

# WPLYW WARUNKÓW POBIERANIA PRÓBEK NA WYNIKI POMIARÓW STĘŻENIA RTĘCI W POWIETRZU

<sup>1</sup>Halina PYTA, <sup>2</sup>Magdalena GRZEGORCZYK, <sup>1</sup>Rafał ZAJUSZ

<sup>1</sup>Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 41-800 Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34

<sup>2</sup>Instytut Metali Nieżelaznych, 44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5

[pyta@ipis.zabrze.pl](mailto:pyta@ipis.zabrze.pl)

## STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono niektóre aspekty pobierania próbek powietrza w manualnych oznaczeniach stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM). Ustalono, że bezpieczny przedział natężenia przepływu powietrza to 200 – 300 dm<sup>3</sup>/min. Do badań chemicznej specjacji rtęci celowe jest wydłużenie czasu pobierania próbki do 48 h. Ponadto stwierdzono, że w rutynowych pomiarach nie ma potrzeby stosowania każdorazowo dodatkowej złotej pułapki, zabezpieczającej przed tzw. przebiciem złoża. Zaleca się jej stosowanie w sytuacji spodziewanego wysokiego stężenia TGM.

### 1. Wprowadzenie

Spektakularne przypadki masowych zatruc związkami rtęci (Japonia, Irak) spowodowały, że obieg rtęci w środowisku, w tej części, która może być kontrolowana przez człowieka, podlega coraz ostrzejszym restrykcjom. Mówi się o konieczności limitowania emisji rtęci w odniesieniu do niektórych form działalności wytwórczej i określaniu dopuszczalnych zawartości tego pierwiastka w środowisku. Globalną emisję rtęci pochodzenia naturalnego szacuje się od 2 do 6 tys. Mg/rok, podczas gdy emisję pochodzenia antropogenicznego ocenia się na ponad 2 tys. Mg/rok, z czego aż 2/3 pochodzi ze spalania paliw kopalnych [1, 2]. Jakkolwiek ładunek rtęci odprowadzanej do środowiska maleje, to jej zawartość w niektórych komponentach środowiska rośnie (gleby, osady denne). Istotną rolę w globalnym obiegu rtęci pełni atmosfera, która umożliwia transport i deponowanie tego pierwiastka w znacznej odległości od źródeł emisji. Rtcę w powietrzu może występować jako tzw. całkowita rtec gazowa TGM (*Total Gaseous Mercury*) oraz rtec związana z pyłem zawieszonym - TPM (*Total Particulate Mercury*). TGM to pary rtęci pierwiastkowej Hg<sup>0</sup> (95÷99 %) oraz lotne związki rtęci dwuwartościowej Hg<sup>+2</sup>, głównie w postaci HgCl<sub>2</sub>. Związki rtęci dwuwartościowej określane są w nomenklaturze specjacji rtęci jako reaktywna rtec gazowa - RGM (*Reactive Gaseous Mercury*); są to formy rozpuszczalne, które wraz z opadem atmosferycznym mogą być deponowane na powierzchni ziemi. W fazie gazowej mogą występować również organiczne związki rtęci (metylo-, etylo- i dimetylortec) [3]. Stężenie TGM przyjmuje wartości rzędu od kilku dziesiątych do kilkudziesięciu ng/m<sup>3</sup>, a TPM – od kilku do kilku tys. pg/m<sup>3</sup> [4]. Aby ustalić na ile wiarygodny jest tak szeroki przedział zmienności stężenia konieczne jest wdrożenie referencyjnych technik poboru i analizy chemicznej próbek powietrza i opadu atmosferycznego na zawartość określonych form rtęci. Aktualnie, w Komitecie Technicznym TC 264 CEN, WG25, przygotowywane są projekty referencyjnych metodyk oznaczania rtęci w powietrzu., w tym: *Ambient air quality - Standard method for the determination of total gaseous mercury*, której wdrożenie przewidziano w 2010 r. (najdalej w 2011 r.). Wdrożenie ww metodyki jest koniecznym warunkiem realizacji celów założonych w Dyrektywie 2004/107/WE, która zaleca obligatoryjne oznaczanie całkowitej rtęci gazowej i mokrej depozycji rtęci na stanowiskach tła regionalnego.

W pracy omówiono wybrane aspekty metodyki pobierania próbek powietrza, które mają wpływ na wynik oznaczenia zawartości TGM, a które różnią się nieco od wytycznych zawartych w ww projekcie normy. Przedstawione wyniki uzyskano na etapie weryfikacji metodyki

pomiarowej, poprzedzającej serię badań fizycznej i chemicznej specjacji rtęci w obrębie Aglomeracji Górnośląskiej.

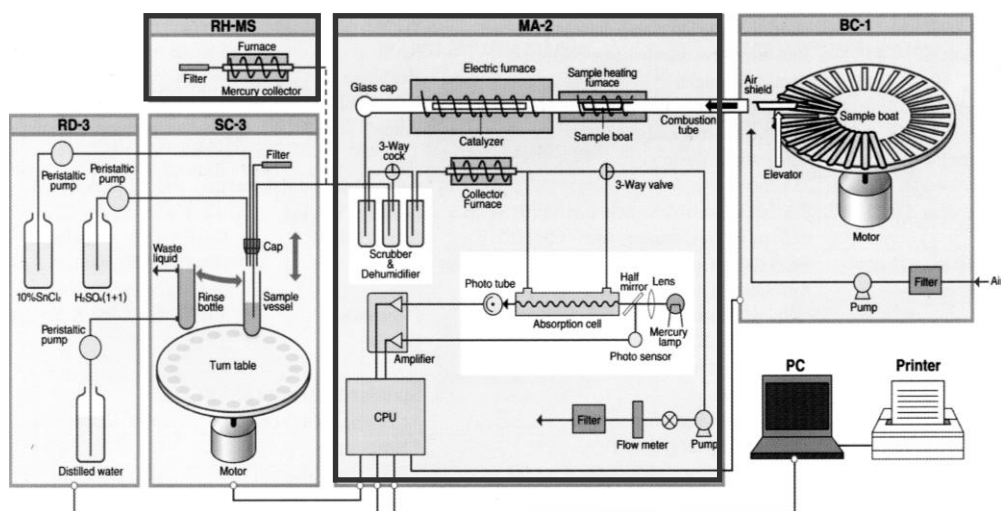
## 2. Metodyka badań

Projekt referencyjnej metodyki pomiarów stężenia TGM przewiduje wykorzystanie automatycznych analizatorów rtęci i opcjonalnie oznaczeń manualnych – z sorpcją na złocie i z zastosowaniem techniki zimnych par w układzie absorpcyjnej spektrometrii atomowej (CVAAS – *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*) bądź fluorescencyjnej (CVAFS – *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry*). Wytyczne dotyczące pomiarów manualnych przywołane w projekcie metodyki zostały opracowane na potrzeby monitoringu tła regionalnego w stacjach sieci EMEP [5] i przetestowane w trakcie polowych badań zgodności z pomiarami automatycznymi [6].

Próbki do badań pobierano w sezonie zimowym 2007/2008, na stanowisku zlokalizowanym na terenie IPIŚ PAN w Zabrze, na wysokości około 4 m n.p.t. Instytut położony jest w centralnej części miasta, poza jego ścisłym centrum, w dzielnicy mieszkaniowej. Od wschodu i zachodu znajdują się osiedla nowych bloków mieszkalnych, w odległości około 100 m na północny-wschód od stanowiska pomiarowego – kilka budynków jednorodzinnych, a w odległości około 400 m – osiedle 3-piętrowych budynków z indywidualnymi paleniskami węglowymi.

Próbki powietrza do badań pobierano za pomocą dwukanałowych aspiratorów gazowych, z rejestracją objętości przepuszczonego powietrza, czasu pracy, ciśnienia i temperatury otoczenia. Zakres pracy aspiratorów z gwarantowaną dokładnością pomiaru natężenia przepływu 2,5% wynosił dla ASP3-II ZAM Kęty i PVS 150Z Atomservice odpowiednio 2-14 dm<sup>3</sup>/h oraz 10-60 dm<sup>3</sup>/h. Natężenie przepływu powietrza zmieniano początkowo w zakresie od 350 do 650 cm<sup>3</sup>/min, a następnie od 100 do 400 cm<sup>3</sup>/min. Zalecane natężenie przepływu, zgodnie z projektem referencyjnej metodyki pomiarowej, powinno wynosić od 100-200 do 400-500 dm<sup>3</sup>/min, czas pobierania próbki od 12 do 24 h, a objętość pobranego powietrza od 0,1 do 1 m<sup>3</sup>. Ww projekt zaleca oznaczanie rtęci gazowej w układzie podwójnej amalgamacji. Pierwszy etap amalgamacji wykonywany był z użyciem zewnętrznej złotej pułapki, drugi etap - wewnątrz analizatora rtęci. Do zagęszczania par rtęci z powietrza użyto próbników M165 Nippon Instruments (złota pułapka) - rurka kwarcowa o długości 165 mm z ~1 cm warstwą złoża w postaci diatomitu pokrytego złotem. Dla ochrony złoża przed zapyleniem i spadkiem efektywności sorpcji, na wlocie do próbników, w lekkich oprawkach Ø25 umieszczano filtr szklany. Wszystkie połączenia po stronie ssącej pułapki wykonano z teflonu, oprawki – z poliwęglanu.

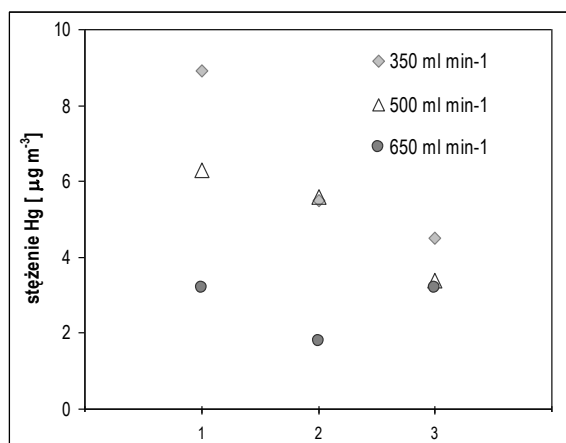
Analizę chemiczną próbników wykonano w IMN Gliwice, z użyciem aparatu MA-2 firmy Nippon Instruments Corp. Deklarowana przez producenta czułość analizatora rtęci wynosi 0,002 ng. Oznaczanie rtęci zaadsorbowanej na próbniku M165 odbywało się z użyciem specjalnej przystawki RH-MS (rys. 1), w której mocowano próbnik w celu ogrzania go do temperatury 500°C w strumieniu oczyszczonego powietrza. Wydzielone termicznie pary rtęci przechodząc przez układ skrubarów, były oczyszczane z interferujących substancji (np. Se), osuszane (element Peltiera), a następnie kierowane do ogrzewanej złotej pułapki, gdzie następowała adsorpcja par rtęci. Podczas adsorpcji pułapka ogrzewana była do temperatury 150°C aby zapobiec kondensacji pary wodnej. Zaadsorbowana rtęć była następnie uwalniana przez ogrzanie do temperatury 800°C i kierowana do kwarcowej kuwety, umieszczonej na drodze promieniowania lampy rtęciowej. Zawartość rtęci oznaczono techniką CVAAS przez pomiar absorpcji promieniowania lampy rtęciowej przy długości fali 253,7 nm. Kalibrację analizatora wykonywano przez dozowanie określonej objętości par rtęci na rurkę M165, umieszczoną w przystawce RH. Granica oznaczalności metody dla próbki pobieranej przez 24 h z natężeniem przepływu 500 dm<sup>3</sup>/min wynosiła 0,150 ng/m<sup>3</sup> [7].



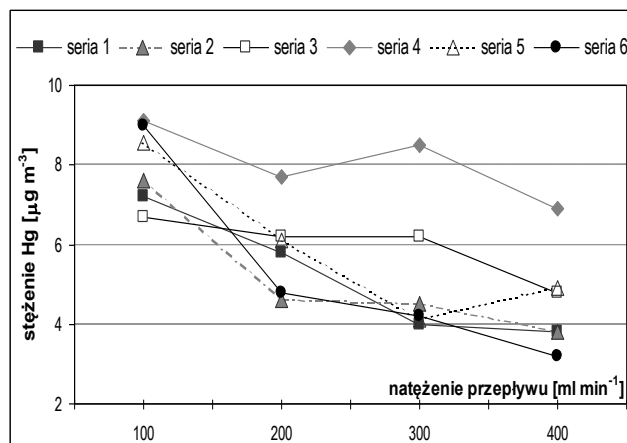
Rys. 1. Schemat analizatora rtęci MA-2 Nippon Instruments Corp. z przystawką RH do analizy próbek gazowych

### 3. Omówienie wyników

Początkowe pomiary stężenia rtęci pobieranej z różną prędkością wykazały znaczne zróżnicowanie oznaczanej zawartości TGM. Wykonano 3 serie pomiarowe zadając maksymalne zalecane natężenie przepływu  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$  oraz przepływ o 30% niższy i o 30% wyższy, tj.  $350$  i  $650 \text{ cm}^3/\text{min}$  (rys. 2). Następnie wykonano bardziej szczegółowe pomiary stężenia TGM przy natężeniu przepływu poniżej maksymalnej zalecanej wartości  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Wyniki dla 4 różnych nastaw wydajności aspiratorów przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Stężenie TGM przy różnym natężeniu przepływu



Rys. 3. Stężenie TGM w zależności od natężenia przepływu powietrza

Oba wykresy wskazują na zależność wyniku pomiaru stężenia TGM od prędkości pobierania próbki. Wartość stężenia jest tym wyższa, im niższe natężenie przepływu powietrza, przy czym różnice te są widoczne przy porównaniu skrajnych nastaw wydajności aspiratorów i mniej wyraźne w przypadku sąsiednich wydajności, w zakresie  $200\text{-}300 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Stężenie TGM jest przy natężeniu  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  o 30% wyższe niż przy przepływie  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Na taką zależność składa się większa efektywność sorpcji rtęci przy niższej prędkości przepływu i w pewnej części większy błąd pomiaru strumienia objętości powietrza, w pobliżu dolnej granicy wydajności aspiratorów. Wynika stąd jasne zalecenie prowadzenia pomiarów przy możliwie najniższym natężeniu

przepływu. W analizowanym przypadku, zakładając minimalne stężenie TGM = 1 ng/m<sup>3</sup> i czas pobierania próbki 24 h, najniższe natężenie przepływu umożliwiające zgromadzenie masy rtęci powyżej granicy oznaczalności wynosi 150 cm<sup>3</sup>/min. Alternatywą jest wydłużenie czasu pobierania próbki np. do 48 h, co przy niskim stężeniu TGM i tak może okazać się niewystarczające do badania chemicznej specjacji rtęci (RGM stanowi około 10% poziomu TGM).

Przedstawiony projekt metodyki referencyjnej zakłada stosowanie układu dwóch połączonych szeregowo złotych pułapek, w celu zabezpieczenia przed przebicciem złoża pierwszej pułapki. Wyniki zestawione w tabeli poniżej sugerują, że nawet przy wysokim stężeniu TGM i znacznej objętości pobranego powietrza (1,5 m<sup>3</sup>) takie zagrożenie nie występuje, gdyż zawartość TGM w drugiej pułapce nie przekracza 1% masy rtęci w pierwszej pułapce.

Tabela 3. Stężenie TGM w układzie dwóch złotych pułapek przy różnej prędkości pobierania próbek powietrza

200 cm <sup>3</sup> /min.		500 cm <sup>3</sup> /min.	
Pułapka nr 1	Pułapka nr 2	Pułapka nr 1	Pułapka nr 2
Stężenie TGM [ng/m <sup>3</sup> ]			
4,4	p.g.o.	4,1	p.g.o.
21,0	p.g.o.	18,7	0,154
7,7	p.g.o.	6,4	p.g.o.
5,2	p.g.o.	4,6	p.g.o.
4,3	p.g.o.	4,0	p.g.o.

p.g.o. – poniżej granicy oznaczalności

#### 4. Wnioski

W pracy omówiono niektóre aspekty pobierania próbek powietrza w manualnych pomiarach TGM. Jednym z tych aspektów było określenie optymalnego natężenia przepływu powietrza, drugim – konieczności dublowania złotej pułapki. Ustalono, że bezpieczny przedział natężenia przepływu powietrza w analizowanym układzie to 200 - 300 cm<sup>3</sup>/min. Stwierdzono, że nie ma potrzeby korzystania każdorazowo z dodatkowej pułapki. Zaleca się stosować drugą pułapkę okresowo, kontrolnie i w sytuacji spodziewanego wysokiego stężenia TGM.

*Pracę sfinansowano ze środków projektu MNISW Nr N53207332/2888*

#### Literatura

1. Morita M., Yoshinaga J., Edmonds J.S.: The determination of mercury species in environmental and biological samples. *Pure and App. Chemistry*, 1998, vol. 70, 1585-1615.
2. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S.: Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000, *Atm. Environ.*, 2006, vol. 40, 4048-4063.
3. Schroeder W. H., Muthe J.: Atmospheric mercury – an overview. *Atm. Environ.*, 1998, vol. 32, 809-822
4. Boszke L., Siepak J.: Wybrane aspekty specjacji rtęci w powietrzu atmosferycznym. *Ekol. Techn.*, 2002, nr 3, 67-75.
5. NILU: EMEP manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC Report 1/95, 2001.
6. Ebinghaus R., Kock H., Temme C.: Field Intercomparison of Mercury Measurements within EMEP. Final Report 2006.
7. Szmyd E.: Ocena dokładności i precyzji metody oznaczania całkowitej rtęci gazowej w powietrzu. Opracowanie na zlec. IPiŚ PAN, Gliwice, styczeń 2008 (praca niepublikowana).