

Kapitola II

Metody pro stanovení Hg v emisích a imisích

řešitel

RNDr. Jiří Píša, CSc.

Obsah:

1.	ÚVOD.....	- 2 -
2.	METODY PRO STANOVENÍ RTUTI V EMISÍCH	- 2 -
3.	METODY PRO STANOVENÍ RTUTI V IMISÍCH.....	- 4 -
4.	STANOVENÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN RTUTI V RŮZNÝCH MATERIÁLECH.....	- 5 -
5.	ANALYTICKÉ KONCOVKY A DALŠÍ METODY POUŽITELNÉ I PRO STANOVENÍ HG V EMISÍCH A IMISÍCH	- 6 -
6.	ANALYZÁTOROVÁ TECHNIKA, KONTINUÁLNÍ A KVAZIKONTINUÁLNÍ MONITOROVACÍ SYSTÉMY.....	- 8 -
7.	POUŽITÉ ZKRATKY.....	- 9 -
8.	ODKAZY	- 10 -

1. Úvod

Za běžných podmínek je rtuť jediným kapalným kovem. Její vlastnosti jsou v mnoha ohledech výjimečné, a tak i analytická chemie elementární rtuti i všech jejích sloučenin je velmi rozmanitá. Sledování pohybu rtuti v přírodě bylo po dlouhé období omezeno jen na vodoteče za významnými zdroji znečištění. Vysoká toxicita prakticky všech forem rtuti vedla k vypracování nejrůznějších metod stanovení ve vodách, potravinách, horninách, půdách, v pracovním ovzduší, a následně i v emisích a imisích. Publikované údaje o nalezených koncentracích vždy odrážejí stav poznání a je třeba k nim přistupovat velmi opatrně, protože nemohou být absolutní. Znalost metod, jimiž byly údaje získány, umožňuje pochopit i rozdíly mezi výsledky a korigovat jejich interpretaci.

Vývoj metod a analytické instrumentace s řízením přístrojů výkonnými procesory umožnil v posledních letech popsat mnoho nových sloučenin a získávat údaje i o jejich koncentracích a pohybu ve složkách životního prostředí. To se týká především organokovových a komplexních sloučenin s organickými ligandy.

Je třeba se zmínit o tom, že klasické metody stanovení rtuti, tj. gravimetrické, odměrné ani kolorimetrické, nejsou – až na výjimky – použitelné pro stanovení koncentrací rtuti a jejích sloučenin v běžných emisích a imisích, protože nejsou dost citlivé ani selektivní. Zájemce o historické metody stanovení rtuti je třeba odkázat především na vynikající přehled, který napsal J.F.Coetzee [1]. Další důležité, a rovněž analytické informace lze nalézt v rozsáhlých kompendiích, např. [2].

Pro stanovení rtuti a jejích sloučenin v emisích a imisích se dnes používají převážně velmi citlivé spektroskopické metody (AAS, CV-AAS, CV-AFS a ICP-MS).

S ohledem na tvorbu modelů dálkového přenosu emisí se klade stále větší důraz na zjištění forem, v nichž se rtuť v emisích či v ovzduší nachází, tedy na tzv. speciaci. Páry kovové rtuti se ve vodě rozpouštějí jen velmi málo a předpokládá se, že poločas jejich vymytí se pohybuje v řádu měsíců až let (nejčastější odhady leží kolem 1-2 let). Naproti tomu oxidované formy, které jsou dobře rozpustné ve vodě, se z ovzduší vymývají poměrně rychle a odhady jejich setrvání v ovzduší nepřekračují týdny.

2. Metody pro stanovení rtuti v emisích

Pro stanovení koncentrace tzv. celkové rtuti v emisích existuje platný standardizovaný odběrový postup podle ČSN EN 13211 [3]. Je určen pro odběr vzorků odpadních plynů ze spaloven odpadů pro koncentrační rozsah rtuti 1 až 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Prach z proudu spalin se zachycuje na filtru a rtuť obsažená v parách se absorbuje ve dvou sériově řazených promývačkách plněných absorpčními roztoky. Může se volit buď roztok manganistanu draselného ve zředěné kyselině sírové (2 % KMnO_4 v 10 % H_2SO_4) nebo dichroman draselný ve zředěné kyselině dusičné (4% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v 20 % HNO_3). Pro mineralizaci podílu na filtru lze použít buď mikrovlnného rozkladu nebo tlakového rozkladu v sušárně či na horké desce. Stanovení rtuti v získaných roztocích se provádí metodou CV-AAS podle EN 1483 nebo metodou FIA (analytické koncovky viz kapitola 5). EPA pro stanovení Hg ve spalinách používá metodu obdobnou, absorpční roztok však není volitelný (pouze 4 % KMnO_4 v 10 % H_2SO_4) [4]. Použití tohoto postupu bylo rozšířeno i pro další stacionární zdroje znečištění ovzduší s výjimkou plynných proudů z elektrolýzy NaCl, kde se uplatňují metody EPA 101 a 102 [5,6]. Jako absorpčního činidla se u nich používá 0,1M-ICl připraveného z iodidu a iodičnanu draselného v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Filtr na zachycování prašných částic je v tomto

případě vypuštěn. Používají se čtyři promývačky za sebou v ledové lázni. Metoda EPA 102 se liší od EPA 101 prakticky pouze tím, že se nepoužívá elektricky ohřívaná odběrová sonda ani žádné jiné elektrické zařízení, a proud plynu se odsává vývěvou. Pro stanovení koncentrace rtuti v alikvotním podílu vzorku se opět používá metoda CV-AAS.

Pro stanovení celkové rtuti ze stacionárních zdrojů lze dále použít i metodu EPA 29 [7], která je určena pro stanovení emisí kovů. Po odběru se mineralizuje podíl na filtru obdobným způsobem jako u metody EPA 101A. Rozdíl je především v tom, že pro absorpci kovů z proudu plynu za filtrem se používá celkem sedm promývaček s různými náplněmi. První promývačka je prázdná, druhá a třetí je plněna absorpčním roztokem se zředěnou kyselinou dusičnou a peroxidem vodíku (5 % HNO_3 +10 % H_2O_2). Tento absorbát se použije pro stanovení všech kovů včetně rtuti. Čtvrtá promývačka (pojistná) je prázdná, pátá a šestá je plněna absorpčním roztokem tvořeným manganistanem draselným ve zředěné kyselině sírové (4 % KMnO_4 v 10 % H_2SO_4), a konečně sedmá promývačka je plněna silikagelem. Hlavní podíl rtuti je obvykle obsažen v kyselém roztoku manganistanu draselného, protože elementární rtuť se ve zředěném roztoku kyseliny dusičné zachycuje jen s malou účinností. Při použití této metody je samozřejmě nutno dávat velký pozor na to, aby nedošlo ke kontaminaci roztoku kovů v kyselině dusičné manganem z druhého absorpčního roztoku. Pro stanovení Hg se použije metody CV-AAS.

Pravděpodobně jedinou již standardizovanou metodou pro určení jednotlivých podílů (speciace) rtuti v emisích ze spalování uhlí (tepelné zdroje) je tzv. metoda Ontario-Hydro, ASTM D6784-02 [8]. Je třeba mít na zřeteli, že i toto rozdělení na partikulární, oxidovanou a elementární rtuť je do značné míry uzančn. Podle podmínek při odběru mohou být získány i značně odchylné výsledky. Metoda je založena na izokinetickém odběru spalin a na filtraci prachu při teplotě nejméně 120°C (je-li teplota odebíraných spalin větší, zvyšuje se teplota vytápěné sondy i zachycovače prachu na teplotu v kouřovodu). Plynný proud zbavený prachových částic je pak veden do série osmi promývaček postupně plněných: vodným roztokem chloridu draselného (3 promývačky), směsí kyseliny dusičné a peroxidu vodíku (1 promývačka), roztokem manganistanu draselného v kyselině sírové (3 promývačky) a silikagelem (1 promývačka). Rtuť nalezená v rozložených podílech na filtru je interpretována jako partikulární, v promývačkách s roztokem KCl jako oxidovaná a suma rtuti z promývaček s $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ a s roztoky $\text{KMnO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$ jako elementární.

Porovnání pěti metod pro měření koncentrací jednotlivých forem rtuti ve spalinách (s jejich obohacováním některými analyty) přineslo zjištění, že při spalování středně- a vícesirných uhlí není metoda EPA 29 pro speciaci rtuti ve spalinách vhodná. Pravděpodobně správné výsledky dala metoda Ontario-Hydro a modifikovaná metoda používající pufr s tris(hydroxymethyl-)aminomethanem [9].

Některá měření emisí je možno provést metodami původně vyvinutými a standardizovanými pro měření koncentrace rtuti v pracovním prostředí [10,11,12,13].

3. Metody pro stanovení rtuti v imisích

Ve volném ovzduší je koncentrace celkové rtuti sice z pohledu analytického chemika extrémně malá, avšak ve svých důsledcích pro globální transport a vliv na řadu ekosystémů významná. Je zřejmé, že dělení na jednotlivé formy (elementární, oxidovanou (anorganickou) a organicky vázanou (především methyl a dimethylrtuť) je při velmi nízkých koncentracích doprovázeno značnými komplikacemi a nejistotami. Až do nedávné doby nebylo sledování pohybu rtuti a jejích sloučenin ve volném ovzduší prakticky možné. Optické spektrální metody na to svojí citlivostí nestačily a prakticky jedinou technikou, která umožňovala stanovit rtuť na potřebné koncentrační úrovni, byla neutronová aktivační analýza. Její použití pro plynné vzorky je však velmi obtížné.

Sílicí tlak na snižování emisí škodlivin do ovzduší (CAA), na identifikaci zdrojů znečištění a vznik a zdokonalování metody CV-AFS způsobily, že dnes je již možné sledovat pohyb rtuti i ve volném ovzduší a od roku 1999 již existuje i standardizovaná metoda měření EPA IO-5 [14]. Tato metoda umožňuje stanovit v jedné odběrové větvi s velkým průtokem koncentraci rtuti v prachu odebraném na filtr ze skleněných vláken, který se upíná do teflonového držáku. Druhou větví o mnohem menším průtoku se provádí odběr vzorku vzduchu přes zlatý amalgamátor, v němž se zachytí páry kovové rtuti. Rozklad prachu z filtru se provede v tlakové nádobce kyselinou dusičnou, roztok se zoxiduje chloridem bromným a alikvotní podíl se převede do vyvíječe studených par. Tam se roztokem chloridu cínatého zredukuje rtuťnaté soli na elementární rtuť, která se proudem čistého dusíku ve formě par převede do přístroje pro atomovou fluorescenční spektroskopii (CV-AFS) vybaveného dvěma zlatými amalgamátoři (dual amalgamation CV-AFS). Páry rtuti ze vzduchu, zachycené v terénním amalgamátoru, se termicky převedou na analytický amalgamátor přístroje CV-AFS a stanoví přímo.

Metoda CV-AAS s dvoustupňovou amalgamací byla nedávno použita pro stanovení celkového obsahu rtuti v ovzduší měst a zemědělských oblastí při normální cirkulaci ovzduší a za inverze. Výsledky ukazují, že koncentrace rtuti ve městech, zvláště při inverzních situacích, mohou být mnohem vyšší, než se dosud předpokládalo [15].

Zajímavé je zjištění, které by umožnilo přímé fluorescenční stanovení par kovové rtuti v ovzduší použitím UV-laseru. Citlivost metody dosáhla údajně hodnoty 2 – 10 ppb, což by při snížení tlaku mělo vést ke zvýšení citlivosti o několik řádů [16].

Speciální par elementární rtuti a jejích oxidovaných forem ve volném ovzduší umožňuje použití denuderů impregnovaných chloridem draselným, na nichž se zachycují oxidované formy rtuti jako tetrachlorortuťnatanové anionty. Ty lze snadno rozpustit zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a stanovit např. metodou CV-AAS [17,18].

Stanovení par elementární rtuti v pracovním prostředí u elektrolyzérů na výrobu chloru bylo provedeno po odběru na aktivní uhlí a jeho mineralizaci směsí manganistanu draselného s kyselinou sírovou, rtuťnaté ionty byly převedeny do komplexu s pyrrolidindithiokarbaminanem amonným a po extrakci methylisobutylketonem z kyselého prostředí stanoveny metodou CV-AAS. Detekční limit tohoto stanovení byl 0,14 µg rtuti na litr mineralizátu [19].

Přímá měření plynných forem rtuti ve volném ovzduší se provádějí poměrně krátkou dobu. Cenná jsou proto porovnávací měření provedená v prostoru pod povrchem sněhových pokrývek ledovců za stejných podmínek různou instrumentální technikou, kdy se mění teplota, a tím i koncentrace plynné rtuti v intersticiálním vzduchu [20]. Porovnání experimentálních hodnot měřených koncentrací tzv. celkové plynné rtuti (TGM) s novou metodou měření tzv. reaktivní plynné rtuti (RGM) obsahuje práce Ebinghause, Kocka s Schmolkeho [21].

4. Stanovení organických sloučenin rtuti v různých materiálech

Koncentrace organických sloučenin rtuti ve volném ovzduší jsou mnohem nižší než koncentrace par kovové rtuti a stanovení jsou komplikována přítomností aerosolů, které rovněž obsahují rtuť. Tato stanovení jsou velmi náročná a dosud existuje jen velmi omezený počet seriózních publikací. Tato kapitola obsahuje přehled o některých metodách použitých pro stanovení organických sloučenin rtuti v různých matricích.

Malá termická stabilita většiny organokovových sloučenin použití vysokoúčinných plynově chromatografických metod značně omezuje. Za průkopnickou je nutno označit práci Blooma a Fitzgeralda [22], kteří spojili techniky nízkoteplotní plynové chromatografie s technikou generování studených par rtuti a atomovou fluorescenční detekcí. Stanovení dimethylrtuti a podobných organortuťnatých látek se v biologických materiálech provádí nejčastěji metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s citlivou selektivní detekcí, obvykle ICP-MS, CV-AFS nebo AAS. K dispozici je přehled mezilaboratorních porovnání pro stanovení methylrtuti v rybách a sedimentech [23]. Pro speciaci organortuťnatých látek v rybách a lidské moči bylo použito spojení HPLC a CV-AFS [24]. Porovnání účinnosti extrakce methylrtuti z kořenů makrofytů třemi metodami (extrakce toluenem z kyselého prostředí, extrakce z alkalického prostředí roztokem dithionu v benzenu, destilace z kyselého prostředí) s radiometrickou koncovkou popsali Brito a Guimaraes [25].

Pro odhad emise rtuti ze spalovacích motorů a tepelných zdrojů spalujících zemní plyn je důležitá znalost koncentrace organortuťnatých sloučenin v ropných produktech a zemním plynu. Celková koncentrace rtuti v motorových naftách byla pro porovnání stanovena metodou TD-AFS a ET-AAS. Obě techniky poskytly statisticky srovnatelné výsledky [26]. Stanovení celkové rtuti v zemním plynu a jeho kondenzátech bylo provedeno metodou AFS. Bylo použito metody standardních přídavek různých organortuťnatých i anorganických sloučenin (dimethylrtuti, diethylrtuti, methylmerkurichloridu, fenylmerkurichloridu, difenylrtuti a chloridu rtuťnatého). Rozklad organických sloučenin rtuti a záchyt kovových par rtuti byl prováděn na zlatém amalgamátoru, který byl termostátován na teplotu 200°C [27]. Stanovení rtuti z roztoků dimethylrtuti a difenylrtuti a z extraktů v organických rozpouštědlech a kondenzátů po oxidaci bromovou vodou metodou CV-AAS popsali Heyward, Hurlle a Sauerhammer [28]. Další práce o stanovení organických sloučenin rtuti v rybách a biologických materiálech různých materiálech jsou uvedeny v odkazech [29,30,31]. Překvapivé je zjištění, že rtuť může být z fenylrtuti zakoncentrována bakteriemi *Escherichia Coli* a stanovena metodou CV-AAS. Při přepočtu na původní koncentraci ve vodě je detekční limit tohoto stanovení asi 50 pg/kg [32]. Pro speciaci forem rtuti a sledování změny poměrů jednotlivých složek v ropných produktech byly použity různé extrakční postupy [33]. Koncentrace celkové rtuti se v ropných produktech pohybovala v rozmezí téměř pěti řádů, přičemž největší hodnoty byly spojeny s obsahem kalů. To nepřekvapuje; afinita rtuti k síře je známa několik tisíc let a siřník rtuťnatý je jednou z nejméně rozpustných anorganických sloučenin.

Pro stanovení dceřiných produktů ethylmerkurithiosalicylanu sodného (thimerosalu) ve tkáních laboratorních zvířat byla použita technika speciace isotopickým ředěním ve spojení s plynovou chromatografií a detekcí ICP-MS [34].

Stanovení methylrtuti a anorganických sloučenin rtuti po prekoncentraci extraktů z biologických materiálů na oktadecylovém sorbentu technikou FI-CV-AAS popsali Monteiro, de Andrade a de Campos. Detekční limit stanovení rtuti pro vodný extrakt byl 10 ng/l [35]. Při stanovení celkového obsahu rtuti v biologických vzorcích po pyrolýze metodou separace na zlatém amalgamátoru metodou CV-AAS se podařilo dosáhnout detekčního limitu 35 µg/kg.

5. Analytické koncovky a další metody použitelné i pro stanovení Hg v emisích a imisích

Zhruba 80 % všech dosud publikovaných výsledků o koncentracích celkové rtuti i jejích jednotlivých sloučenin v emisích, pracovním prostředí i imisích bylo získáno citlivými spektrálními metodami AAS, AFS a ICP-MS. Zbytek připadá na všechny ostatní analytické metody dohromady. Pravděpodobně nejcitlivější metodou pro stanovení rtuti v zachyceném prachu je NAA, avšak pro plynné složky nebývá snadno použitelná. Přehled použitelných metod s krátkým komentářem je uveden v následující tabulce.

Metody použitelné i jako analytické koncovky pro stanovení rtuti a jejích sloučenin v emisích, pracovním prostředí a imisích	
Stručný popis	Odkaz
Multikapilární GC s koncovkou ICP-MS pro speciaci sloučenin rtuti v biologických materiálech. Experimentální detekční limit pro methylrtuť byl 0,2 µg/kg.	36
Kapilární elektroforéza pro separaci a stanovení stop anorganických a organických sloučenin rtuti založená tvorbě komplexů sulfonovaného dithizonu ve vodném roztoku. Spektrofotometrická detekce při 480 nm, detekční limit v jednotkách µg/l.	37
Kapilární GC-ICP-MS pro speciaci a stanovení organických sloučenin rtuti v kondenzátech zemního plynu. Derivatizace Hg na dibutylrtuť Grignardovým činidlem. Při nástřiku vzorku 1 µl byl detekční limit elementární rtuti a dimethylrtuti asi 1 µg/l, methylpropyl rtuti, diethylrtuti, methylbutylrtuti, dipropylrtuti a dibutylrtuti ještě asi 5-10 x nižší.	38
Stripping voltametrie komplexů kovů s poly(ethyleniminem) a dalšími látkami.	39
Stanovení rtuti emisní spektrografií	40
Výzkum chemických interferencí při atomizaci a excitaci atomů plazmatem. Vliv kyseliny dusičné na optický emisní a hmotnostní signál.	41
Adsorpce a stanovení Hg(II) uhlíkovými elektrodami modifikovanými jílem.	42
Stanovení monomethylrtuťnatého kationtu a dimethylrtuti metodou CV-AFS po vakuové destilaci za teploty 40 °C a tlaku cca 0,8 Pa	43
Stanovení velmi nízkých koncentrací rtuťnatých iontů ve vodě diferenční pulsní stripping voltametrií. Metoda údajně dovoluje rozlišit rozpuštěnou elementární a iontovou rtuť ve vodě	44
Pravidelné dvouleté přehledy o metodách rozboru složek životního prostředí	45,46
Pravidelné dvouleté přehledy o atomové spektroskopii	47,48
Pravidelné dvouleté přehledy o plynové chromatografii	49,50
Standardizovaná podoba stanovení celkové a rozpuštěné rtuti ve vodách po oxidaci všech jejích forem roztokem chloridu bromného metodou CV-AFS. Je určena pro rozsah 0,5 - 100 ng/l a její minimální detekční limit byl stanoven na 0,2 ng/l.	51,52
Odstraňování interferencí metody FI-CV-AFS způsobených přítomností oxidů dusíku. Pro redukci používán NaBH ₄ .	53
Použití metody isotopického ředění pro chromatografické dělení a stanovení sloučenin rtuti metodou hmotnostní spektrometrie s iontovou pastí.	54
Stanovení rtuti v biologických materiálech a environmentálních vzorcích po pyrolýze s amalgamací a koncovkou AAS	55
Revize starší normy na stanovení rtuti v zemním plynu	56,57

Spektroelektrochemická detekce pro stripping-voltametrii umožňující stanovit rtuť v koncentračním rozsahu $2,5 \cdot 10^{-7}$ až $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l	58
Stanovení rtuti v koncentrovaných minerálních kyselinách používaných pro rozklad vzorků s použitím pozlacené grafitové kyvety metodou atomové absorpční spektrometrie.	59
Stanovení celkového obsahu rtuti v ropě a ropných produktech - porovnání zlepšené metody spalování a záchytu rtuti na pozlaceném písku a oxidace chloridem bromným na mokré cestě s koncovkou CV-AES. Stanovení s chloridem bromným bylo zatíženo značnými negativními chybami.	60
Porovnání metod pro speciaci forem rtuti X-ray spektroskopii	61
Návrh metody stanovení rtuti ve vodách metodou CV-AFS	62
Přehled absorpčních spektrofotometrických metod pro stanovení rtuti v selektivním provedení	63,64
Přehled voltametrických metod pro stanovení rtuti	65
Použití Hopcalitu pro adsorpci par rtuti	66
Stanovení rtuti ve vzdušných aerosolech metodou ETA-AAS	67
Porovnání detekčních limitů při stanovení rtuti metodami CV-AAS a CV-ICP-OES při použití zlatého amalgamátoru	68
Výzkum schopnosti palladia sorbovat páry rtuti při vzniku stříbrného amalgámu	69
Speciace sloučenin rtuti v environmentálních materiálech na základě jejich těkavosti. Stanovení metodou AAS	70
Elektrochemická metoda úpravy grafitové kyvety pro stanovení rtuti metodou ETA-AAS	71
Speciace sloučenin rtuti metodou SPME se zlatým povlakem vytvořeným na grafitovém vláknu s detekcí GC-MS s iontovou pastí.	72
Výzkum velikosti chyb při stanovení rtuti metodou ET-ICP, které jsou způsobeny různými stálostmi jednotlivých sloučenin.	73
Nová metoda prekoncentrace rtuti z vodných roztoků (pitných vod) do membrány vytvořené na křemenném reflektoru s koncovkou TXRF. Rozsah 1-40 $\mu\text{g/l}$ Hg	74
Stanovení anorganických sloučenin rtuti a methylrtuti metodou HPLC s piezoelektrickou detekcí.	75
Výzkum snížení odezvy signálu rtuti v přítomnosti kyselin při použití metody ICP-MS	76
Stripping voltametrie rtuti na zlatem modifikovaných elektrodách	77,78
Využití komplexní sloučeniny s pyrrolidindithiokarbaminem amonným pro prekoncentraci stup rtuti na chromatografické koloně a stanovení metodou ICP-AES.	79
Serparace rtuti po redukcí chloridem cínatým na kovovou rtuť teflonovou membránou do roztoku zředěného manganistanu draselného a stanovení rtuti metodou FIA s optickou detekcí při vlnové délce 528 nm.	80
Metoda stanovení rtuti reverzní FIA-CV-AES	81
Vypracování metody jednostupňové amalgamace u techniky studených par (CV) a její porovnání s technikou dvojité amalgamace	82
Stanovení rtuti ve vínech metodou ET-AAS	83

6. Analyzátorová technika, kontinuální a kvazikontinuální monitorovací systémy

Přístroje pro stanovení rtuti založené na technikách AAS a AFS i ICP-MS nabízí řada výrobců. Jedním z nich je i tuzemská firma Altech, s.r.o., vyrábějící unikátní systém AMA-254. Jde o bezplamenový atomový absorpční spektrofotometr se zlatým amalgamátorem. Zdrojem záření je dobře stabilizovaná nízkotlaká rtuťová výbojka. Optický systém obsahuje dvě různé dlouhé kyvety umístěné souose za sebou v dráze optického paprsku, což umožňuje pro každý vzorek integrálně vyhodnotit termicky uvolněné množství rtuti na vhodnějším z dvou rozsahů. Systém byl vyvinut ve spolupráci skupiny spolupracovníků doc. Hejtmánka a ing. Doležala z VŠCHT Praha a Tesly Holešovice a dosud bylo (včetně předcházejícího modelu TMA) vyrobeno asi 680 ks analyzátorů. Standardní přístroj má dva rozsahy, 0 – 40 a 0 – 600 ng rtuti/vzorek, k dispozici je též kyveta pro nižší rozsah 0 – 10 ng/vzorek. Minimální detekční limit (MDL) je 0,05 ng/vzorek [84,85].

Specializovaná německá firma Mercury Instruments vyrábí již několik let řadu přístrojů pro stanovení rtuti ve vodách, emisích, v pracovním prostředí a rovněž v ovzduší [86]. Analyzátor pro kontinuální měření emisí SM-3 je založen na absorpci UV-záření generovaného vysokofrekvenční bezelektrodovou nízkotlakou rtuťovou výbojkou. V základním provedení má 3 rozsahy: 0-45, 0-75 a 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Plyn před vstupem do měrné kyvety prochází rozžhavenou trubicí s katalyzátorem. Firma vyrábí i kalibrátor pro požadované koncentrace rtuti ve vzduchu MC 3000 (rozsah 10 až 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg) a přenosný analyzátor par kovové rtuti v pracovním prostředí Mercury Tracker 3000 s rozsahy 0 – 100, 0 – 1000 a 0 – 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a s citlivostí 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Citlivost vůči možným interferencím firma neudává.

Zamzow a spolupracovníci referují o sestavení a testování kontinuálního emisního monitoru na principu atomové absorpce. Klíčovým dílem spektrometru je rozkladná mřížka a systém měření intenzity všech spektrálních čar rtuti současně. To umožňuje korigovat přítomnost interferentů přítomných v plynných proudech [87].

Nejbohatší sortiment z výrobců analyzátorů rtuti pro emisní i imisní měření zřejmě nabízí kanadská firma Tekran. Její systém 3300 Speciating Mercury Continuous Emission Monitor je postaven na imisním analyzátoru 2537A, který využívá techniku AFS, a na ředění spalin či jiného měřeného proudu emisí čistým vzduchem. Pro odběr vzorku ze zdroje se používá ředící sonda, kterou je podle potřeby možno zpětně profouknout tlakovým vzduchem. Definovaně nařazený vzorek se vyhřívanými trasami vede do modulu úpravy vzorku. Dělí se na dva proudy: jeden vede přes konvertor, kde se všechny formy převedou na elementární rtuť průchodem přes rozžhavený katalyzátor a kde se současně zachytí chlorovodík. Druhý proud se vede do vodní pračky, kde se odstraní iontové podíly. Po vysušení a odstranění kyselých složek v tomto proudu zůstávají prakticky pouze páry elementární rtuti. Iontová rtuť se získává výpočtem z rozdílu [88].

Nepříliš optimistické je sdělení amerických autorů o testování systémů pro kontinuální emisní monitoring rtuti z uhelných elektráren. Žádný z testovaných komerčně dostupných systémů nevyhověl požadavkům na získávání spolehlivých a přesných dat [89].

Pro kvazikontinuální imisní měření koncentrace celkové rtuti je vedle firmy Tekran třeba jmenovat ještě firmu Analytix Geräte Vertriebs GmbH. Její přístroj Gardis-1A se zapsal do historie měření koncentrace rtuti v atmosféře. Přístroj je založen na principu AAS (dvojpaprskový přístroj s modulací) a používá dva zlaté amalgamátoary. První slouží k zakoncentrování rtuti během odběru, jehož délka se nastavuje podle aktuální koncentrace celkové rtuti ve vzduchu. Standardní přístroj má volby 6, 60 a 600 sekund. Po této době se rtuť termicky přesune na druhý amalgamátor, a po desorpci z druhého amalgamátoru pak malou rychlostí prochází měrnou kyvetou. Údajně je k dispozici zdokonalený model Gardis-3 [90].

7. Použité zkratky

AAS	atomová absorpční spektrometrie
CV-AAS	atomová absorpční spektrometrie s generováním studených par
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
CV-AFS	atomová fluorescenční spektrometrie s generováním studených par
TD-AFS	atomová fluorescenční spektrometrie s termickou desorpčí
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí
NAA	neutronová aktivační analýza
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
OES	optická emisní spektrometrie
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
GC	plynová chromatografie
FIA	flow-injection analýza (nástrík vzorku do proudu tekutiny směřujícího k detektoru)
ID-MS	hmotnostní spektrometrie s izotopickým ředěním
TXRF	X-ray fluorescenční spektrometrie s totálním odrazem
SPME	mikroextrakce na povrch tuhého vlákna

8. Odkazy

Odkazy

- 1 Coetzee, J.F.: Mercury. in Treatise on Analytical Chemistry (Kolthoff, I.M.; Elving, P.J.; Sandell, E.B., eds), Pt.II/Vol.3, Interscience Pubs, New York, 1961.
- 2 GMELINS'S HANDBOOK OF INORGANIC CHEMISTRY (anorganické, komplexní a v poslední době i organokovové sloučeniny. Původní dílo je psáno německy – Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, v posledních letech vychází anglicky. Základní svazek o rtuti má systémové číslo 34 a k tomuto svazku existuje řada dodatků).
- 3 ČSN EN 13211: Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí - Manuální metoda stanovení celkové hmotnostní koncentrace rtuti, leden 2002.
- 4 EPA Method 101A: Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Stationary Sources. CFR, Title 40, Pt. 60, Appendix B, July 1, 1991.
- 5 EPA Method 101: Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Chlor-Alkali Plants (Air Streams). Feb. 2000.
- 6 EPA Method 102: Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Chlor-Alkali Plants (Hydrogen Streams). Feb. 2000.
- 7 EPA Method 29: Determination of Metals Emissions from Stationary Sources. Feb. 2000.
- 8 ASTM D6784-02: Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method).
- 9 Laudal, D.; Nott, B.; Brown, T.; Roberson, R.: Fresenius J. Anal. Chem., 1997, **358**, 397-400. Mercury Speciation Methods for Utility Flue Gas.
- 10 Method ID-140: Mercury vapor in workplace atmospheres. Rev. 1991. Occupational Safety and Health Administration, U.S. Dept. of Labor. Washington, D.C. Viz www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id140/id140.html
- 11 Backup Report No. ID-140: Evaluation of a solid sorbent passive dosimeter for collecting mercury vapor. Rev. 1989. Occupational Safety and Health Administration, U.S. Dept. of Labor. Washington, D.C. Viz www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id140/id140bkr.html
- 12 Method ID-145: Particulate mercury in workplace atmospheres. Rev. 1989. Occupational Safety and Health Administration, U.S. Dept. of Labor. Washington, D.C. Viz www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id145/id145.html.
- 13 Method 6009: Mercury. Issue 2. 1994. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed. (Eller, P.E., ed.). U.S. Dept. of Health and Human Services, CDC, Cincinnati, 1994. Viz www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/6009.pdf
- 14 Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Chapter IO-5: Sampling and Analysis for Atmospheric Mercury. EPA, June 1999.
- 15 Talebi, S.M.; Karimian, R.; Abedi, M.: Fresenius' Environmental Bulletin 2004, **13**(7), 633-638. Sensitive Determination of Gaseous Mercury in Air by Two-stage Gold Amalgamation and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry.
- 16 Bahns, J.T.; Lynds, L.; Stwalley, W.C.; Simmons, V.; Robinson, T.; Bililign, S.: Optics Letters, 1997, **22**(10), 727-729. Airborne-mercury detection by resonant UV laser

- pumping.
- 17 Xiao, Z.; Sommar, J.; Wei, S.; Lindquist, O.: *Fresenius´ J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 386-391. Sampling and determination of gas phase divalent mercury in the air using a KCl coated denuder.
 - 18 Feng, X.; Sommar, J.; Gardfeldt, K.: *Fresenius´ J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 423-428. Improved determination of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders.
 - 19 Sanchez, F.G.; Lopez, M.H.; Dedulanto, A.A.R.: *Mikrochim. Acta*, 1993, **110**(4-6), 167-172. Determination of mercury in industrial workplaces by collection on activated carbon, solvent-extraction and cold-vapor atomic absorption spectrometry.
 - 20 Dommergue, A.; Ferrari, C.; Poissant, L.; Gauchard, P.A.; Boutron, C.F.: *Environ. Sci Technol.*, 2003, **37**, 3289-3297. Diurnal Cycles of Gaseous Mercury within the Snowpack at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada.
 - 21 Ebinghaus, R.; Kock, H.H.; Schmolke, S.R.: *Fresenius´ J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 806-815. Measurement of atmospheric mercury with high time resolution: Recent applications in environmental research and monitoring.
 - 22 Bloom, N.S.; Fitzgerald, W.F.: *Anal. Chim. Acta*, 1988, **208**, 151. Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level by Low Temperature Gas Chromatography with Cold-Vapor Atomic Fluorescence Detection.
 - 23 Quevauviller, P.; Filippelli, M.; Horvat, M.: *Trac-Trends in Anal. Chem.*, 2000, **19** (2-3), 157-166. Method Performance Evaluation for Methylmercury Determination in Fish and Sediment.
 - 24 Mercury Speciation by Coupling Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry with Flow Injection on-line Preconcentration and Liquid Chromatographic Separation.
 - 25 Brito, E.M.S.; Guimaraes, J.R.D.: *Appl. Organometal. Chem.*, 1999, **13**, 487-493. Comparative Tests on the Efficiency of Three Methods of Methylmercury Extraction in Environmental Samples.
 - 26 Ceccarelli, C.; Picon, A.R.: *Petrol. Sci Technol.*, 2000, **18**(9-10), 1055-1075. Total Mercury Determination in Naphtas by either Atomic Fluorescence or Absorption Spectroscopy.
 - 27 Shafawi, A.; Ebdon, L.; Foulkes, M.; Stockwell, P.; Corns, W.: *Analyst*, 1999, **124**, 185-189. Determination of Total Mercury in Hydrocarbons and Natural Gas Condensate by Atomic Fluorescence Spectrometry.
 - 28 Heyward, M.P.; Hurle, R.L.; Sauerhammer, B.: *Anal. Commun.*, 1997, **34**(10), 279-281. Determination of the recovery of dimethylmercury and diphenylmercury extracted from organic solvents and liquid condensate with bromine water using cold vapor atomic absorption spectrometry.
 - 29 Ubillus, F.; Alegria, A.; Barbera, R.; Farre, R.; Lagarda, M.J.: *Food Chem.*, 2000, **71**(4), 529-533. Methylmercury and inorganic mercury determination in fish by cold vapour generation atomic absorption spectrometry.
 - 30 Scerbo, R.; Barghigiani, C.: *Environ. Tech.*, 1998, **19**(3), 339-342. Organic Mercury Determination in Fish Samples using an Automatic Mercury Analyser.
 - 31 Lind, N.; Holmgren, E.; Friberg, L.; Vahter, M.: *Fresenius´ J. Anal. Chem.*, 1994, **348**(12), 815-819. Demethylation of Methylmercury during Inorganic Mercury Determination by the Magos Cold Vapor Atomic-Absorption.

- 32 Robles, L.C.; Feo, J.C.; Aller, A.J.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, **423**, 255-264. Selective preconcentration of phenyl-mercury by living *Escherichia coli* and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry.
- 33 Bloom, N.S.: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 438-443. Analysis and Stability of Mercury Speciation in Petroleum Hydrocarbons.
- 34 Qvarnström, Johanna; Lambertsson, L.; Havarinasab, S.; Hultman, P.; Frech, W.: *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 4120-4124. Determination of Methylmercury, Ethylmercury, and Inorganic Mercury in Mouse Tissues, Following Administration of Thimerosal, by Specific-Isotope Dilution GC-Inductively Coupled Plasma-MS.
- 35 Monteiro, A.C.P.; de Andrade, L.S.N.; de Campos, R.C.: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 353-357. On-line mercury and methylmercury pre-concentration by adsorption of their dithiophosphoric acid diacyl ester chelates on a C18 column and cold-vapor atomic absorption detection.
- 36 Slaets, Sofie; Adams, F.; Rodriguez Pereiro, I.; Lobiński, R.: *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 851-857. Optimization of the Coupling of Multicapillary GC with ICP-MS for Mercury Speciation Analysis in Biological Materials.
- 37 Jones, P.; Hardy, S.: *J. Chrom., A*, 1997, **765**, 345-352. Development of a capillary electrophoretic method for the separation and determination of trace inorganic and organomercury species utilizing the formation of highly absorbing water soluble dithizone complexes.
- 38 Bouyssiere, B.; Baco, F.; Savary, L.; Lobiński, R.: *J. Chrom., A*, 2002, **976**, 431-439. Speciation analysis for mercury in gas condensates with inductively coupled plasma mass spectrometric detection.
- 39 Osipova, E.A.; Sladkov, V.E.; Kamenev, A.I.; Shkinev, V.M.; Geckeler, K.E.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, **404**, 231-40. Determination of Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) by stripping voltammetry in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membrane filtration.
- 40 Smith, F.M.: *Appl. Spectr.*, 1965, **19**(1), 87-89. Mercury-204 determination by emission spectroscopy.
- 41 Liu, Jian: Chemical Interferences on the Atomization Yield of High Reduction Potential Elements - Signal Suppression in the Plasma Source Spectrometry. *Doktorská disertační práce. Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Duisburg*, 2001.
- 42 Kula, P.; Navrátilová, Z.; Kulová, P.; Kotouček, M.: *Anal. Chim. Acta*, 1999, **385**, 91-101. Sorption and determination of Hg(II) on clay modified carbon paste electrodes.
- 43 Morrison, M.A.; Weber, J. H.: *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, **11**, 761-769. Determination of monomethylmercury cation in sediments by vacuum distillation followed by hydride derivatization and atomic fluorescence spectrometric detection.
- 44 Meyer, S.; Scholz, F.; Trittler, R.: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1966, **356**, 247-252. Determination of inorganic ionic mercury down to $5 \times 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$ by differential-pulse anodic stripping voltammetry.
- 45 Koester, C. J.; Simonich, S. L.; Esser, B. K.: *Anal. Chem.*, 2003, **75**(12), 2813-2829. Environmental Analysis (Review).
- 46 Clement, R. E.; Yang, P. W.; Koester, C. J.: *Anal. Chem.*, 2001, **73**(12); 2761-2790. Environmental Analysis (Review).
- 47 Bings, N.H.; Bogaerts, A.; Broekaert, J. A. C.: *Anal. Chem.*, 2004, **76**(12), 3313-3336. Atomic Spectroscopy (Review).

- 48 Bings, N.H.; Boegaerts, A.; Broekaert, J.A.C.: *Anal.Chem.*, 2002, **74**(12), 2691-2712. Atomic Spectroscopy (Review).
- 49 Eiceman, G. A.; Gardea-Torresdey, J.; Overton, E.; Carney, K.; Dorman, F.: *Anal. Chem.*, 2004, **76**(12), 3387-3394. Gas Chromatography (Review).
- 50 Eiceman, G. A.; Gardea-Torresdey, J.; Overton, E.; Carney, K.; Dorman, F.: *Anal. Chem.*, 2002; **74**(12); 2771-2780. Gas Chromatography (Review).
- 51 EPA Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Aug. 2002.
- 52 Federal Register: Oct. 29, 2002 (volume 67, Number 209), page 65876-65888: Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants; Measurement of Mercury in Water; Revisions to EPA Method 1631.
- 53 Rokkjaer, I.; Hoyer, B.; Jensen, N.: *Talanta*, 1993, **40**(5), 729-735. Interference by volatile nitrogen-oxides in the determination of mercury by flow-injection cold vapor atomic absorption spectrometry.
- 54 Barshick, C.M.; Barshick, A.S.; Walsh, E.B.; Vance, M.A.; Britt, P.F.: *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 483-488. Application of Isotope Dilution to Ion Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
- 55 Costley, C.T.; Mossop, K.F.; Dean, J.R.; Garden, L.M.; Marshall, J.; Carroll, J.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, 405, 179-183. Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation.
- 56 ISO 6978-1:2003. Natural gas -- Determination of mercury -- Part 1: Sampling of mercury by chemisorption on iodine.
- 57 ISO 6978-2:2003. Natural gas -- Determination of mercury -- Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy.
- 58 Maghasi, Anne, T.; Conklin, S.D.; Shtoyko, Tanya, Piruska, A.; Richardson, J.N.; Seliskar, C.J.; Heineman, W.R.: *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1458-1465. Spectrochemical Sensing Based on Attenuated Total Internal Reflectance Stripping Voltammetry. 2. Determination of Mercury and Lead.
- 59 Hladký, Z.; Ríšová, J; Fišera, M.: *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**(8), 691-692. Determination of Mercury in Concentrated Mineral Acids by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry using Gold Amalgamation.
- 60 Liang, L.; Horvat, M.; Fajon, V.; Prosenc, N.; Li, H.; Pang. P.: *Energy & Fuels*, 2003, **17**, 1175-1179. Comparison of Improved Combustion/Trap Technique to Wet Extraction Methods for Determination of Mercury in Crude Oil and Related Products by Atomic Fluorescence.
- 61 Kim, C.S.; Bloom, N.C.; Rytuba, J.J.; Brown Jr.,G.E.: *Environ. Sci Technol.*, 2003, **37**, 5102-5108. Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods.
- 62 EPA Method 245.7.: Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Draft. January 2001. EPA-821-R-01-008. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division. Washington, DC.
- 63 Malát, M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia. Praha. 1973. Kapitola 5.2.8 Rtuť (str.262-269, dodatky 799-800).

- 64 Malát, M.: Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů. SNTL. Praha. 1988. Kapitola 4.38 Rtuť (str.274-281).
- 65 Vydra F.; Štulík K.; Juláková E.: Rozpouštěcí polarografie a voltametrie, SNTL, Praha 1977, str. 225: Stanovení rtuti.
- 66 Mniszek, W.; Zielonka, U.; Masny, N.: Chem. Anal., 1991, **36**(3), 483-491. Hoppcalite application as a sorbent for mercury determination.
- 67 Yu, J.C.; Zhang, B.C.; Lai, Y.K.: Spectrochim. Acta, B, 2000, **55**(4), 395-402. Direct Determination of mercury in atmospheric particulate matter by graphite plate filtration-electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction.
- 68 Campos, R.C.; daSilveira, C.L.P.; Lima, R.: Atom.Spectr., 1997, **18**(2), 55-59. Detection limits for mercury determination by CV-AAS and CV-ICP-AES using gold trap preconcentration.
- 69 Neme, A.L.; Wagner, W.C.; O'Brien, W.J.: Dent. Mater., 1999, **15**(6), 382-389. Effects of palladium addition on emission of mercury vapor from dental amalgam.
- 70 Fernandez-Rivas, C.; Muñoz-Olivas, R.; Camara, C.: Fresenius' J. Anal. Chem., 2001, **371**(8), 1124-1129. Coupling pervaporation to AAS for inorganic and organic mercury determination. A new approach to speciation of Hg in environmental samples.
- 71 Moreno, R.G.M.; de Oliveira, E.; Pedrotti, J.J.; Oliveira, P.V.: Spectrochim. Acta, B, 2002, **57**(4), 769-778. An electrochemical flow-cell for permanent modification of graphite tube with palladium for mercury determination by electrothermal atomic absorption spectrometry.
- 72 Guo, F.; Gorecki, T.; Irish, D.; Pawliszyn, J.: Anal. Commun., 1996, **33**(10), 361-364. Solid-phase microextraction combined with electrochemistry.
- 73 Snell, J.P.; Bjorn, E.; Frech, W.: J.Anal. At. Spectr., 2000, **15**(4), 397-402. Investigation of errors introduced by the species distribution of mercury in organic solutions on total mercury determination by electrothermal vaporisation-inductively coupled plasma mass spectrometry.
- 74 Koulouridakis, P.E.; Kallithrakas-Kontos, N.G.: Anal.Chem., 2004, **76**(15), 4315-4319. Selective mercury determination after complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis.
- 75 Palenzuela, B.; Manganiello, L.; Rios, A.; Valcarel, M.: Anal. Chim. Acta, 2004, **511**(2), 289-294. Monitoring inorganic mercury and methylmercury species with liquid chromatography-piezoelectric detection.
- 76 Jian, L.; Goessler, W.; Irgolic, K.J.: Fresenius' J. Anal. Chem., 2000, **366**(1), 48-53. Mercury determination with ICP-MS: signal suppression by acids.
- 77 Stojko, N.Y.; Brainina, K.Z.; Faller, C.; Henze, G.: Anal. Chim. Acta, 1998, **371**(2-3), 145-153. Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes. I. Development of the modified electrodes.
- 78 Faller, C.; Stojko, N.Y.; Henze, G.; Brainina, K.Z.: Anal. Chim. Acta, 1999, **396**(2-3), 195-202. Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes - Determination of mercury traces using PDC/Au(III) modified electrodes.
- 79 Anthemidis, A.N.; Zachariadis, G.A.; Michos, C.E.; Stratis, J.A.: Anal. Bioanal. Chem., 2004, **379**(5-6), 764-769. Time-based on-line preconcentration cold vapour generation procedure for ultra-trace mercury determination - with inductively plasma atomic emission spectrometry.

- 80** Amini, N.; Cardwell, T.J.; Cattrall, R.W.; Morrison, R.J.S.; Kolev, S.D.: *Talanta*, 2004, **63**(4), 1069-1075. On-line determination of mercury(II) by membrane separation flow injection analysis.
- 81** De Andrade, J.C.; Bueno, M.: *Spectrochim. Acta, B*, 1994, **49**(8), 787-795. A continuous-flow cold vapor procedure for mercury determination by atomic-emission using the reverse flow-injection approach.
- 82** Liang, L.; Blooms, N.S.; *J. Anal. At. Spectr.*, 1993, **8**(4), 591-594. Determination of total mercury by single-stage gold amalgamation with cold vapor atomic spectrometric detection.
- 83** Karadjova, I.; Arpadjan, S.; Cvetkovic, J.; Stafilov, T.: *Mikrochim. Acta*, 2004, **147**(1-2), 39-43. Sensitive method for trace determination of mercury in wines using electrothermal atomic absorption spectrometry.
- 84** Doležal, J.: Stopová analýza celkové a organicky vázané rtuti v sedimentech vod metodou AAS. Diplomová práce. VŠCHT v Praze, fakulta chemické technologie, katedra analytické chemie. Praha, 1976.
- 85** Vyskočilová, Olga.; Doležal, J.; Hlaváč, R.: osobní sdělení, listopad 2004.
- 86** Mercury Instruments GmbH, Liebigstrasse 11b, D-85757 Karlsfeld. Viz www.mercury-instruments.de
- 87** Zamzow, D.S.; Bajic, S.J.; Eckels, D.E.; Baldwin, D.P.; Winterrowd, C.; Keeney, R.: *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(8), 3774-3783. Real-time Atomic Absorption Mercury Continuous Emission Monitor.
- 88** Tekran Inc., 330 Nantucked Boulevard, Toronto, Canada M1P 2P4. Viz www.tekran.com
- 89** Laudal, D.L.; Thompson, J.S.; Pavlish, J.H.; Brickett, L.A.; Chu, P.: *Process. Technol.*, 2004, **85**(6-7), 501-511. Use of Continuous Mercury Monitors at Coal-Fired Utilities.
- 90** Analytix Geräte Vertriebs GmbH, D-31295 Burgdorf. Viz www.spektrometer.de