

METODY POMIARÓW ZAWARTOŚCI RTĘCI W PYLE ZAWIESZONYM

Halina PYTA

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 41-800 Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34
pyta@ipis.zabrze.pl

STRESZCZENIE

W pracy omówiono stosowane metody separacji pyłu zawieszonego, całkowitego bądź różnych jego frakcji, umożliwiające analizę zawartości rtęci związanej z fazą stałą aerozolu atmosferycznego. Scharakteryzowano konwencjonalne techniki pobierania próbek pyłu, oparte na metodzie filtracji, omówiono zalety i wady stosowania różnych materiałów filtracyjnych oraz sposoby ich wstępnej preparatyki. Zwrócono uwagę na problem sorpcji/desorpcji gazowych form rtęci w trakcie filtracji próbek pyłu i przedstawiono rozwiązania zapobiegające temu zjawisku – układy z denuderami. Omówiono metody oznaczania zawartości rtęci w pyle – tradycyjne metody spektroskopowe wraz ze sposobem przygotowania próbki do badań oraz użyteczne przy jednoczesnej ocenie wielu składników pyłu metody analizy jądrowej. Ponadto przedstawiono dotychczasowe doświadczenia analizy specjacyjnej rtęci w pyle.

1. Wprowadzenie

Udział masowy rtęci związanej z pyłem zawieszonym (TPM, *Total Particulate Mercury*) stanowi zazwyczaj kilka % całkowitej ilości rtęci obecnej w powietrzu. Wg Hladikovej i in. [1] przeciętny udział TPM wynosi nieco ponad 2% w obszarach rolniczych i 6% w obszarach zurbanizowanych (Słowacja, badania w latach 1991-1996). Stężenie TPM wyraża się zwykle w pg/m^3 , ale w obszarach przemysłowych notowano również poziomy zbliżone do stężenia rtęci gazowej, rzędu ng/m^3 [2], a udział TPM wzrastał lokalnie powyżej 40% [1]. TPM odgrywa istotną rolę w suchej i mokrej depozycji tego pierwiastka do środowiska, niewspółmierną do udziału tej formy Hg w całkowitym stężeniu rtęci atmosferycznej. Suche osiadanie pyłu, utlenianie zawartej w pyle słabo rozpuszczalnej w wodzie rtęci elementarnej Hg^0 do formy jonowej Hg^{+2} oraz wymywanie cząstek pyłu i soli rtęci dobrze rozpuszczalnych w wodzie, składają się na mechanizm samooczyszczania atmosfery z rtęci. Bloxam wykazał, że dwukrotny wzrost stężenia TPM spowodował 1,6-krotny wzrost wielkości mokrej depozycji rtęci [2]. Czas przebywania TPM w powietrzu, w odróżnieniu do czasu życia par Hg^0 , jest stosunkowo krótki i wynosi od kilku godzin do kilku tygodni [3-5]. Prędkość opadania cząstek pyłu jest zależna od średnicy tych cząstek i zmienia się w zakresie 0,1-1 cm/s [6]. Ziarna grubsze opadają w pobliżu źródła emisji, drobniejsze, o znacznie dłuższym czasie suchej depozycji, są unoszone dalej od źródła. Tak więc w przypadku rtęci związanej z pyłem można mówić co najwyżej o lokalnej bądź regionalnej skali zanieczyszczenia.

Rtęć w pyle zawieszonym jest wynikiem bezpośredniej emisji do powietrza i adsorpcji rtęci gazowej (głównie Hg^{2+} , ale i Hg^0), rozpuszczania związków Hg w wilgotnych cząstkach aerozoli oraz inkluzji minerałów zawierających Hg w strukturę cząstek aerozoli [7, 8]. Rtęć w formie związanej z pyłem zawieszonym jest tylko częściowo efektem emisji pierwotnej. Im dalej od źródła, tym większy wpływ na stężenie TPM i chemiczną specjację Hg w pyle mają wtórne mechanizmy wzbogacania – sorpcja i konwersja rtęci gazowej na granicy faz cząstka stała-powietrze [7, 9, 10].

2. Pobieranie próbek pyłu techniką konwencjonalną i w układzie z denuderem

Próbki pyłu mogą być pobierane w sposób konwencjonalny, tj. za pomocą poborników nisko- (LVS) lub wysokoobjętościowych (HVS). Pył wydzielany jest ze strumienia powietrza techniką filtracyjną, z użyciem podkładów o strukturze włóknistej bądź membran z tworzyw sztucznych, rzadziej za pomocą upakowanej waty kwarcowej [11, 12]. W przypadku LVS najczęściej stosuje się oprawki typu *filter pack* [11, 13, 14]. W przypadku poborników LVS i HVS zastosowanie znalazły impaktory, najczęściej wielostopniowe impaktory kaskadowe [10, 13, 15]. Zwykle stosuje się płytki impakcyjne pokryte specjalnym spoiwem podnoszącym efektywność separacji cząstek. Głównymi wadami impaktorów są: odbijanie cząstek od powierzchni impakcyjnej, straty na ściankach, zmienna robocza czułość wydzielania pyłu (tzw. *cross-sensitivity*) oraz pracochłonność obsługi. Lu i Schroeder [2] jako metodę umożliwiającą wydzielenie rtęci związanej z pyłem wymieniają również zestawy płuczek bełkotkowa/impinger, stosowane w pierwszych doświadczeniach z rtęcią atmosferyczną [16, 17]. Płuczki zawierały kwasy z dodatkiem lub bez czynnika utleniającego (KMnO₄ lub K₂Cr₂O₇). Efektywność pobierania całkowitej rtęci atmosferycznej (gazowej i związanej z pyłem) przy użyciu płuczek była wysoka, przekraczała 95%. Stężenie rtęci w pyłe oznaczono jako różnicę między stężeniem rtęci całkowitej i gazowej. Biorąc jednak pod uwagę niewielki udział masowy rtęci związanej z pyłem w stosunku do całkowitej zawartości rtęci w atmosferze, metoda nie należała do dokładnych i była stosowana sporadycznie, w sytuacji spodziewanego dużego stężenia Hg w pyłe [13]. Charakterystykę poszczególnych metod pobierania próbek pyłu przedstawiono w tabeli 1, opracowanej na podstawie [2].

Tabela 1. Konwencjonalne techniki pobierania próbek pyłu do oznaczeń na zawartość Hg

Pobieranie próbki	Natężenie przepływu [dm ³ /min]	Liczba frakcji pyłu	Uwagi
Filtracja z wykorzystaniem oprawek <i>filter pack</i>	2-30	1	Najczęściej używane z filtrami z włókien szklanych lub kwarcowych. Średnica pobieranych cząstek wynosi ~0,3-100 μm. W celu oszacowania stężenia frakcji pyłu całkowitego/respirabilnego, o różnej średnicy cząstek, można na wlocie zastosować selekcję rozmiarów.
Rurki z watą/węglą kwarcową	0,3-4	1	Małe ryzyko zanieczyszczeń, mała efektywność wydzielania pyłu, przy dużej wilgotności możliwość zatrzymywania gazowej rtęci reaktywnej
Impaktory Kaskadowe	0,5-30	3-5	Pył jest frakcjonowany przy przechodzeniu strumienia powietrza przez otwory o różnej średnicy
Płuczki z roztworem pochłaniającym	1	1	Używane do oznaczania rtęci całkowitej, w tym fazy gazowej i związanej z pyłem

Przy pobieraniu próbek pyłu techniką filtracji efektywność procesu zależy od rozmiaru i składu cząstki, od szybkości przepływu powietrza i od materiału filtra. Ogólną charakterystykę stosowanych materiałów filtracyjnych przedstawia tabela 2 [2]. Materiał filtracyjny zawiera pewną ilość zanieczyszczeń, która może być istotnym czynnikiem przy ustalaniu progu detekcji metody, kiedy okres pobierania próbek jest krótki (kilka godzin), a ilość pobranego analitu mała. Największą zawartością metali ciężkich charakteryzują się filtry z włókien szklanych, natomiast najmniejszą membrany teflonowe [18]. Przed użyciem filtry wymagają dodatkowego oczyszczenia: przemywania roztworem kwasu [13, 19] lub

prażenia w wysokiej temperaturze (np. 500°C) [11, 12, 14, 20]. Prażeniu poddaje się filtry z włókien szklanych i kwarcowych. Pozostałe należy przemywać. W przypadku oznaczania rtęci metodami analizy jądrowej filtry dodatkowo testuje się w różnych warunkach eksperymentalnych, ponieważ mogą ulegać zniszczeniu (np. spaleniu) w wyniku działania promieniowania; w metodzie PIXE – mogą rozpadać się pod wpływem bombardowania cząstkami.

Tabela 2. Ogólna charakterystyka materiałów filtracyjnych stosowanych do pobierania próbek pyłu na zawartość Hg

Materiał filtracyjny	Zalety	Wady
Filtry z włókien szklanych, kwarcowych	Dobra wytrzymałość mechaniczna, małe opory przepływu, obojętne na kwasy (oprócz HF) i rozpuszczalniki organiczne, wytrzymują w wysokich temperaturach, (~500°C - włókna szklane, 900°C - włókna kwarcowe), tanie i proste w użyciu	Szeroki przedział rozmiarów i gęstości porów (mała efektywność pobierania cząstek <0,3 μm, rozmiary i dystrybucja porów zmienia się wraz z temperaturą, możliwa adsorpcja nieorganicznych, gazowych form rtęci
Filtry celulozowe	Małe opory przepływu (pobieranie wysoko-objętościowe), niskie zanieczyszczenie pierwiastkami śladowymi, tanie i proste w użyciu	Szeroki przedział rozmiarów i gęstości porów (mała efektywność pobierania cząstek <0,3 μm)
Membrany polipropylenowe	Dobra wytrzymałość mechaniczna, obojętne na stężone kwasy, środki alkaliczne i utleniające, mogą być używane między innymi w metodzie PIXE ¹	Niska temperatura operacyjna (107°C)
Membrany teflonowe	Dobra wytrzymałość mechaniczna, obojętne na kwasy i rozpuszczalniki organiczne, hydrofobowe, niskie tło analityczne, dostępne różne wielkości porów, odpowiednie do analiz NAA ² lub XRF ³	Kosztowne, mogą zatrzymywać nieorganiczne gazowe formy rtęci, jak pary HgCl ₂

¹ Particle Induced X-Ray Emission - rentgenowska analiza spektralna ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi

² Neutron Activation Analysis - neutronowa analiza aktywacyjna

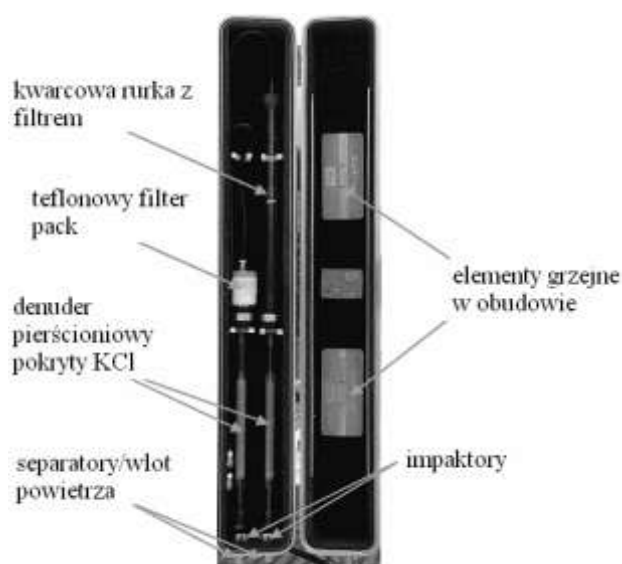
³ X-Ray Fluorescence - fluorescencja promieniowania rentgenowskiego

Wyboru odpowiedniego materiału filtra dokonuje się biorąc pod uwagę warunki pobierania próbek i docelową metodę analizy chemicznej. Istotnym kryterium jest niewrażliwość na inne związki obecne w powietrzu, niskie tło analityczne, małe opory przepływu, duża wytrzymałość mechaniczna. Uwzględniając powyższe, w praktyce najczęściej stosuje się filtry z włókien kwarcowych i szklanych. Do pobierania rtęci na wate mineralną stosuje się rurki ze szkła boro-krzemowego lub kwarcowe, rzadziej z teflonu, sporadycznie ze stali nierdzewnej. W porównaniu do opravek typu *filter pack* rurka z wata kwarcową/szklaną posiada mniejszy przekrój poprzeczny, tak więc natężenie przepływu powietrza nie może przekraczać kilku dm³/min., co ogranicza ilość pobieranego analitu i wymaga stosowania czulej metody detekcji. W przypadku wełny szklanej/kwarcowej umieszczonej w rurce nie ma bezpośredniego narażenia na zanieczyszczenie materiału, jak w przypadku opravek typu *filter pack*. Wełna szklana nie jest jednak całkowicie obojętna; adsorbuje rtęć elementarną, dimetylortęć, HgCl₂ i CH₃HgCl [3, 21, 22]. Stąd wyniki uzyskiwane tą metodą, zwłaszcza w warunkach wysokiej wilgotności powietrza, mogą wykazywać pewne odchylenie od wartości rzeczywistych [11]. Zalety opravek typu *filter*

pack i waty kwarcowej łączy zminiaturyzowane urządzenie o nazwie AES Mini-SamplRTM, opracowane przez Lu i in. [23]. Urządzenie to składa się z rurki kwarcowej ϕ 6, zawierającej kwarcowy krążek filtracyjny w oprawce. Zaletą jest łatwe czyszczenie wszystkich elementów przez wygrzewanie w 500°C oraz małe i powtarzalne wartości ślepych prób. Dzięki temu uzyskano małe odchylenie standardowe w kolejnych powtórzeniach (poniżej $\pm 2 \text{ pg/m}^3$, $n = 4$) i niską granicę oznaczalności (14 pg Hg dla trzykrotnej wartości odchylenia standardowego przy oznaczaniu ślepych prób).

Pobieranie próbek konwencjonalną techniką filtracji wg niektórych autorów może powodować błędy. Formy rtęci słabo związane z pyłem mogą ulegać „wydmuchaniu” (*blow off*) przez strumień przepływającego powietrza lub też mogą odparować razem z wodą obecną w materiale filtra i wydzielonego pyłu. Gdy cząstki pyłu zebrane na filtrze pozostają w kontakcie z dużą objętością powietrza, zawierającego znaczącą ilość rtęci gazowej, niektóre jej formy mogą adsorbować się na cząstkach pyłu [6].

W celu uniknięcia oddziaływań między wydzielonymi na filtrze cząstkami pyłu a rtęcią gazową rozwinięto technikę z zastosowaniem denuderów [21, 24]. Do badań rtęci najczęściej stosowano denudery pierścieniowe z kwarcu, których wewnętrzne powierzchnie pokryto metalem szlachetnym - początkowo srebrem [25] później złotem [21, 24]. Filtr umieszczano za denuderem, w celu wyeliminowania sorpcji rtęci gazowej, która ulegała amalgamacji w denuderze [23]. Tym niemniej badania powierzchni filtra w układzie z denuderem wykonane za pomocą elektroskopu skaningowego (SEM) wykazały obecność drobinek amalgamatu Au-Hg porywanego z powierzchni denudera [23], a uzyskiwane stężenia rtęci były wyższe niż wyniki otrzymywane za pomocą AES-MiniSamplRTM [26], co stawiało pod znakiem zapytania zasadność stosowania tego typu rozwiązań [15]. W kolejnych doświadczeniach wykorzystano układy z denuderami do wiązania gazowej rtęci reaktywnej (RGM), z powierzchnią powlekaną KCl [27] oraz denudery powlekanie KJ do pochłaniania ozonu z powietrza dopływającego do filtra, w celu przeciwdziałaniu utlenianiu Hg^0 do Hg^{2+} [28]. Denudery sprawdziły się w szczególności w badaniach drobnych cząstek, o średnicy $< 2,5 \mu\text{m}$ (rys. 1) [27, 28].



Rys. 1. Układ do manualnego pobierania rtęci atmosferycznej – filtr umieszczono za denuderem [27]; na wieku obudowy zamontowano podgrzewacze denuderów

Wzbogacanie pyłu związkami RGM nie zostało dotąd opisane ilościowo, z uwagi na niewielką liczbę przeprowadzonych eksperymentów. Zaobserwowano także niedoszacowanie stężenia Hg w pyłe na skutek desorpcji rtęci gazowej w badaniach morskich warstw granicznych, przy porównaniu szeregu próbek krótkookresowych (2-3 h) z długookresowymi (6-12 h). Charakterystykę tego zjawiska opisano w [8, 29]. Możliwym mechanizmem utraty masy Hg jest reakcja redukcji Hg^{2+} do Hg^0 , która ma miejsce przy dłuższych okresach pobierania próbki bez denudacji fazy gazowej. Efektywność tego procesu zależy głównie od konwersji aerozoli i gazów w badanym środowisku oraz od ilości wody związanej z cząstkami stałymi. Nie jest do końca jasne, czy zjawisko to występuje poza środowiskiem morskim. Straty rtęci związanej z pyłem wydzielonym na filtrach mogą być również efektem fizycznego „wydmuchiwanie” rtęci gazowej słabo związanej z cząsteczkami pyłu.

3. Oznaczanie zawartości rtęci metodami spektroskopowymi i analizy jądrowej

Techniki stosowane do oznaczania zawartości Hg można podzielić na dwie grupy: klasyczne metody spektroskopowe i metody analizy jądrowej. Ze względu na większą dostępność sprzętu, wysoką czułość i efektywność ekonomiczną metody spektroskopowe są stosowane powszechniej. Detekcja rtęci metodami spektroskopowymi wymaga uwolnienia rtęci elementarnej z matrycy próbki lub wcześniejszej konwersji Hg^+ lub Hg^{2+} do Hg^0 . Zasadniczo przygotowanie próbki polega na roztwarzaniu w kwasach lub rozkładzie termicznym [11-14, 17, 20, 22, 23, 30]. W kwasowym roztwarzaniu próbki rtęć jest wydzielana z pyłu przy użyciu jednego lub kilku czynników utleniających w środowisku kwaśnym. Niekompletny rozkład matrycy może być źródłem błędnych wyników analitycznych. Wymaga się więc zastosowania wysokich temperatur lub/i wysokiego ciśnienia oraz dłuższych czasów roztwarzania (godzin lub dni). Reagenty najczęściej używane to kwasy HF, HCl, H_2SO_4 i HNO_3 , a jako czynnik utleniający – BrCl i $KMnO_4$. Wadą kwasowego roztwarzania jest prącochłonność, ryzyko strat rtęci (parowanie Hg^0) i ryzyko zanieczyszczenia próbek rtęcią, znajdującą się w pomieszczeniach laboratorium, jeżeli proces przygotowania nie odbywa się w pomieszczeniu o statusie tzw. *clean room*. Warto zaznaczyć, że projekt Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego dot. pomiarów depozycji atmosferycznej (podobna metodyka oznaczania Hg, jak przy analizie pyłu z mineralizacją próbki) nie wymaga obecnie stosowania tego rodzaju reżimów laboratoryjnych w odróżnieniu do *EPA Method IO-5* w sprawie pomiarów rtęci atmosferycznej, która bezwzględnie zaleca przygotowanie i oznaczanie prób Hg w pomieszczeniach *clean room 100*.

Różne przypadki kwasowego roztwarzania przedstawiono w tabeli 3 [2]. W analizie Hg, roztwarzanie kwasowe jest związane z tzw. procedurą zimnych par, w której do próbki po utlenianiu kwasowym, dozuje się czynnik redukujący Hg^{2+} do Hg^0 . Czynnikiem redukującym są najczęściej $SnCl_2$ lub NH_2OH w silnie kwasowym środowisku, $NaBH_4$ czy kwas askorbinowy. Pary Hg^0 wydzielone z roztworu wprowadza się do spektrometru, gdzie w celu wzmocnienia sygnału analitycznego są one zatężane na złotej pułapce, którą bezpośrednio przed detekcją Hg poddaje się termicznej desorpcji.

Rozkład termiczny (pirolityczny) polega na wygrzewaniu próbki pyłu w wysokiej temperaturze w atmosferze redukcji (Ar, He, N_2). Wszystkie formy rtęci mogą być termicznie desorbowane i przekształcone w formę elementarną w temperaturze $900^\circ C$. Piroliza jest metodą szybką, bez ryzyka zanieczyszczenia (brak kontaktu z próbką na etapie przygotowywania i analizy, brak dodatkowych reagentów). Również wymagana jest prekoncentracja próbki na pułapce wewnątrz analizatora poprzez amalgamację ze złotem. Dzięki temu zmniejsza się próg detekcji oraz ryzyko zanieczyszczenia parą wodną, NO_2 , SO_2 , O_3 i innymi nieorganicznymi lub organicznymi produktami rozkładu próbki, posiadającymi silne pasmo absorpcyjne lub fluorescencyjne, bliskie analitycznej długości fali dla Hg [31].

Tabela 3. Przykłady różnych metod oznaczania rtęci w pyłe

Miejsce badań	Materiał filtra	Przygotowanie próbki	Metoda analizy	Stężenie Hg ng/m ³	Źródło literatury
Detroit, MI (USA)	Włókno szklane	Ekstrakcja HF i HNO ₃ -H ₂ SO ₄ , utlenianie ~1% KMnO ₄	CVAAS ¹	0,12-0,55	[14]
Region Wielkich Jezior i Vermont (USA)	Włókno szklane	Ekstrakcja 10% HNO ₃ , roztwarzanie mikrofalowe	CVAFS ²	0,001-0,086	[13]
Floryda (USA)	Polipropylen	HCl+HNO+HF, w bombie teflonowej	CVAFS	0,002-0,018	[30]
South Haven, MI (USA)	Włókno szklane	10% r-r 70% HNO ₃ /30% H ₂ SO ₄ , w ultradźwiękach	CVAFS	0,015-0,03	[32]
Windsor, Ontario (Kanada)	Włókno szklane	Ekstrakcja kwasem	CVAFS	0,043-0,190	[11]
	Wełna kwarcowa	Rozkład termiczny		0,23-0,81	
Toronto, Ontario (Kanada)	Włókno kwarcowe	Rozkład termiczny	CVAFS	0,003-0,09	[23]
Northcentral Wisconsin (USA)	Wełna kwarcowa	Rozkład termiczny	CVAFS	0,02	[20]
Önsala (Szwecja)	Wełna kwarcowa	Redukcja NaBH ₄ i rozkład termiczny	Brak danych	0,007-0,086	[22]
Göteborg (Szwecja)	Wełna kwarcowa	Rozkład termiczny	CVAFS	0,11-0,57	[21, 25]
South Haven, MI (USA)	Teflon	12 h napromieniowanie strumieniem neutronów, 10 ¹³ n/sec.cm ³	NAA	0,08-0,29	[32]
Alta Floresta, (Brazylia), sklepy ze złotem	Polipropylen	Bombardowanie protonami	PIXE	31 (pył drobny); 72 (pył gruby)	[17]

¹ Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry – absorpcyjna spektrometria atomowa w układzie zimnych par

² Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry – fluorescencyjna spektrometria atomowa w układzie zimnych par

W detekcji rtęci stosuje się atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS) i fluorescencyjną (AFS). Używa się promieniowania UV o długości fali 253,7 nm. W AAS mierzy się energię zaabsorbowaną przez atomy Hg, natomiast w AFS mierzy się promieniowanie emitowane podczas powrotu atomów Hg ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. AFS posiada niższy próg detekcji, dzięki czemu jest stosowana częściej.

Jakkolwiek w detekcji rtęci metody spektrometryczne nie mają konkurencji (dotyczy to wszystkich form rtęci w środowisku), to w odniesieniu do analizy rtęci w pyłe znane są przykłady zastosowania neutronowej analizy aktywacyjnej (NAA) lub emisji promieniowania X wzbudzonej protonami (PIXE) [17, 32]. Porównanie głównych cech wymienionych metod spektroskopowych i analizy jądrowej przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie niektórych cech metod spektroskopowych i analizy jądrowej.

Cecha	Spektrometria w układzie zimnych par (CVAAS, CVAFS)	Analiza jądrowa (NAA, PIXE)
Możliwość analizy wielu składników	Nie	Tak
Przygotowanie próbki	Tak	Nie
Możliwość badań polowych	Tak	Nie
Efektywność ekonomiczna	Tak	Nie
Niszczenie próbki	Tak	Nie
Czas analizy	~2 min	Kilka dni lub więcej dla NAA, minuty lub dłużej dla PIXE

Obie techniki (NAA i PIXE) mają charakter nieniszczący i są stosowane do analizy powierzchniowej lub cienkich warstw. Mają jednak swoje ograniczenia: PIXE nie nadaje się do analizy lotnych związków Hg ze względu na wykorzystywanie próżni 10^{-6} Tr, ale umożliwia oznaczenie zawartości Hg w próbkach pyłu o niewielkiej masie 10-100 μg [17]. NAA z kolei ma wysoki próg detekcji i jest bardzo czuła na obecność niektórych pierwiastków (Na, Br, Cl, Al) w materiale filtracyjnym, co może zmieniać obraz widma. Ponadto wymaga długiego czasu naświetlania próbki, ale jednocześnie umożliwia wykrywanie większej ilości pierwiastków.

Podczas naświetlania w metodzie NAA naturalne izotopy rtęci ^{196}Hg i ^{202}Hg są przekształcane w izotopy radioaktywne ^{197}Hg i ^{203}Hg , posiadające okresy półrozpadu odpowiednio 24 h i 46 dni. Intensywność promieniowania γ emitowanego podczas rozpadu jest proporcjonalna do stężenia Hg w próbce. Ważne jest także dobranie odpowiednio wytrzymałego materiału filtra.

Keeler i in. [13] wykazali zgodność pomiędzy NAA a CVAAS, w połączeniu z ekstrakcją i amalgamacją. Metodykę NAA zwalidowano przy użyciu standardowego materiału odniesienia (*Urban Particulate NIST SRM 1648*). Lamborg i in. [32] wykazali, że zawartość rtęci w pyłe oznaczona metodą NAA była większa niż w metodzie CVAAS z amalgamacją. Jako przyczynę podano obecność w grubszej frakcji pyłu form rtęci nie poddających się ekstrahowaniu. Hacon i in. [17] stwierdzili dobrą zależność między PIXE i CVAAS.

4. Specjacja rtęci w pyłe zawieszonym

Badania specjacji rtęci związanej z pyłem zawieszonym umożliwiają identyfikację i ocenę ilościową różnych form rtęci, które mogą być klasyfikowane w zależności od:

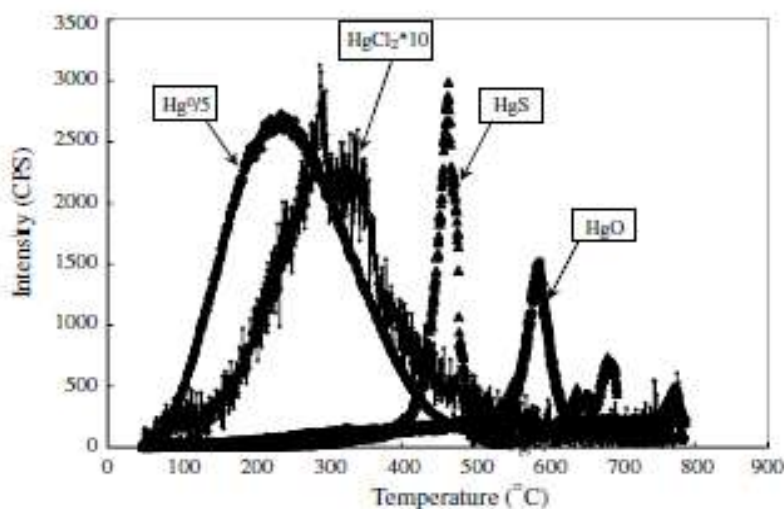
- rozmiarów cząstek pyłu,
- odporności chemicznej form Hg w pyłe na działanie różnych czynników ekstrakcyjnych,
- temperatury termodesorpcji związków Hg w pyłe.

Cząstki, w zależności od rozmiaru frakcji, mogą być pobierane przy użyciu cyklonów [32], filtrów membranowych o różnej średnicy porów [17] oraz impaktorów kaskadowych [13]. Najwyższe stężenie rtęci ($1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) odnotowano w Dewas (Indie) we frakcji 5,4-10,9 μm [33]. Z kolei w Detroit (USA) większość pobranej rtęci znaleziono we frakcjach o masowych medianach średnicy cząstek równych odpowiednio 0,6 i 0,18 μm [13]. W sklepach ze złotem w Alta Foresta (Brazylia) wyższe stężenie rtęci – $72 \text{ ng}/\text{m}^3$ – odnotowano w grubszej frakcji pyłu; we frakcji drobnej stężenie to wyniosło $31 \text{ ng}/\text{m}^3$ [17].

Rtęć związana z pyłem była klasyfikowana ze względu na jej powinowactwo chemiczne. Przeprowadzono ekstrakcję rtęci pobranej na węglę kwarcową za pomocą borowodoru sodu (NaBH_4). Uwolnioną w tym procesie rtęć zdefiniowano jako ulegającą redukcji za pomocą NaBH_4 , a pozostałą zawartość rtęci poddano redukcji termicznej w temperaturze 800°C . Wykazano, że 57%-85% całkowitej masy rtęci w analizowanych próbkach pyłu stanowiła rtęć ulegająca redukcji przy użyciu NaBH_4 [22].

Pierwsze próby związane ze specjacją Hg w pyłe, uwzględniającą termodesorpcję różnych form Hg, prowadzono w połowie lat 90-tych [34]. Wygrzewano certyfikowany materiał odniesienia – *Urban Particulate NIST SRM 1648*. W kolejnych oznaczeniach wykazano, że 40% i 89% Hg zostało uwolnione w czasie, gdy temperatura sięgnęła odpowiednio 180°C i 300°C . Ponad 90% Hg wydzielono z wzorca w temperaturze 540°C .

Złożoną analizę specjacyjną Hg w pyłe przeprowadzono w Toronto (Kanada) w 2001 r., przy pomocy spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), ze wstępną obróbką termiczną w specjalnie skonstruowanym piecu, pozwalającym na ciągłe ogrzewanie z jednoczesnym wprowadzaniem wydzielanych związków Hg za pomocą gazu nośnego (Ar) bezpośrednio do układu detektora [35]. Jako materiał wzorcowy wykorzystano spreparowane próbki popiołu lotnego z *Ontario Power Generation* (OPG), które wstępnie wyprażono (4h w temperaturze 500°C) w celu usunięcia Hg. Następnie do próbek dozowano znane ilości Hg^0 , HgO , HgCl_2 , HgS . Istotą badania była analiza uwalniania się określonych form rtęci w różnej temperaturze, przy jednostajnym ogrzewaniu próbki z krokiem temperaturowym $50^\circ/\text{min}$. Analiza specjalnie spreparowanych próbek wzorcowych metodą ICP-MS dała widmo wzorcowe zależności intensywności strumienia powstałych jonów od temperatury (termogram), z charakterystycznymi pikami świadczącymi o obecności dodanych związków Hg. Termogram wzorcowego materiału przedstawiono na rys. 2.



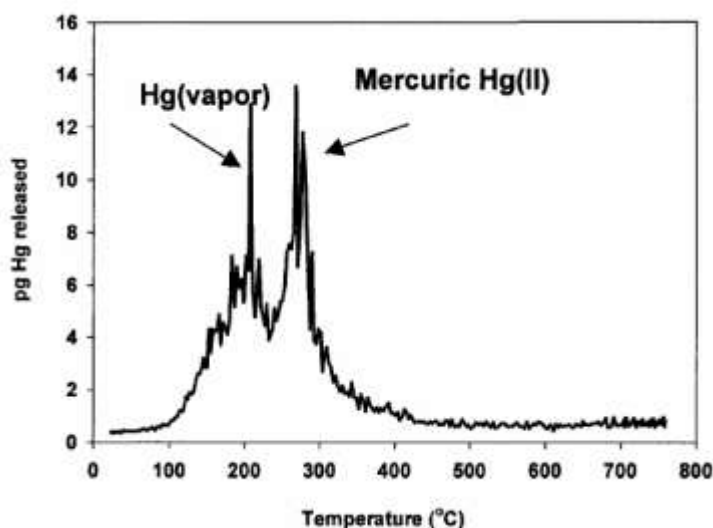
Rys. 2. Termogram materiału wzorcowego (popiół lotny z OPG), wstępnie prażony z dodatkiem znanych ilości Hg^0 , HgO , HgCl_2 , HgS [35]

Weryfikację metody przeprowadzono za pomocą referencyjnego materiału odniesienia *Coal Fly Ash NIST SRM 1633b*, w wyniku czego otrzymano termogram z charakterystycznym pikiem, świadczącym o obecności HgCl_2 . Za pomocą zminiaturyzowanego urządzenia AES-

MiniSamplRTM, opisanego wcześniej przez Lu i Schroedera [23], pobrano w Toronto trzy próbki pyłu zawieszonego i wykonano ich wielokrotną analizę, porównując otrzymane termogramy z termogramem wzorcowym. Wyniki oznaczeń wykazały, że głównymi formami rtęci w pyłe są Hg^0 (27% m/m), HgCl_2 (23% m/m), HgS (9% m/m), HgO (40% m/m). Średnie stężenia poszczególnych form wyniosły odpowiednio: Hg^0 – 6,8 pg/m^3 ; HgCl_2 – 5,8 pg/m^3 ; HgS – 2,3 pg/m^3 ; HgO – 9,8 pg/m^3 . Średnie stężenie rtęci całkowitej wyniosło 24,8 pg/m^3 [35].

Występowanie różnych form rtęci związanych z pyłem zawieszonym zależy od miejsca pobierania próbki i rodzaju pyłu (suchy pył zawieszony w powietrzu lub zawieszony w kroplach deszczu). Formy rtęci związane z pyłem zawieszonym w powietrzu to mieszanina głównie rozpuszczalnych form Hg^{2+} (np. HgCl_2) i Hg^0 . Natomiast rtęć związana z pyłem zawieszonym w kroplach deszczu/mgły to głównie HgO i HgS [35].

Nowszym rozwiązaniem układu ICP-MS, wykorzystanego do ilościowego badania różnych form rtęci w pyłe zawieszonym jest HRICP-MS (ICP-MS o wyższej rozdzielczości, HR) [36]. W strumieniu przepływającego argonu mierzono uwalnianie się różnych form rtęci związanej z pyłem zawieszonym, podczas ogrzewania próbki z szybkością 1^o/s w zakresie temperatury od 25°C do 750°C (rys. 3). Uwalniane ilości rtęci oznaczano w układzie *on-line* metodą rozcieńczenia izotopowego (ID - *isotope dilution*) zimnych par wzbogaconych nastrzykiem ^{200}Hg i ^{201}Hg . Metoda rozcieńczenia izotopowego polega na dodaniu do próbki znanej ilości stabilnego izotopu. Mierzony jest stosunek stężenia izotopu o największej zawartości do stężenia izotopu dodanego. Dokładność metody oceniono przy użyciu referencyjnego materiału odniesienia *Coal Fly Ash NIST 1633b*. Odzysk Hg z wzorca był zgodny z certyfikowaną zawartością Hg. Granica wykrywalności tej metody wynosi 20 fg. Stwierdzono, że w temperaturze poniżej 350°C z próbki zostaje wydzielona cała zawartość rtęci. Proces uwalniania rtęci odbywa się dając charakterystyczny dwumodalny rozkład stężenia Hg w funkcji temperatury, w którym pierwszy pik przypisano desorpcji par Hg^0 , a drugi pik – formie jonowej Hg^{2+} [6].



Rys. 3. Termogram uwalniania Hg w układzie ID-CV-HRICP-MS z próbek PM_{2,5-10} pobranych w Detroit (MI) USA [6]

5. Podsumowanie

Pomiary zawartości rtęci w pyłe zawieszonym są jednym z elementów specjacji fizycznej rtęci atmosferycznej. Jakkolwiek od około 20 lat istnieją możliwości oznaczania zawartości rtęci w pyłe na poziomie pg/m^3 , dzięki dostępności odpowiednio czułych metod instrumentalnej analizy spektroskopowej, to wciąż brakuje informacji nt. specjacji chemicznej form rtęci związanych z pyłem, które decydują o biologicznej dostępności tego pierwiastka w środowisku wodno-gruntowym, zdolności do kumulowania się w sieci zależności troficznych i w efekcie – o potencjalnych zagrożeniach dla zdrowia człowieka. Badanie zawartości rtęci w pyłe zawieszonym jest jednym z elementów monitoringu rtęci na stanowiskach *Mercury Deposition Network* w USA i w Kanadzie. W krajach UE nie prowadzi się obligatoryjnego monitoringu rtęci w pyłe, w związku z wątpliwościami dotyczącymi wiarygodnej metodyki pobierania próbek pyłu.

W pracy omówiono stosowane metody separacji pyłu zawieszonego w powietrzu do celów oznaczania zawartości rtęci. Zostały przedstawione konwencjonalne techniki pobierania próbek pyłu z wykorzystaniem mechanizmu filtracji, zalety i wady różnych materiałów filtracyjnych oraz techniczne warunki ich wykorzystania i wstępnej preparatyki. Zwrócono uwagę na problem sorpcji gazowej rtęci atmosferycznej na etapie filtracji próbki, o wielokrotnie wyższym stężeniu niż w pyłe, która w pewnych warunkach może istotnie wpływać na wynik pomiaru. Pokazano rozwiązania techniczne zapobiegające temu zjawisku – układy z denuderami wiążącymi pary rtęci, z których praktyczne znaczenie mają dziś denudery z aktywną warstwą KCl, zatrzymującą reaktywną rtęć gazową. Układy tego typu przystosowane do oznaczeń manualnych dostępne są komercyjnie na rynku amerykańskim. Ponadto rozwiązanie to znalazło zastosowanie w systemach przeznaczonych do automatycznych pomiarów rtęci w pyłe zawieszonym.

Przedstawiono również metody oznaczania zawartości rtęci w pyłe – tradycyjnie stosowane i wciąż bezkonkurencyjne w analizie Hg techniki spektroskopowe (CVAFS, CVAAS), selektywne, o wysokiej czułości oraz stosowane sporadycznie metody analizy jądrowej (NAA, PIXE, XRF), użyteczne przy ocenie wielu elementarnych składników pyłu. Opisano różne sposoby przygotowania próbki do oznaczeń spektroskopowych.

W ostatniej części pracy omówiono wyniki nielicznych eksperymentów dedykowanych badaniom specjacji chemicznej Hg w pyłe, z których wynika, że główną formą Hg może być łatwo biodostępny, dobrze rozpuszczalny w wodzie HgCl_2 .

Literatura

1. Hladikova V., Petrik J., Jursa S., Ursinyova M., Kočan J.: Atmospheric mercury levels in the Slovak Republic, *Chemosphere*, 2001, 45, 801-806
2. Lu J.Y., Schroeder W.H.: Sampling and Determination of Particulate Mercury in Ambient Air: a review, *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 112, 279-295
3. Slemr F., Schuster G., Seiler W.: Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1985, 3, 407-434
4. Lindqvist O., Rodhe H.: Atmospheric mercury – a review, *Tellus*, 1985, 37B, 136-159
5. Schroeder W. H., Muthe J. Atmospheric mercury – an overview. *Atmospheric Environment*, 1998, 32, 809-822
6. Landis, M. S., Lynam, M. M., Stevens, R. K.: The monitoring and modelling of mercury species in support of local, regional and global modelling. W: Pirrone, N., & Mahaffey, K. R. (red.), *Dynamics of mercury pollution on regional and global scales: atmospheric processes and human exposures around the world*. Springer, New York, 2005, 123-151

7. Forlano L., Hedgecock I.M., Pirrone N.: Elemental gas phase atmospheric mercury as it interacts with the ambient aerosol and its subsequent speciation and deposition. *Sci. Total Environ.*, 2000, 259, 211-222
8. Malcolm, E. G., Keeler, G. J.: Evidence for a sampling artifact for particulate-phase mercury in the marine atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2007, 41, 3352-3359
9. Sakata M., Marumoto K.: Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmos. Environ.* 2002, 36, 239-246
10. Xiu G.L., Jin Q., Hang D., Shi S., Huang X., Zghang W., BaoL., Gao P., Chen B.: Characterization of size fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air. *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 419-427
11. Schroeder W.H., Keeler G., Kock H.H., Roussel P., Schneeberger D., Schaedlich F.: International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1995, 80, 611-620
12. Ebinghaus R., Kock H.H., Jennings S.G., McCartin P., Orren M.J.: Measurements of atmospheric mercury concentrations in Northwestern i Central Europe — Comparison of experimental data and model results. *Atmos. Environ.*, 1995, 29, 3333-3344
13. Keeler G.J., Glinsorn G., Pirrone N.: Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformation and sources. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1995, 80, 159-168
14. Pirrone N., Keeler G.J., Warner P.O.: Trends of ambient concentrations and deposition fluxes of particulate trace metals in Detroit from 1982 to 1992. *Sci. Total Environ.*, 1995, 162, 43-61
15. Wang Z., Zhang X., Chen Z., Zhang Y.: Mercury concentrations in size-fractionated airborne particles at urban and suburban sites in Beijing, China. *Atmos. Environ.*, 2006, 40, 2194-2201
16. Brosset C., Lord E.: Mercury in precipitation and ambient air a new scenario. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1991, 56, 493-506
17. Hacon S., Artaxo P., Gerab F., Yamasoe M.A., Campos R.C., Conti L.F., De Lacerda L.D.: Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon Basin *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1995, 80, 273-283
18. Schroeder W.H., Dobson M., Kane D.M., Johnson D.N.: Toxic trace elements associated with airborne particulate matter—a review. *JAPCA*, 1987, 37, 1267-1285
19. Pollman C., Gill G. Landing W.M., Guentzel J.L., Bare D., Porcella D., Zillioux E., Atkeson, T.: Overview of the Florida Atmospheric Mercury Study (FAMS) *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1995, 80, 285-290
20. Fitzgerald W.F., Mason R.P., Vandal G.M.: Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions *Water, Air, and Soil Pollut.* 1991, 56, 745-767
21. Xiao Z.F., Munthe J., Lindqvist O.: Sampling and determination of gaseous and particulate mercury in the atmosphere using gold-coated denuders. *Water, Air, and Soil Pollut.* 1991, 56, 141-151
22. Brosset C., Lord E.: Mercury in precipitation and ambient air - a new scenario. *Water, Air, and Soil Pollut.* 1991, 56, 493-506
23. Lu J.Y., Schroeder W.H., Berg T., Munthe J., Schneeberger D. and Schaedlich, F.: A Device for Sampling and Determination of Total Particulate Mercury in Ambient Air. *Anal. Chem.*, 1998, 70, 2403-2408
24. Munthe J., Schroeder W.H., Xiao Z., Lindqvist O.: Removal of gaseous mercury from air using a gold coated denuder. *Atmos. Environ.*, 1990, 24A, 2271-2274

25. Kvietkus K., Xiao Z., Lindqvist O.: Denuder-based techniques for sampling, separation and analysis of gaseous and particulate mercury in air. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1995, 80, 1209-1216
26. Ebinghaus R., Jennings S.G., Schroeder, Berg T., Donaghy ., Guentzel J., Kenny C., Kock H.H., Kvietkus K., Landing W., Mühleck T., Munthe J., Prestbo E.M., Schneeberger D., Slemr F., Sommar J., Urba A., Wallschläger D., Xiao Z.: Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 3063-3073
27. Landis, M.S., Stevens, R.K., Schaedlich, F., Prestbo, E. Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury, *Env. Sci. Technol.*, 2002, 36, 3000-3009
28. Lynam, M.M., Keeler, G.J.: Artifacts associated with the measurements of particulate mercury in an urban environment: The influence of elevated ozone concentrations. *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 3081-3088
29. Malcolm, E.G., Keeler, G.J., Landis, M.S.: The effects of the coastal environment on the atmospheric mercury cycle, *J. Geophys. Res.*, 2003, 108, 4357
30. Guentzel J.L., Landing, W.M., Gill G.A., Pollman C.D.: Atmospheric deposition of mercury in Florida: The FAMS project (1992–1994). *Water, Air, and Pollut.*, 1995, 80, 393-402
31. Schroeder, W. H., Jackson, R. A.: An instrumental analytical technique for speciation of atmospheric mercury. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1985, 22, 1-18
32. Lamborg C.H., Hoyer M.E., Keeler G.J., Olmez I., Huang Z.: Measurements of Atmospheric Mercury in the Great Lakes Basin. W: Watras, C.J. i Huckabee J.W. (red.). *Mercury Pollution – Integration and Synthesis*, CRC Press Inc., 1994, Florida, 251
33. Rao, M.V., Dubey P.S.: Occurrence of heavy metals in air and their accumulation by tropical plants growing around an industrial area. *Sci. Total Environ.* 1992, 126,1-16
34. Lu, J. Y. , Schroeder, W. H.: 42nd International Conference on Analytical Science and Spectroscopy, 1996, August 11–13, University of Western Ontario, Ontario, Canada.
35. Feng X., Lu J.Y., Gregoire D.C., Hao Y., Banic C.M., Schroeder W.H.: Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 380: 683-689
36. Klaue, B., Lynam, M.M., Keeler, G.J., Blum, J.: Thermal Characterization of Mercury Compounds in Atmospheric Particulate Filter Samples by Thermal Analysis Isotope Dilution Cold Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (TA-ID-CV-ICP-MS), *RMZ-Mat. Geoenviron.* 2004, 51, 1956-1957.