



Středoškolská technika 2012

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

OPTIMALIZACE METODY ANODICKÉ ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE PRO ANALÝZU BIOLOGICKÝCH VZORKŮ S OBSAHEM RTUTI

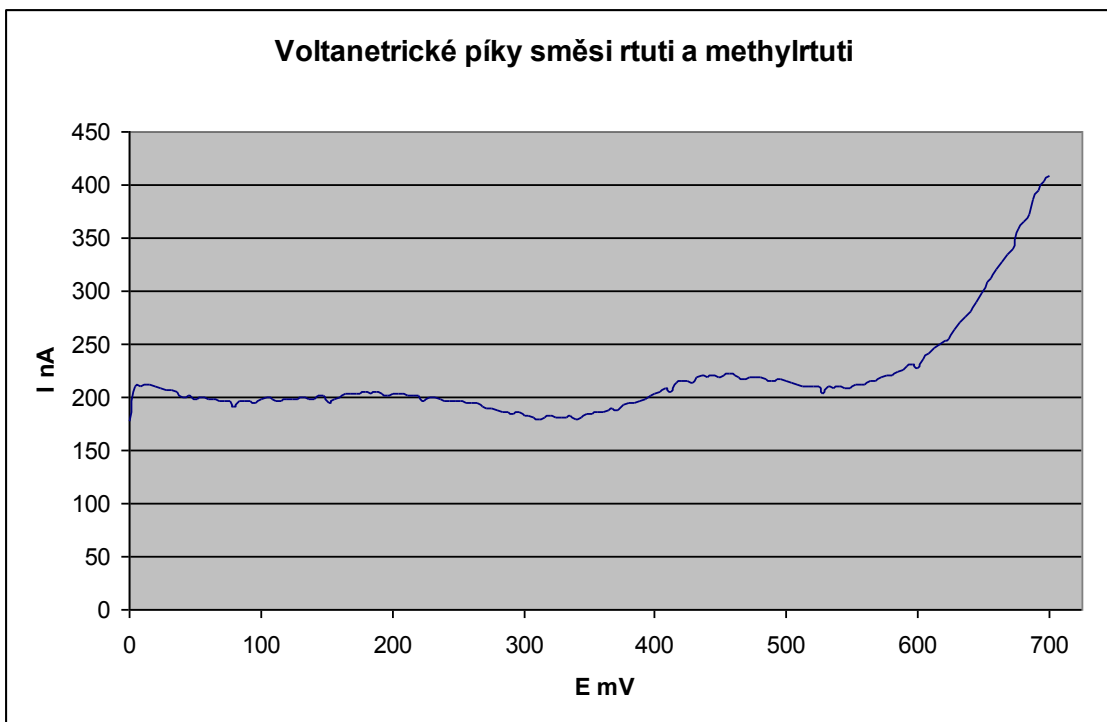
Eliška Marková

Gymnázium, Brno – Řečkovice, Terezy Novákové 2
Terezy Novákové 2, Brno

Cílem mé práce bylo nalézt optimální podmínky voltametrického stanovení rtuti na zlaté elektrodě a zjistit, zda je možno elektrochemicky rozlišit v měřeném roztoku přítomnou anorganickou formu rtuti (ionty Hg^{2+}) a organicky vázanou rtuť (methylrtuť).

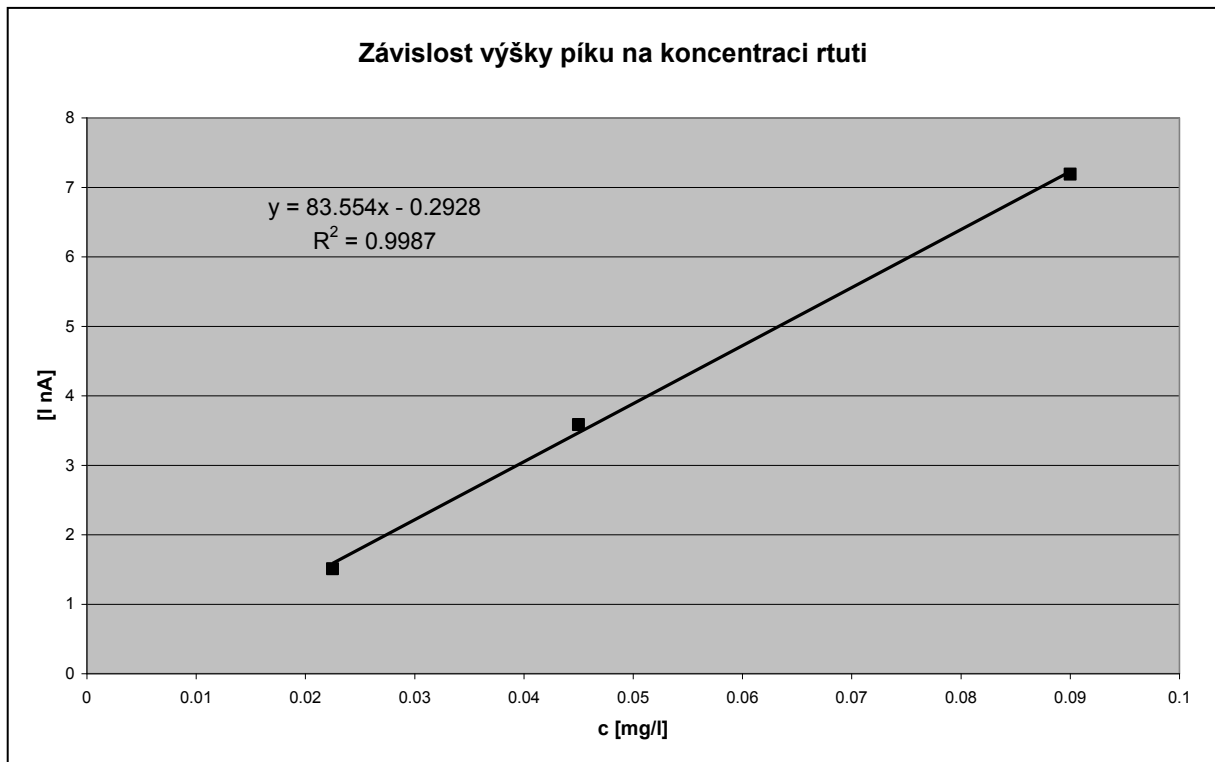
Taková speciální analýza forem rtuti má pro stanovení rtuti v potravinách, tkáních živočichů (zejména ryb) či obecně vzorků životního prostředí zásadní význam. Vzhledem k těkavosti alkylrtuťnatých sloučenin jsou dominantními metodami v této oblasti chromatografické postupy. Nicméně možnost použití elektrochemických metod, jako alternativních metod, je velmi lákavá s ohledem na rychlost i cenu takových postupů.

Do měřicí nádoby bylo přidáno 36 ml vysoce čisté vody a 4 ml kyseliny sírové o dané koncentraci. Takto připravený základní roztok byl dán do polarografické nádoby a jemně promíchán. Poté se měřily základní píky slepého vzorku, tzn. zředěné kyseliny při probublávání argonem. Poté se začaly přidávat zvolené standardy v daných objemech. Každé měření bylo prováděno dvakrát, kvůli možné chybě. Přidávky rtuti se pohybovaly od 5 μl (koncentrace rtuti v analytu 0,0125 mg/l) až po 360 μl (koncentrace 0,9 mg/l). Nejmenší přidaný objem methylrtuti byl příravek 18,5 μl (koncentrace methylrtuti v analytu 0,0125 mg/l). Největší příravkem byl objem 1300 μl (koncentrace 0,88 mg/l). Přidávky rhodanidu draselného měly objemy od 40 μl až po 1000 μl . Chloridu sodného bylo přidáváno buď 200 μl nebo 400 μl . Chloridu draselného bylo přidáváno 200 μl , stejně jako chloridu amonného, který byl ovšem vždy přidáván společně s 200 μl rhonanidu draselného. Počáteční potenciál byl u všech měření stejný, a to 0 mV. Doba akumulace tj. zkoncentrování rtuti na pracovní elektrodě se pohybovala v rozmezí 20 s až 900 s. Výška píku se měnila pouze do dvou pozic – do výšky 25mV a 50mV.

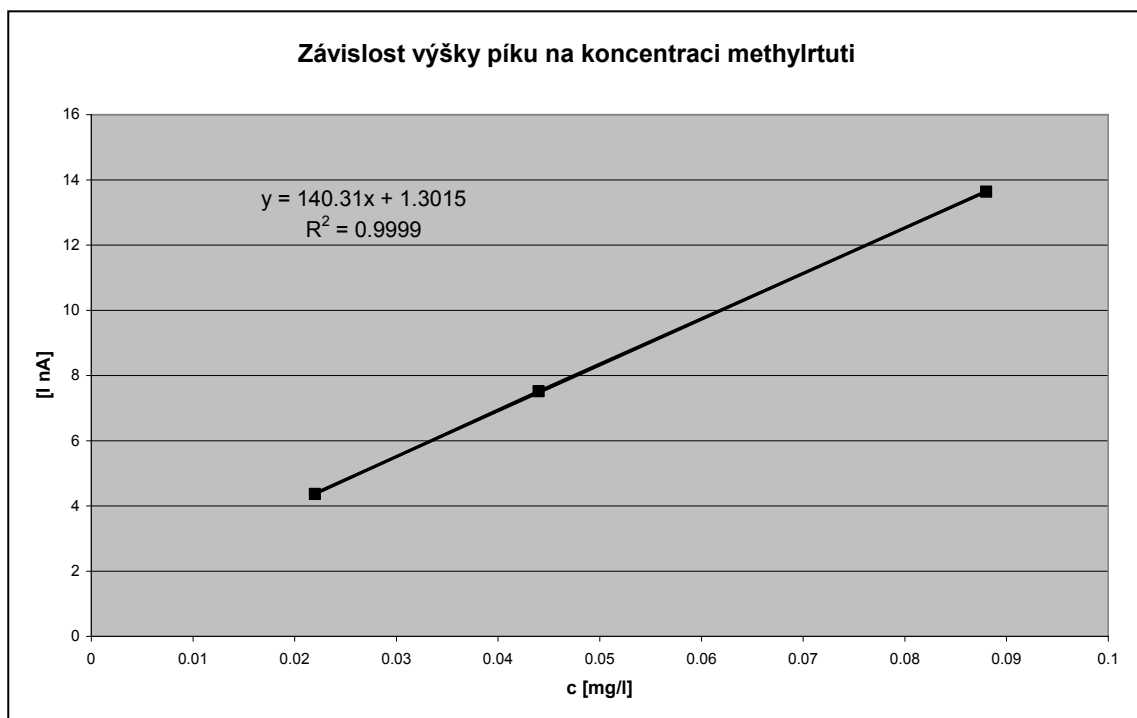


*Obrázek 1: Voltanetrické křivky rtuti o koncentraci 5 $\mu\text{g/l}$ a methylrtuti o koncentraci 6,2 $\mu\text{g/l}$
počáteční potenciál (E_i): 0 mV; konečný potenciál (E_f): 850 mV;
doba akumulace (t): 600 s; výška pulsu (VP): 50 mV; doba pulsu (DP): 100 ms*

Z obrázku je vidět, že píky jsou dobře vyvinuté a že píky anorganické i organické formy rtuti jsou dobře separované a vyhodnotitelné. Vedle píku MetHg je na obrázku 10 patrný i pík Hg^{2+} . Výrobce však nedeklaruje možný obsah anorganické Hg^{2+} , zaručuje pouze obsah MetHg ve výrobku.

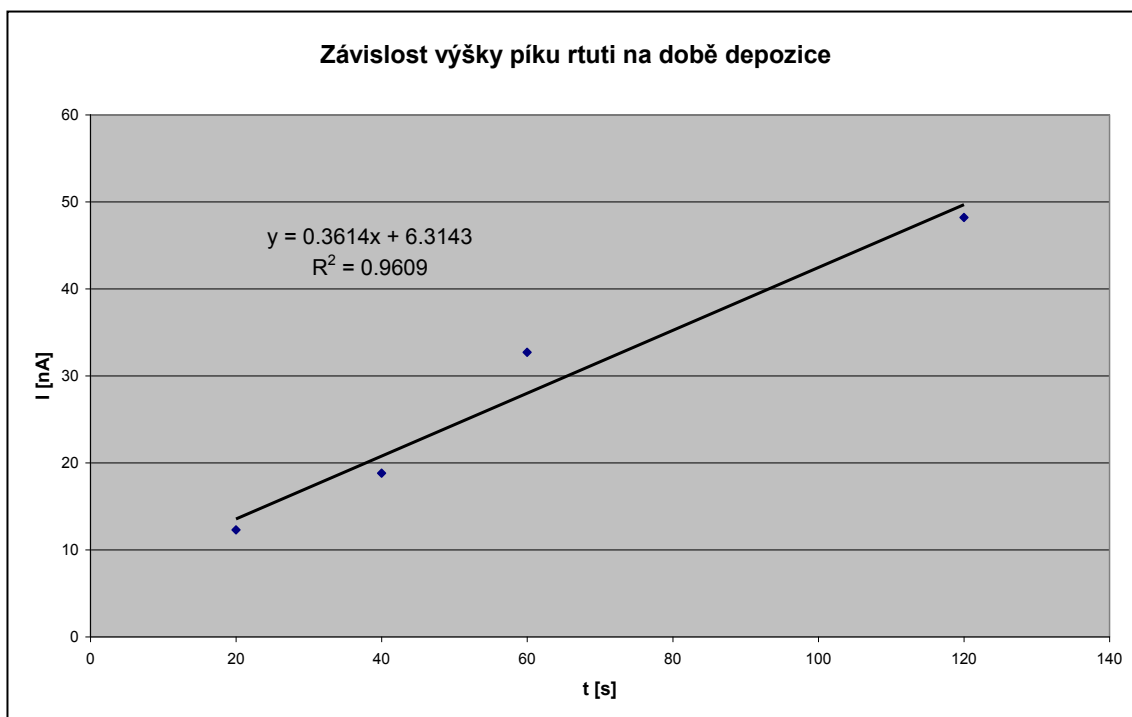


Graf 1: Závislost výšky píku Hg^{2+} na její koncentraci v měřeném roztoku



Graf 2: Závislost výšky píku methylrtuti na její koncentraci v měřeném roztoku

Na grafech 1 a 2 je patrné, že v měřeném koncentračním rozmezí jsou závislosti $I = F(c)$ lineární, což dokládají vysoké hodnoty regresních koeficientů. To je dobrý předpoklad pro použití metody standardních přídavek pro vyhodnocování koncentrací při měření reálných vzorků.



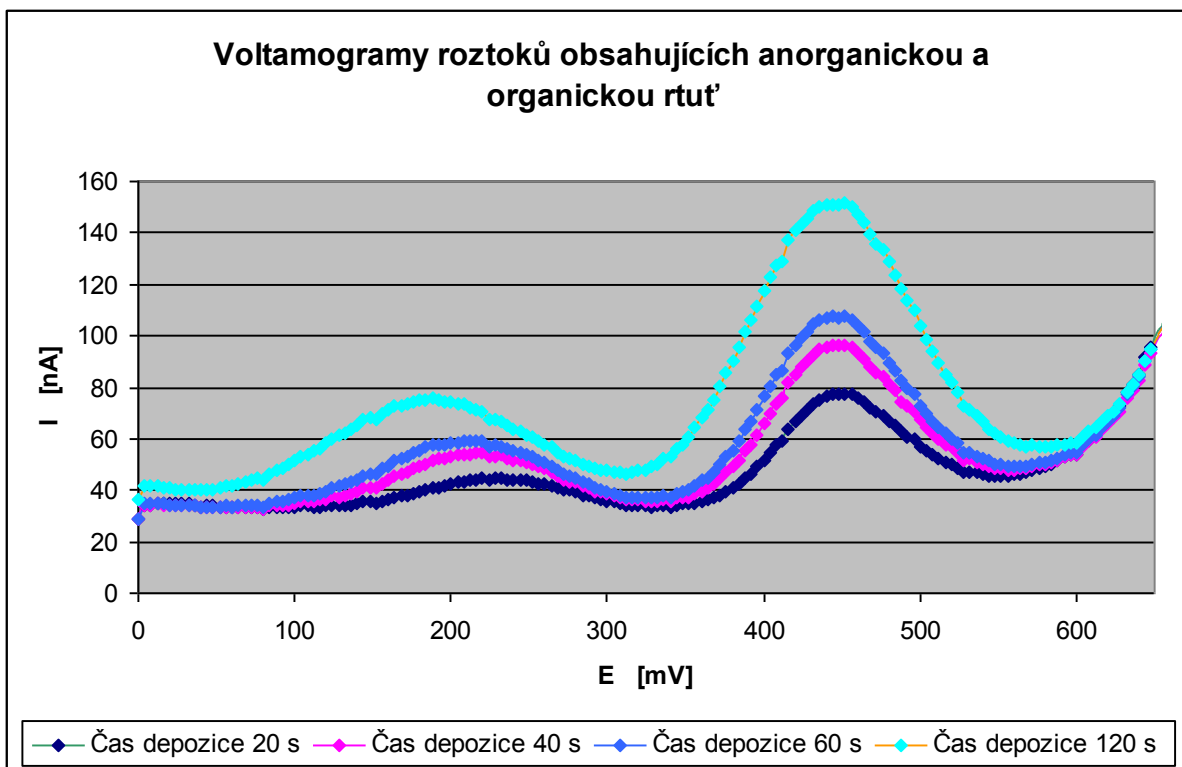
Graf 3: Závislost výšky píků Hg^{2+} ($C Hg^{2+} = 0,45 \text{ mg/l}$) na době elektrodepozice při konstantní koncentraci methylrtuti ($C \text{ MetHg} = 0,44 \text{ mg/l}$) v měřeném roztoku

Chyba! Chybné propojení.

Graf 4: Závislost výšky píků Methyl rtuti na době elektrodepozice při konstantní koncentraci Hg^{2+} v měřeném roztoku ($C \text{ MetHg} = 0,44 \text{ mg/l}$, $C Hg^{2+} 0,45 \text{ mg/l}$)

Z grafů 3 a 4 je patrná závislost signálu na době elektrodepozice. Závislost pro methylrtuť není lineární, což si vyžádá další experimenty pro vysvětlení. Nicméně, vzhledem k tomu, že se při samotných analýzách pracuje s konstantním časem a závislost výšky píků na koncentraci methylrtuti je lineární (viz Obr. 5), není zjištěná nelinearita na překážku použití metody pro stanovení.

Na obrázku 2 jsou ukázána měření, kdy je k roztoku methylrtuti v měřicí nádobce přidána anorganická rtuť a provádí se elektrodepozice při různých časech.



Obrázek 2: Rozpouštěcí křivky roztoků obsahujících ionty Hg^{2+} ($C Hg^{2+} = 0,45 \text{ mg/l}$) methylrtuť ($C \text{MetHg} = 0,44 \text{ mg/l}$) počáteční potenciál (E_i): 0 mV ; konečný potenciál (E_f): 850 mV ; doba akumulace (t): 20s , 40s , 60s , 120s ; výška pulsu (VP): 50 mV doba pulsu (DP): 100 ms

Bylo zjištěno, že při prodloužení doby elektrodepozice na hodnoty větší než 600 s , lze zaznamenat rozpouštěcí píky rtuti a methylrtuti v hodnotách řádů jednotek $\mu\text{g/l}$. Tato hladina je dostačující pro stanovení těchto analytů ve vzorcích životního prostředí, tkáních, či potravinách a krmivech. Důležitým úkolem pro vývoj takové metodiky bude nalezení odpovídající metody přípravy vzorků. Pro speciální analýzu nemůže být použit model totální destrukce organické matrice, což činí tento úkol obtížný. Lze se domnívat, že pro elektroanalytickou chemii to je výzva, jak rozšířit možnosti jejího použití.

Jako vhodné prostředí pro analýzu vzorků s obsahem iontů Hg^{2+} i organicky vázané rtuti byl stanoven roztok s obsahem kyseliny sírové o koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$ a rhodanidu draselného (koncentrace $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) nebo chloridu sodného (koncentrace $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

Metodu anodické rozpouštěcí voltametrie lze použít pro rozlišení anorganické a organické formy rtuti ve zkoumaných roztocích a obě formy rozpoznat vedle sebe.

Závislosti velikosti proudu v maximu rozpouštěcího píku na koncentraci jsou pro obě zkoumané formy rtuti lineární.

Závislosti proudu v maximu rozpouštěcího píku na době elektrodepozice jsou lineární pro anorganickou rtuť (Hg^{2+}) a nelineární pro methylrtuť. I ve druhém případě však proud s rostoucí dobou depozice stoupá.

Je třeba dále nalézt vhodný způsob přípravy biologického materiálu, pro jehož analýzu je metoda určena, který by umožňoval stanovení obou forem rtuti vedle sebe.

Touto vědeckou prací byla elektroanalytické chemii poskytnuta metoda, kterou lze nově využít jako speciální. Tento postup je rychlý, má nízkou detekční hranici (v řádech $\mu\text{g/l}$) a není finančně náročný. Může být využit v potravinářství (detekci rtuti v rybách či krmivech) nebo v oblasti životního prostředí (analýza vod či půd).