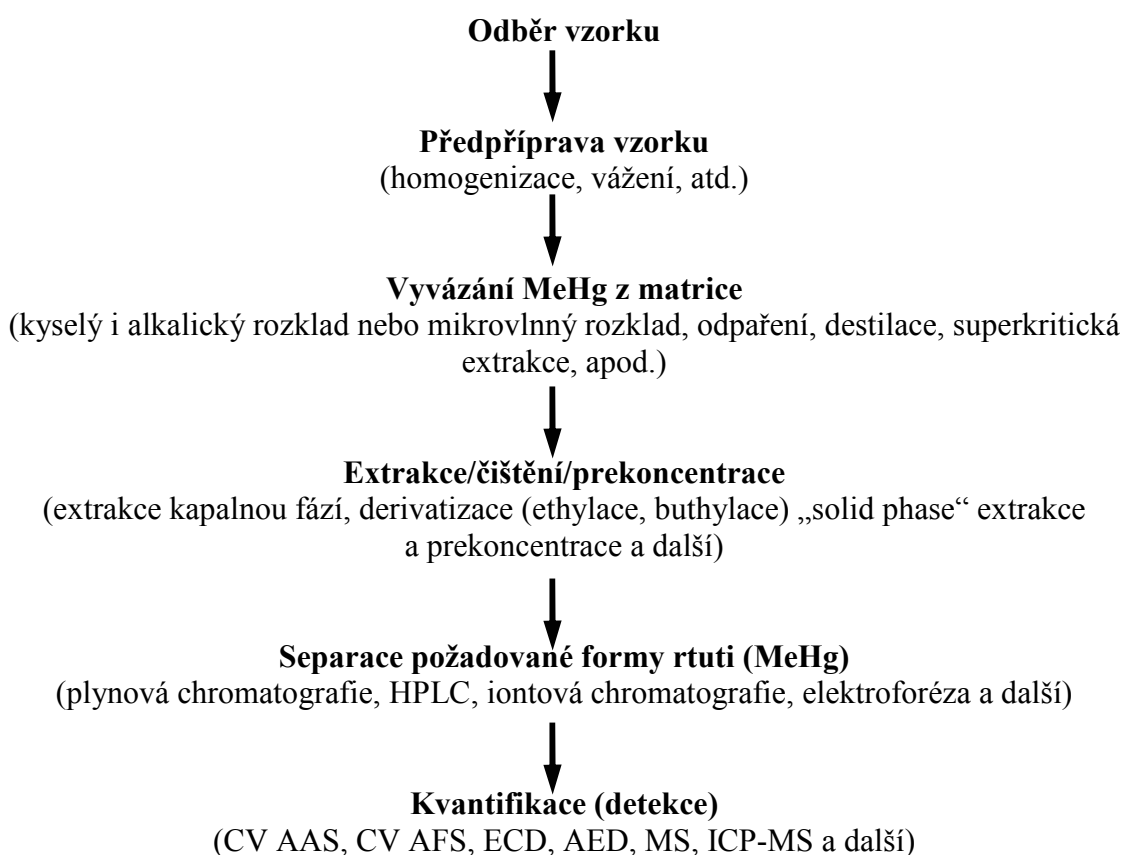
Speciační analýza ve srovnání se stanovením celkových obsahů kovů s sebou nese zvýšené nároky jak na přípravu vzorku, tak i na samotnou analýzu, včetně nároků na sestavu analytické instrumentace. Speciační analýza obsahuje několik kroků, které jsou schematicky popsány na obr. 3.

Charakteristickým prvkem speciačních analýz je spojení separační techniky a selektivní nebo neselektivní detekce v tzv. tandemové techniky. Nejdůležitějšími kroky speciační analýzy daného prvku jsou separace jejich jednotlivých forem a jejich selektivní nebo neselektivní detekce. Podle jednotlivých typů separace lze speciační analýzy rtuti rozdělit na několik základních kategorií. Separace pomocí plynové chromatografie, a to jak s náplňovými kolonami, tak kapilárními. Separace pomocí metod kapalinové chromatografie, jako jsou tenkovrstvá chromatografie, vysokoúčinná kapalinová chromatografie, iontová chromatografie a gelová filtrační chromatografie. Je využívána i separace pomocí elektromigračních metod, jako je elektroforéza, a řada dalších separačních technik, jako je filtrace, selektivní redukce, amalgamace a další. Kombinací těchto separačních technik spojených s různými metodami předseparace a čištění vzorku, a metodami selektivní a neselektivní detekce jednotlivých forem rtuti bylo popsáno již více jak sto různých metodik stanovení methylrtuti a dalších forem rtuti, které se liší detekčními limity, průchodností vzorků, náročností přípravy, cenou instrumentace a řadou dalších parametrů.<sup>24</sup>

Mezi nejčastěji používané patří metody založené na spojení plynové chromatografie

s detekcí elektronového záchytu, s hmotnostně spektrometrickou detekcí, s atomovou fluorescenční spektrometrií a hmotnostní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou GC-ICP-MS, atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem GC-MIP/AES.

Další rozšířenou kategorií speciálních analýz rtuti jsou metody založené na kapalinové chromatografii. Výhodou těchto metod, oproti metodám založeným na GC, je jednodušší příprava, nevyžadující tepelně stabilní těkavou formu methylrtuti k analýze. V dnešní době je nejběžnější spojení HPLC-ICP-MS, HPLC-AFS, HPLC – MS. Výše zmíněné metody představují jen část používaných technik.<sup>24</sup>



Obr. 3. Základní kroky speciální analýzy

## **2.10 Normativní předpisy pro stanovení rtuti**

Existuje řada norem, které určují postupy stanovení rtuti v různých typech vzorků, např. v pitné, povrchové, podzemní a dešťové vodě.

Norma ČSN EN 12338 - metody po zkoncentrování amalgamací popisuje postupy stanovení rtuti, ve kterých se jako redukční činidlo používá buď chlorid cínatý, nebo tetrahydridoboritan sodný. Celkový obsah rtuti ve vodě se stanovuje po mineralizaci vzorku. Mají-li být stanoveny jen rozpustné sloučeniny rtuti, předchází mineralizaci filtrace membránovým filtrem 0,45  $\mu\text{m}$ . Jednomocná nebo dvojmocná rtuť se redukuje v kyselém prostředí na elementární formu redukčním činidlem chloridem cínatým nebo tetrahydroboritanem sodným. Elementární rtuť je pak z roztoku vytěsněna proudem inertního plynu a převedena přes velký povrch ušlechtilého kovu, např. jemnou zlatou nebo platinovou síťku, na níž je rtuť adsorbována. Rtuť je následně rychlým ohřátím adsorbentu a proudem nosného plynu převedena do vhodné kyvety. Absorbance se měří při vlnové délce 253,7 nm na atomovém absorpčním spektrometru. Koncentrace se vypočítají z kalibrační křivky. K úplnému rozložení všech sloučenin rtuti je třeba mineralizace. Tento postup lze vynechat pouze tehdy, je-li zaručeno, že koncentraci rtuti je možno stanovit bez této předběžné úpravy.<sup>25</sup>

ČSN EN 17852 Stanovení rtuti atomovou fluorescenční spektrometrií je doporučeno pro stanovení rtuti v průmyslových nebo městských odpadních vodách, po dodatečném rozkladu provedeném za náležitých podmínek. Lineární rozsah stanovení je přibližně 1 ng/l až 100  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . V praxi se pracovní rozsah často pohybuje od 10  $\text{ng.l}^{-1}$  do 10  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Vzorky s obsahem rtuti, který je vyšší než pracovní rozsah stanovení, je možno analyzovat po náležitém zředění vzorku. Mez detekce metody závisí na zvolených pracovních podmínkách a na rozsahu kalibrace. S vysoce čistými činidly lze dosáhnout meze detekce metody menší než 1  $\text{ng.l}^{-1}$ . Variační koeficient bývá obvykle menší než 5 % u koncentrací větších než dvacetinásobek meze detekce metody. Alikvotní podíl vzorku je rozložen za přítomnosti chemicky generovaného bromu a chloridu bromného, které rozkládají všechny běžně se vyskytující formy organicky vázané rtuti za vzniku rtuťnatých iontů. Bezprostředně před analýzou se přebytek bromu odstraní kyselinou askorbovou. Redukcí chloridem cínatým vznikají v rozloženém vzorku páry elementární rtuti a jsou

proudem nosného plynu argonu vytěšňovány z roztoku. Z proudu plynu se nepřetržitě odstraňuje vlhkost a páry rtuti jsou detekovány atomovou fluorescenční spektrometrií. Postup je obvykle automatizován pomocí podavače vzorků a ovládacího softwaru.<sup>26</sup>

ČSN 75 7440 – Stanovení celkové rtuti termickým rozkladem, amalgamací a atomovou absorpční spektrometrií. K uvolnění rtuti ze vzorku dochází řízeným ohřevem ve spalovací trubici přístroje. Nejprve se vzorek vysuší a potom proběhne termický rozklad v proudu kyslíku při teplotě od 850 °C do 900 °C. Produkty rozkladu jsou proudem kyslíku unášeny do druhé části spalovací trubice vyplněné katalyzátorem, jehož teplota je udržována na 750 °C. Zde dochází k dokončení oxidace, zachycení halogenů, oxidů dusíku a oxidů síry. Rozkladné produkty jsou dále vedeny do amalgamátoru, který je temperován na 120 °C, stejně jako měřicí kyvety. V amalgamátoru se selektivně zachytí páry rtuti, které jsou potom krátkodobým intenzivním ohřevem vytěšněny do dvou měřicích kyvet (dva měřicí rozsahy). Absorbance (zpravidla plocha píku) se měří při 253,7 nm jako funkce koncentrace rtuti.<sup>27</sup>

ČSN EN 13211 Metoda stanovuje v odpadních plynech a v odpadních plynech spaloven odpadů celkovou hmotnostní koncentrace rtuti v rozsahu 0,001 mg.m<sup>-3</sup> až 0,5 mg.m<sup>-3</sup>. Z proudu odpadního plynu proudícího potrubím je řízeným způsobem odebrán v určitém časovém intervalu reprezentativní vzorek plynu známého objemu. Pevné částice unášené proudícím plynem se zachycují na filtru. Vzorek plynu za tímto filtrem prochází sérií absorberů, které obsahují vhodný absorpční roztok pro záchyt plynných sloučenin rtuti. Filtr a absorpční roztoky jsou po ukončeném vzorkování předány do laboratoře k analýze. Prach zachycený na filtru je mineralizován a veškerá rtuť obsažená v pevných částicích je převedena do roztoku, který je následně analyzován. Absorpční roztoky z absorberu jsou upraveny pro analýzu a analyzovány. Z údajů naměřených v průběhu vzorkování a z výsledků analýz je vypočtena celková hmotnostní koncentrace rtuti (mg.m<sup>3</sup>) ve spalinách.<sup>28</sup>

## **2.11 Praktické aplikace**

Cybulski a Chalabis - Mazurek provedli stanovení rtuti v játrech a ledvinách polárních lišek z kožešinové liščí farmy. Zvířata byla rozdělena do tří skupin podle věku a reprodukčních vlastností. Tkáňové vzorky získané usmrcením zvířat, byly umístěny do polyethylenového sáčku a zmrazeny při - 20 °C až do doby analýzy. Zároveň byly vzorky

prozkoumány bakteriologicky. Po rozmražení byly vzorky ledvin a jater homogenizovány. Následovalo sušení při 105 °C do konstantní hmotnosti. Tkáň byla mineralizována s následným přidavkem kyselé oxidační směsi. Ta byla přidána ve dvou krocích při zúzném tlaku. Po mineralizaci byl vzorek rozpuštěn v 25 ml redestilované vody. Poté byla rtuť ve vzorcích jater a ledvin analyzována metodou studených par. Koncentrace rtuti ve vzorku byla minimální. Játra obsahovala  $0,257 \pm 0,34 \mu\text{g g}^{-1}$  a ledviny  $0,600 \pm 1,11 \mu\text{g g}^{-1}$  rtuti. Obsah rtuti ve vzorku se nezvyšoval s rostoucím věkem lišek. Od středních hodnot se odlišovaly jen hodnoty v ledvinách jednoletých lišek.<sup>29</sup>

Roman se zabýval sledováním bioakumulace vybraných těžkých kovů (As, Pd, Cd, Hg) v čerstvě sesbíraném pylu. Veškerý materiál ke studiu byl získán z včelstev, která byla umístěna nastálo ve dvou regionech: v zemědělské oblasti a na bývalém vojenském letišti. Vzorky pylu byly sbírány v období července a srpna v letech 2005 – 2006. Bylo studováno 36 včelích kolonií v obou regionech. Provedeny byly tři sběry vzorků pylu. Celkový reprezentativní vzorek z každé kolonie měl přibližně 100 g. Navážka 1000 mg vysušeného vzorku pylu byla mineralizována pomocí mikrovlnné metody v prostředí kyseliny dusičné. Ke kvantitativnímu stanovení prvků (As, Pd, Cd, Hg) byla použita metoda atomové emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem. Výsledky ukázaly průměrný obsah prvků s toxickými vlastnostmi v pylu ve dvou různých regionech. Průměrná hodnota koncentrace rtuti v pylu byla pod úrovní norem v zemědělské oblasti byla v roce 2005 zaznamenána průměrná koncentrace  $0,0038 \text{ mg.kg}^{-1}$  a v následujícím roce 2006 byla  $0,0036 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Vyšší koncentrace byly pozorovány na bývalém vojenském letišti: v roce 2005 byla naměřena průměrná hodnota  $0,0066 \text{ mg.kg}^{-1}$  a v roce 2006  $0,0059 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Obsah rtuti ve vzorcích pylu nezpůsobí žádné toxikologické potíže.<sup>30</sup>

Cílem práce Dashe a Thangavela bylo zhodnotit, zda je koloidní palladium vhodným modifikátorem pro stanovení rtuti metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrochemickou atomizací ve vakcíně hepatitidy – B. Za přítomnosti 24  $\mu\text{g}$  koloidního palladia jako modifikátoru dosahuje teplota rozkladu vzorku až 450 °C a atomizační teplota je 1300 °C. Takto vysoké teploty rozkladu dosáhneme jen za přítomnosti modifikátoru koloidního palladia, který je schopen během rozkladu stabilizovat těkavou rtuť jak v organické, tak anorganické formě. Metoda byla použita pro stanovení čtyř vzorků vakcíny hepatitidy B. Získané koncentrace rtuti: Hepatitis-B (1)  $0.54 \pm 0.04 \mu\text{g.g}^{-1}$ , Hepatitis-B (2)  $1.05 \pm 0.03 \mu\text{g.g}^{-1}$ , Hepatitis-B (3)  $2.69 \pm 0.08 \mu\text{g.g}^{-1}$  a Hepatitis-B (4)

$24,20 \pm 0,68 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pro porovnání účinnosti metody se použila ke srovnávacímu stanovení rtuti metoda studených par, kterou byly získány tyto výsledky:  $0,60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $0,98 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $2,75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $26,32 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Výsledky pro uvedené vzorky získané metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrochemickou atomizací jsou ve shodě s metodou studených par, což dokazuje, že za použití modifikátoru palladia je tato metoda obecně ke stanovení rtuti spolehlivá.<sup>31</sup>

Štefanidesová analyzovala vzorky půdy a říčního sedimentu, které byly rozděleny síťovou analýzou do pěti zrnitostních tříd ( $> 10$ ;  $2 - 10$ ;  $0,63 - 2$ ;  $0,2 - 0,63$ ;  $< 0,2$  mm) a v jednotlivých třídách byla stanovena celková koncentrace rtuti. Výsledky ukazují, že nejvyšší koncentrace rtuti byla v nejjemnější frakci půdy i sedimentu. Dále byla sledována závislost obsahu rtuti na ztrátě žiháním (obsah organické hmoty). S vyšší hodnotou ztráty žiháním byl nalezen vyšší obsah rtuti v sedimentu, u půdy nebyla nalezena podobná závislost. Podle ČSN byly dále extrahovány huminové kyseliny. Stanovení celkové rtuti ve vzorcích bylo pomocí přístroje AMA 254. Vzhledem k nízkým koncentracím rtuti ve sledovaných vzorcích a nízkým koncentracím huminových kyselin nebyly nalezeny žádné korelace. Metodou podle Wallschlägra nebyly vyextrahovány žádné huminové kyseliny. Ve vzorcích byla stanovena síra a uhlík. Vzorky půdy s vyšším obsahem síry obsahovaly také vyšší koncentrace rtuti, u sedimentu nebyla nalezena odpovídající závislost. Nebyla nalezena žádná závislost mezi obsahem uhlíku a obsahem rtuti ve sledovaných vzorcích. Velmi dobrá korelace byla nalezena v případě závislosti koncentrace rtuti na obsahu síry v půdě, na velikosti částic v sedimentu a na ztrátě žiháním v sedimentu (korelační koeficient 0,7). Pro ostatní závislosti byla korelace velmi nízká a korelační koeficient má prakticky nulovou hodnotu.<sup>32</sup>

García-Rico, Leyva-Perez a Jara-Marini se zabývali stanovením Cu, Zn, Pb a Hg ve 24 vzorcích potravinových doplňků, které byly zakoupeny v lékárnách v severozápadním mexickém městě Hermosillunu. Vzorky potravinových doplňků byly vysušeny a uchovány při teplotě  $-20$  °C do analýzy. Poté byly u vzorků proveden mikrovlnný rozklad při teplotě  $200$  °C a následovalo stanovení sledovaných prvků atomovou absorpční spektrometrií. Pro stanovení rtuti bylo naváženo  $0,35$  mg vzorku, ke kterému bylo přidáno  $0,5$  ml  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a  $4$  ml  $\text{HNO}_3$ . Poté byl vzorek mineralizován a zředěn  $50$  ml vody; koncentrace rtuti ve vzorku byla stanovena po redukci s  $\text{SnCl}_2$  v prostředí  $\text{HCl}$  metodou studených par. Mezi analyzovanými prvky byla v největší míře zastoupena měď s průměrnou koncentrací  $< 0,19$



– 137,85  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , dále zinek  $< 2,83 - 4785,71 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . V menší míře byly obsaženy olovo  $< 0,003 - 0,66 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , kadmium  $< 0,001 - 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a rtuť  $< 0,24 - 0,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Denní příjem odpovídající doporučení výrobce byl zjištěn pomocí přepočtu nalezené koncentrace na celkovou požitou dávku preparátu. Po srovnání s doporučenými denními dávkami (WHO) bylo zjištěno, že konzumace sledovaných potravinových doplňků sebou nese jen malé riziko příjmu těžkých kovů.<sup>33</sup>

## 3 Experimentální část

### 3.1 Přístrojová technika

Jednouúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 254 na obr. 4

– Altec s.r.o (Česká republika) Elektronické laboratorní váhy Kern 770 (Německo)

Při vypracování bakalářské práce byly použity programy: MS Word 2002, MS Excel 2002, AMA 254 5.0.2



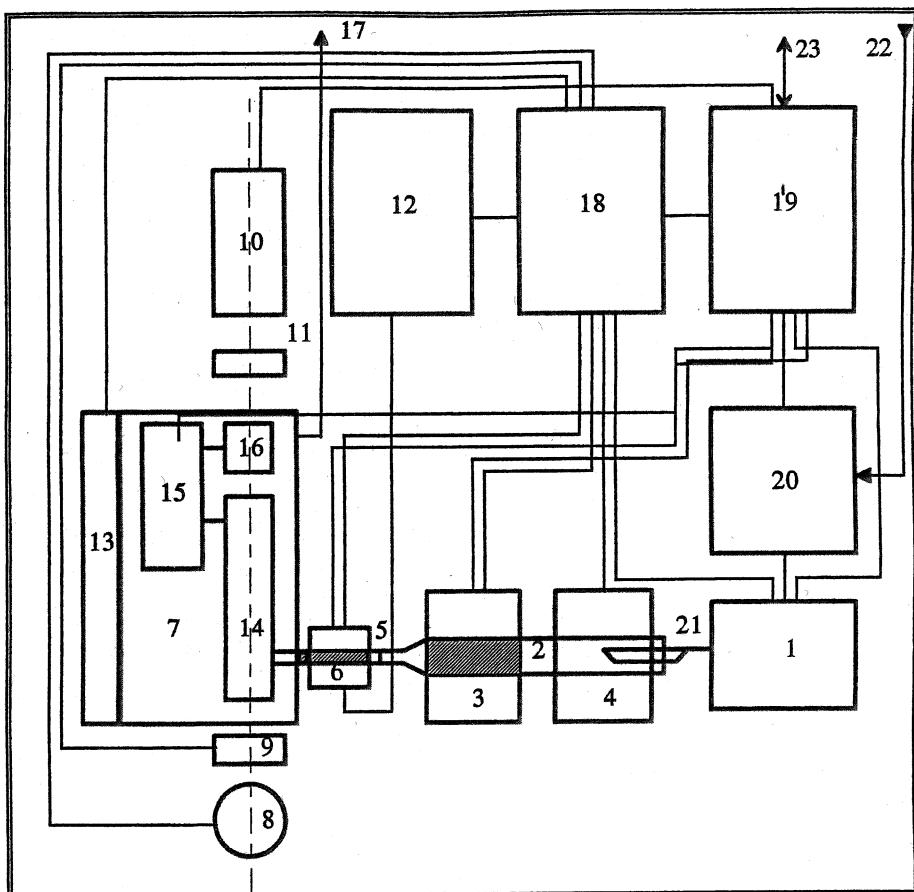
Obr. 4. Přístroj AMA 254

#### 3.1.1 AMA 254

ADVANCED MERCURY ANALYSER AMA 254 je jednouúčelový atomový absorpční spektrometr pro stanovení rtuti. Je určen pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy (mineralizace ap.).

Přístroj je založen na principu generování par kovové rtuti s jejich následným zachycením a obohacením v amalgamátoru. Po vysušení je vzorek spálen v proudu kyslíku ve spalovací pídce při atmosférickém tlaku. Spaliny jsou vedeny katalytickou pecí, kde se dokončí jejich oxidace a na bazických složkách katalyzátoru se zachytí oxidy dusíku a síry. Produkty spalování jsou vedeny proudem kyslíku přes zlatý amalgamátor, v němž je zachycena rtuť. Následným ohřevem amalgamátoru na vysokou teplotu se zadržená rtuť uvolní do

tandemových měřících kyvet. Metoda dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku stanovení na matici vzorku. Blokové schéma přístroje je uvedeno na obrázku 5. Dávkovací zařízení 1 a dávkovací lodička 21 slouží k zavádění vzorku do přístroje. Vstupní část spalovací trubice 2 slouží pro termický rozklad vzorku pomocí spalovací pece 4. Druhá část spalovací trubice je vyplněna katalyzátorem, vyhřívaným na konstantní teplotu (550 °C) pomocí katalytické pece 3. Amalgamátor 5 slouží pro zachycení rtuti z proudu plynných produktů rozkladu vzorku. Zachycená rtuť je pak následně uvolněna ohřevem pomocí vypuzovací pece 6. Blok měřících kyvet, vyhřívaný na 120 °C pomocí topného elementu 13, obsahuje dvě sériově uspořádané kyvety. Délky první 14 a druhé kyvety 16 jsou v poměru 10 : 1. Zpoždovací nádobka 15, zapojená mezi těmito dvěma kyvetami, je umístěna mimo optickou osu přístroje. Objem zpoždovací nádoby je delší než měřící kyveta 14. Nízkotlaká rtuťová výbojka 8 slouží jako zdroj záření. Může být zastíněna clonkou 9. Interferenční filtr 11, který izoluje spektrální čáru rtuti 253.65 nm, je součástí detektoru 10. Chladicí čerpadlo 12 slouží k urychlení chladnutí amalgamátoru po vypuzení rtuti. Analogová elektronika 18 obsahuje zdroj pro rtuťovou výbojku, napájecí zdroje pro digitální část a výkonové spínače pro pece a ostatní akční členy. Digitální část s mikroprocesorem 19 obsahuje kromě číslicových obvodů A/D převodník a měřící zesilovače detektoru a čidel. Sériová komunikace 23 umožňuje komunikaci s PC. Celým přístrojem trvale protéká kyslík (od vstupu 22 až po výstup 17), jehož průtok je udržován na konstantní hodnotě pomocí regulátoru průtoku 20.<sup>34</sup>



Obr. 5 Schéma AMA 254

1 dávkovací zařízení	9 clonka	17 vstupní kyslík
2 spalovací trubice	10 detektor	18 analogová elektronika
3 katalytická pec	11 interferenční filtr	19 mikropočítač 8051
4 spalovací pec	12 chladicí čerpadlo	20 regulátor průtoku kyslíku
5 amalgamátor	13 topení bloku měř. kyvet	21 dávkovací lodička
6 vypuzovací pec	14 delší měř. kyveta (2. rozsah)	22 vstup kyslíku
7 blok měřících kyvet	15 zpožďovací nádobka	23 komunikace s PC
8 rtuťová výbojka	16 kratší měř. kyveta (1. rozsah)	

### 3.2 Chemikálie

Pro kontrolu správné funkce analyzátoru AMA 254 byl použit roztok rtuti o koncentraci  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ . Roztok byl připraven z komerčního jednoprvkového standardu Hg ( $1,000 \pm 0,02 \text{ g.l}^{-1}$ , Analytica Co. Ltd. Praha, Česká republika) příslušným ředěním. Roztok byl stabilizován přidavkem 1 ml 65% kyseliny dusičné na 100 ml výsledného roztoku. Roztok byl připraven v pitné vodě a uchováván v polyethylenové lahvi stabilizované na uvedené koncentraci.

### 3.3 Vzorky

Veškeré vzorky multivitaminů byly nakoupeny v lékárnách. Vzorky jsou uvedené v tabulce II.

Tabulka II. vzorky multivitaminů

Vzorky multivitaminů	Výrobce
Calibrum	Zentiva a.s. Praha
Centrum s luteinem od A až po železo	Wyeth Spa, Aprilia, Italy
Calibrum Junior	Léčiva, as., Třinec
Spektrum abc,	Walmart, as., Praha
ISO sport	NP Pharma Sp zo.o
Calcium	Krüger Polska Sp.zo.o
Vitamin C + železo	Ed Haas cz s.r.o
Magnesium	Krüger Polska Sp.zo.o
Imunocare	The Himalaya Drug Company Ltd., India
Herba medika Stearon	TMN Toshkoff, Bulharsko

### **3.4 Postup termooxidačního stanovení**

Nejprve byl otevřen přívod kyslíku a uveden do činnosti přístroj AMA 254, obrazovka a počítač. Byl spuštěn program AMA 254 a vyčkalo se 20 min na ustálení teploty peci v přístroji. Po ustálení teploty byl spuštěn program na čištění přístroje. Ten samý postup byl zopakován pomocí vody, která byla dávkována pipetou 400  $\mu\text{l}$  a 100  $\mu\text{l}$ .

Poté bylo nadávkováno 400  $\mu\text{l}$  standardu rtuti pro kontrolu přesnosti přístroje. Koncentrace byla 0,01  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Přistoupilo se k vlastní analýze vzorků vitamínů. Vzorek asi 25 mg byl umístěn na lodičku. Poté byl spuštěn program na analýzu rtuti. Lodička byla vnesena do spalovací trubice. Vzorek byl v první fázi vysušen a poté proudem kyslíku při teplotě 850 – 900 °C spálen. Po skončení rozkladu a stabilizace teploty. Tyto procesy se opakovaly u každého vzorku 5x. Přístroj automaticky změřil a vyhodnotil množství rtuti obsažené ve vzorku. Koncentrace rtuti v multivitaminových přípravcích byly po přepočtení na jednu tabletu v rozmezí 0,0037 – 0,0312  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , což je hluboko pod stanovenou normou. Naměřené koncentrace rtuti ve vzorcích byly zaneseny do tabulky III.

Tabulka III: Přehled nalezených obsahů rtuti

Vzorek	navážka (mg)	absorbance	c ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$m_T$ (g)	$c_T$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
<b>Calibrum Junior</b>	49,5	0,0073	0,0053	1,7	0,0097
	35,2	0,0087	0,0087		
	48	0,0062	0,0047		
	47,7	0,0077	0,0058		
	47,1	0,0051	0,0040		
	průměrné hodnoty				
<b>Centrum s luteinem</b>	33,2	0,0106	0,0112	1,35	0,0197
	25,2	0,0074	0,0105		
	38,4	0,0205	0,0183		
	31,8	0,0103	0,0113		
	40,4	0,0253	0,0215		
	průměrné hodnoty				
<b>Calibrum</b>	38,7	0,0104	0,0094	1,44	0,0636
	30,1	0,0076	0,0090		
	25,8	0,0078	0,0107		
	30	0,01	0,0117		
	26,4	0,0127	0,0166		
	průměrné hodnoty				
<b>Spektrum abc</b>	22,6	0,0033	0,0056	1,42	0,0078
	44,5	0,0055	0,0045		
	41,4	0,007	0,0060		
	36,8	0,0044	0,0044		
	31,8	0,006	0,0068		
	průměrné hodnoty				
<b>ImmunoCare</b>	27,2	0,022	0,0278	1	0,0312
	29	0,0247	0,0292		
	32,6	0,031	0,0327		
	27,1	0,0284	0,0359		
	37,9	0,0334	0,0303		
	průměrné hodnoty				

Tabulka III - pokračování: Přehled nalezených obsahů rtuti

Vzorek	navážka (mg)	absorbance	c ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	m <sub>T</sub> (g)	c <sub>T</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
<b>Herba medica STEARON</b>	25,2	0,0062	0,0090	0,5	0,0037
	24,5	0,0048	0,0073		
	33,4	0,0055	0,0060		
	31,2	0,0066	0,0076		
	23,9	0,0046	0,0072		
	průměrné hodnoty		<b>0,0074</b>		
<b>ISO sport</b>	39,5	0,0035	0,0034	4,5	0,0219
	22,7	0,0045	0,0074		
	31,9	0,0036	0,0043		
	30,1	0,0039	0,0049		
	28,4	0,0031	0,0043		
	průměrné hodnoty		<b>0,0049</b>		
<b>Vitamín C CALCIUM</b>	36,9	0,0046	0,0047	4	0,0143
	24,1	0,0024	0,0040		
	26,8	0,0026	0,0039		
	27,3	0,0016	0,0025		
	24,6	0,0017	0,0029		
	průměrné hodnoty		<b>0,0036</b>		
<b>Šumivé tablety Vitamin C + železo</b>	33,3	0,0026	0,0031	4	0,0161
	22	0,0024	0,0043		
	34,8	0,0026	0,0029		
	30,3	0,0038	0,0047		
	26,5	0,0035	0,0050		
	průměrné hodnoty		<b>0,0040</b>		
<b>Magnesium</b>	25,3	0,0069	0,0097	4	0,0200
	38,9	0,0037	0,0036		
	39,9	0,0029	0,0028		
	24,6	0,0026	0,0041		
	29	0,0036	0,0047		
	průměrné hodnoty		<b>0,0050</b>		

c – koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ); m<sub>T</sub> – hmotnost tablety (g); c<sub>T</sub> – koncentrace tablety ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )



## 4 Závěr

Literární část této práce byla zaměřena na problematiku rtuti a analytické metody vhodné pro její stanovení. Úvod teoretické části byl věnován základním údajům o rtuti, toxikologii rtuti a jejich sloučenin a formám výskytu rtuti.

Experimentálně byla stanovena koncentrace rtuti ve vzorcích multivitaminových přípravků. Vzhledem k předpokládaným nízkým koncentracím rtuti v multivitaminech přípravcích byla ke stanovení použita termooxidační metoda na přístroji AMA 254. Největší výhodou této metody při stanovení rtuti je, že se vyhne problémům spojených s úpravou vzorku před stanovením. Přístroj AMA 254 je schopen analyzovat jak kapalné, tak pevné vzorky. Stanovení rtuti na tomto přístroji je velmi rychlé a přesné. Koncentrace rtuti byla stanovena ve vzorcích multivitaminových přípravků pomocí přístroje AMA 254. Navážka vzorku byla v rozmezí 20 – 50 mg. Koncentrace rtuti ve vzorku byla změřena a automaticky vyhodnocena programem přístroje AMA 254. Každý vzorek byl stanoven pomocí pěti opakování. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce III. Tolerovatelná denní dávka celkového příjmu rtuti pro dospělého člověka činí 50  $\mu\text{g}$  (při tělesné hmotnosti 70 kg).<sup>8</sup> Tolerovaná dávka v potravinách je 0,5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .<sup>35</sup> Koncentrace rtuti v multivitaminových přípravcích byla po přepočtení na jednu tabletu v rozmezí 0,0037 – 0,0312  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , což je hluboko pod stanovenou normou. Rtuť byla stanovována proto, že je ve své podstatě pro lidský organismus jedovatá a v těle se shromažďuje. Je proto nutné sledovat i její stopové výskyty, například v multivitaminových přípravcích, aby bylo jisté, v jakém množství je jejich užívání bezpečné.

## 5 Seznam literatury

- 1) <http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/hg/remy.htm> (cit. 2008- 15 - 03).
- 2) <http://www.piskac.cz/ETD/Default.htm> (cit. 2008- 18 - 03).
- 3) Trebichovský J., Havardová D. Blohberger M.: *Škodliviny I – Toxické kovy*, Sedlec - Kutná Hora 1998.
- 4) <http://cs.wikipedia.org/wiki/Rtu%C5%A5>, (cit. 2009 – 15 – 03).
- 5) Pitter P.: *Hydrochemie*, vydání 2., Vydavatelství VŠCHT Praha, 1990.
- 6) <http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=214885> ( 2008 – 20 – 03).
- 7) Tichý M.: *Toxikologie pro chemiky*, Praha Karolinum, 2003.
- 8) [http://www.irz.cz/latky/rtut\\_a\\_sl](http://www.irz.cz/latky/rtut_a_sl) (cit. 2009 - 08 – 07).
- 9) Vulterin J., Vasileská M.: *Toxické látky, hygiena a bezpečnost práce v chemii*, Praha Karolinum 1996.
- 10) Matřka M., Rusek V.: *Průmyslová toxikologie*. VŠCHT Pardubice, 1998.
- 11) Vávrová J.: *Vitamíny stopové prvky 2007 – Encyklopedie laboratorní medicíny pro klinickou praxi.*, SEKK spol. s.r.o, Pardubice 2007.
- 12) Kolektiv autorů: *Instrumentální analýzy*, SNTL- Nakladatelství technické literatury, Praha 1986.
- 13) Černohorský T., Jandera P.: *Atomová spektroskopie*, Chemicko-technologická fakulta, Univerzita Pardubice, 1997.
- 14) Jandera P.: *Atomová molekulová spektroskopie*, VŠCHT Pardubice 1984.
- 15) Popl M., Fahrnich: *Analytická chemie životního prostředí*, VŠCHT Praha 1999.
- 16) Dědina J. a kol.: *Vybrané metody analytické atomové spektrometrie*, Praha 1987.
- 17) *Nejistota a návaznost výsledků spektroskopických metod*; Spektroskopická společnost Jana Marka Marci Praha 2001.
- 18) Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O.: *Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem geochemii*, Chem. Listy 98, 123 – 130, 2004.
- 19) Klouda P.: *Moderní analytické metody*, Nakladatelství Pavel Klouda 2003.
- 20) Bárek J.: *Postavení polarografie a voltametrie rtuťových kapkových elektrodách v moderní analytické chemii*, Chem. Listy 91, 1038 -1042, 1997.
- 21) Holzbecher Z., Churáček J.: *Analytická chemie*, Praha 1987.
- 22) [http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/vybrane\\_kapitoly/radioanal\\_metody.htm](http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/vybrane_kapitoly/radioanal_metody.htm) (cit. 2009 - 02 -06).

- 23) Koplík R., Čurdová E., Městek O.: *Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech*, Chem. Listy 91, 38 – 47, 1997.
- 24) [http://www.vurh.jcu.cz/publikace/bulletin/03\\_06/marsalek117\\_124.pdf](http://www.vurh.jcu.cz/publikace/bulletin/03_06/marsalek117_124.pdf)  
(cit. 2009 – 09 – 07).
- 25) ČSN EN 12338 (75 7441): *Jakost vod – Stanovení rtuti – Metody po zkoncentrování amalgamací*, 1999, (cit. 2009 – 19 – 03).
- 26) ČSN EN ISO 17852: *Jakost vod – Stanovení rtuti atomovou fluorescenční spektrometrií*, 2008, (cit. 2009 – 19 – 03).
- 27) ČSN 75 7440: *Jakost vod – Stanovení celkové rtuti termickým rozkladem, amalgamací a atomovou absorpční spektrometrií*, 2009, (cit. 2009 – 19 – 03).
- 28) ČSN EN 13211: *Metoda stanovení celkové hmotnostní koncentrace*, (cit. 2009 – 19 -03).
- 29) Cybulski W., CHalabis-Mazurek A.: Content of lead, cadmium and mercury in the liver and kindeys of silver foxes ( vulpes vulpes) in relation to age and reproduction disorders Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy. Bulletin of the veterinary institute in pulawy Vol.53 Is.1 Pag. 65 – 69, 2009.
- 30) Roman A.: Concentration of Chosen Trace Elements of Toxic Properties in Bee Pollen Loads (2008); Polish journal of enviromental studies; Environ. Stud. Vol. 18, No. 2, 2009.
- 31) Dash K., Thangavel S.: Determiation of Mercury in Hepatitis-B Vaccine by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS) Using Colloidal Palladium as Modifer, Spectrochimica acta. Part.B : Atomic spectroscopy Vol.30 Pag.26-31, 2009.
- 32) Štefanidesová V.: *The komplexation of mercury by humic acids*; <http://hdl.handle.net/10084/60876>, 2006.
- 33) García-Rico L., Leyva-Perez J. , Jara-Marini M. E.: *Content and daily intake of copper, zinc, lead, cadmium, and mercury from dietary supplements in Mexico*, Food and Chemical Toxicology , 45, 1599–1605, 2007.
- 34) Návod k přístroje AMA 254.
- 35) Sbíрка zákonů České Republiky, Vyhláška Ministerstva zdravotnictví, Příloha č. 3 k vyhlášce 298 – 1997 Sb.