

dr **Mikhail Makarevskiy**, LumexPol Sp. z o.o., Warszawa, kontakt: www.lumexpol.pl, e-mail: biuro@lumexpol.pl, tel./fax 022 672 05 35

dr **Nikolay Maszjanov**, Państwowy Uniwersytet Sanktpetersburski, Sankt Petersburg, Rosja



Uniwersalny przenośny analizator rtęci nowej generacji

Streszczenie

Zastosowanie zeemanowskiej korekcji tła i wielodrożnej kuwety analitycznej pozwoliło na stworzenie uniwersalnego przenośnego analizatora rtęci o bardzo wysokich danych technicznych. Razem z przystawkami tworzy on kompleks, pozwalający na bezpośrednie oznaczanie rtęci w powietrzu i gazach, oznaczanie techniką zimnych par w próbkach ciekłych oraz metodą pirolityczną w próbkach stałych i ciekłych.

Słowa kluczowe

analizator rtęci, oznaczanie rtęci, zeemanowska korekcja tła

Wyróżniająca się wysoką toksycznością, mobilnością i zdolnością do kumulacji w organizmach żywych rtęć zajmuje jedno z pierwszych miejsc na liście globalnych zanieczyszczeń. WHO (Światowa Organizacja Zdrowia) uznała rtęć za najbardziej szkodliwy dla zdrowia składnik produktów spalania paliw kopalnych. W związku z tym US EPA (Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska) wprowadziła w 2005 roku ograniczenia dopuszczalnej emisji rtęci z gazami kominowymi oraz obowiązek kontroli i oczyszczania ich z tego pierwiastka. W 2007 roku planowane jest wprowadzenie podobnych ograniczeń przez Unię Europejską.

Nic więc dziwnego, że zapotrzebowanie na analizatory rtęci ciągle rośnie, a naukowcy i konstruktorzy wkładają sporo wysiłku w doskonalenie tych przyrządów i metod pomiarowych.

Praktycznie we wszystkich znanych analizatorach rtęci do zwiększenia czułości i selektywności analizy stosowana jest kumulacja rtęci na sorbencie, zwykle złotym. Polega ona na powolnym przepuszczaniu powietrza lub innego gazu nośnego zawierającego pary rtęci przez (na przykład) złożoną siateczkę. W przypadku analizy powietrza są to obecne w nim pary rtęci. Przy analizie próbek ciekłych i stałych zawarta w nich rtęć doprowadzana jest do postaci pary przez spalanie próbki lub za pomocą tzw. techniki zimnych par. Rtęć z przepływającego przez sorbent powietrza sorbuje się na złocie, tworząc amalgamat. Pozwala to zebrać rtęć ze znacznej objętości powietrza lub z kilku kolejno spalanych próbek, a następnie podgrzać sorbent i odprowadzić powstałe pary rtęci do kuwety pomiarowej za pomocą wielokrotnie mniejszej objętości gazu nośnego. Takie postępowanie zwiększa czułość analizy.

Drugą istotną korzyścią, wynikającą ze stosowania kumulacji na sorbencie, jest zwiększenie selektywności analizy. Szczególnie ważną rolę kumulacja ta odgrywa w metodzie pirolitycznej; jest wręcz jej podstawą. Rzecz w tym, że przy spalaniu próbki rtęć jest z niej uwalniana razem z dymem oraz innymi produktami spalania i pomiar stężenia rtęci w takiej mieszaninie dla większości analizatorów jest niemożliwy. Sorbent

Summary

Application of the Zeeman background correction and a multi-path analytical cell permits to create an universal mobile mercury analyzer with excellent technical parameters. Complete with attachments the analyzer makes up complex that permits directly to measure mercury directly in air and gases, to measure mercury using cold vapor techniques in liquid samples and with pyrolysis in solid samples.

Key words

mercury analyzer, mercury measurement, Zeeman background correction

„wylapuje” rtęć z tej mieszaniny, a dym i spaliny są bez przeszkód wynoszone przez gaz nośny. Po wyprowadzeniu z analizatora produktów spalania sorbent jest podgrzewany, sorbowana na nim rtęć zostaje uwolniona do strumienia gazu nośnego, następnie trafia do kuwety pomiarowej w postaci praktycznie czystych par.

Niestety, nic nie jest doskonałe: nie we wszystkich przypadkach sorbent zatrzymuje całą rtęć. Proces sorpcji jest wrażliwy na wilgotność powietrza i dlatego w analizatorach pirolitycznych przewidziane jest stadium wysuszenia próbki. Niekiedy – na odwrót – razem z rtęcią sorbuje się inne substancje, na przykład freony, które później również trafiają do kuwety pomiarowej, powodując zawyżenie wyników analizy.

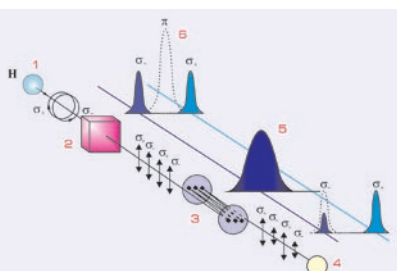
Sorbent posiada wyraźną „pamięć”. Przy analizie próbki o dużej zawartości rtęci nie cała sorbowana na nim rtęć wyparowuje przy podgrzewaniu sorbentu i potrzebne jest dodatkowe „jałowe” jego wyżarzanie. Najważniejsze jest jednak to, że stosowanie w analizatorze kumulacji rtęci na sorbencie wielokrotnie wydłuża czas analizy i zwiększa koszty. Jeden pomiar zawartości rtęci w próbkach o niskim jej stężeniu rozciąga się do pół godziny i dłużej, co nie zawsze jest do przyjęcia.

Naukowcy z Uniwersytetu Petersburskiego opracowali inne rozwiązania problemów czułości i selektywności analizy, które pozwoliły na rezygnację z kumulacji rtęci na sorbencie.

Wysoka selektywność pomiarów została osiągnięta przez zastosowanie efektu Zeemana (rys. 1). Umieszczenie źródła emisji światła (lampy rtęciowej) (1) w stałym polu magnetycznym H powoduje rozszczepienie rezonansowej linii rtęci (253,7 nm) na trzy spolaryzowane składowe zeemanowskie: π , σ_+ oraz σ_- (6). Przy obserwacji wzdłuż linii sił pola magnetycznego są widoczne wyłącznie składowe σ , przy czym w pasmie absorpcji rtęci (5) znajduje się tylko jedna z tych składowych, σ_- . Natomiast obecność w kuwecie pomiarowej jakichkolwiek substancji, nawet posiadających cząsteczkowe pasmo absorpcji, przy 254 nm osłabia w równym stopniu obie linie, ponieważ



Fot. 1. Analizator RA-915+ firmy LUMEX.



Rys. 1. Zasada działania analizatora RA-915+.

odległość widmowa między nimi jest znacznie mniejsza niż szerokość cząsteczkowych pasm absorpcji.

Modulator polaryzacji o wysokiej częstotliwości (2) dokonuje modulacji linii σ tak, że detektor fotometryczny (4) odbiera je jako dwa niezależne sygnały. Wartość sygnału generowanego detektorem na podstawie różnicy w natężeniu linii σ zależy tylko i wyłącznie od stężenia par rtęci w kuwecie pomiarowej, które może być dokładnie zmierzone mimo obecności w kuwecie innych aktywnych optycznie substancji, w tym mających pasma pochłaniania przy 254 nm.

Zwiększenie czułości analizatora osiągnięto poprzez zastosowanie oryginalnej wielodrożnej kuwety pomiarowej (3). Odbijana lustrzanymi ściankami czołowymi wiązka światła przechodzi przez kuwete 32 razy, co daje w sumie efektywną długość drogi optycznej 9600 mm.

Powyższe rozwiązania techniczne pozwoliły na zbudowanie zwartego przenośnego analizatora RA-915+ o naprawdę niezwykłych możliwościach analitycznych. Zakres stężenia rtęci w powietrzu bezpośrednio oznaczanego w trybie *online* wynosi 0,002-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a przy użyciu małej kuwety pomocniczej - 0,5-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Co więcej, zastosowanie do wyodrębnienia sygnału rtęci zeemanowskiej korekcji tła pozwala na bezpośredni pomiar stężenia rtęci w innych gazach, na przykład w gazie ziemnym lub gazach kominowych.

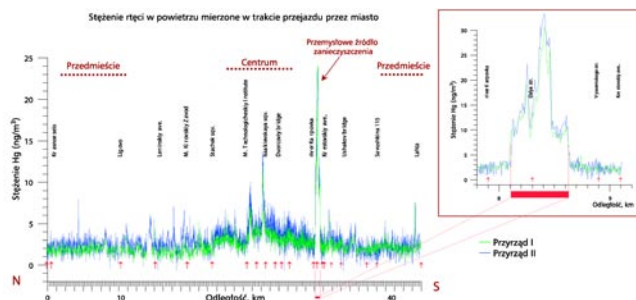
Kalibracja fabryczna procedury oznaczania rtęci w powietrzu i gazach jest na stałe zapisana w pamięci przyrządu. Analizator RA-915+ posiada ponadto wbudowany system kontroli, pozwalający w ciągu niecałej minuty skontrolować kalibrację i poprawność działania przyrządu.

Kontrola ta polega na wprowadzeniu do toru optycznego hermetycznie zamkniętej kuwety, zawierającej nasycone pary rtęci. Analizator porównuje wyniki pomiaru stężenia rtęci w tej kuwecie z teoretycznie obliczonym stężeniem nasyconych par rtęci przy aktualnej temperaturze otoczenia i wyświetla wynik.

RA-915+, zasilany z wbudowanego akumulatora, pozwala na wykonanie pomiarów bezpośrednio na miejscu (np. w terenie) lub z poruszającego się środka transportu: samochodu, kutra, a nawet śmigłowca. Do analizatora może być podłączony GPS i wtedy dedykowane oprogramowanie RP-915P będzie zaznaczało punkty o określonych współrzędnych bezpośrednio na zapisywanym wykresie stężenia rtęci, co znacznie ułatwi opracowanie zebranych danych.

Taka „autonomiczność” w połączeniu z pomiarem w czasie rzeczywistym zapewnia analizatorowi RA-915+ nieporównywalną wydajność pracy. Na przykład w celu skontrolowania za pomocą RA-915+ zanieczyszczenia rtęcią sporego lokalu wystarczy niecała minuta, a w ciągu kilku minut można dokładnie zlokalizować punktowe źródło emisji rtęci. Wykonanie tego zadania za pomocą analizatora „sorbentowego” będzie wymagało całego dnia (a w przypadku analizatorów stacjonarnych - nawet kilku dni) wyłożonej pracy.

Możliwości oraz wydajność RA-915+ w trybie analizy powietrza można zilustrować następującym przykładem. W trakcie sporządzenia mapy zanieczyszczenia rtęcią powietrza w Sankt Petersburgu zbiorem danych zajmowało się kilka ekip, wyposażonych w różne przyrządy. Ekipa posiadająca „tradycyjny” analizator do oznaczania rtęci w powietrzu z kumulacją jej przed pomiarem na złożonym sorbencie wykonała w ciągu 3 dni roboczych pomiary w 80 punktach. W ciągu tych samych 3 dni ekipa wyposażona w RA-915+ przejechała samochodem 500 km, uzyskując z całej tej trasy ciągle zapis komputerowy zawartości rtęci w powietrzu z rozdzielczością przestrzenną 10 m. Oznacza to, że pomiary przeprowadzono w 50 000 punktów! Tak naprawdę do sporządzenia mapy nie jest potrzebna aż tak gęsta sieć punktów pomiarowych i faktycznie



Rys. 2. Zapis zanieczyszczenia rtęcią powietrza w Sankt-Petersburgu, wykonany z samochodu, poruszającego się z prędkością do 40-60 km/godz.

z materiałów zebranych za pomocą RA-915+ do stworzenia mapy został wykorzystany niecały 1 procent. Ale i tak ekipa wyposażona w RA-915+ zebrała kilkanaście razy więcej danych niż (w tym samym czasie) ekipa z analizatorem „sorbentowym”. Dodatkową zaletą danych zebranych za pomocą RA-915+ jest ciągłość zapisu, co gwarantuje, że nie zostanie przeoczone punktowe, niebezpieczne źródło emisji rtęci, jak to jest możliwe w przypadku rzadkiej sieci punktów pomiarowych.

Na rysunku 2 przedstawiony jest kontrolny, wykonany dwoma analizatorami, równoległy zapis stężenia rtęci w powietrzu na transekcie przez Sankt Petersburg, z wyszczególnieniem okolicy fabryki baterii.

Posiadanie takich przyrządów pozwoliło władzom Sankt Petersburga na dokładne zbadanie zanieczyszczenia miasta rtęcią. Między innymi przeprowadzono masową kontrolę szkół i przedszkoli. Okazało się, że w połowie szkół i w co czwartym przedszkolu jest przynajmniej jeden pokój, w którym stężenie rtęci w powietrzu przewyższa dopuszczalne normy. Na

podstawie wyników tej kontroli w 460 placówkach przeprowadzono demerkuryzację (1).

Do oznaczania rtęci w próbkach ciekłych i stałych analizator RA-915+ wyposażony jest w specjalistyczne przystawki. Oznaczanie rtęci w próbkach ciekłych techniką zimnych par wykonywane jest za pomocą przystawki RP-91.

Przystawka jest bardzo prosta pod względem konstrukcyjnym i może być zasilana zarówno z sieci, jak i z akumulatora, co pozwala na wykonywanie analiz również w terenie. Wbrew niepozornemu wyglądowi zapewnia ona czułość analiz nieosiągalną dla innych analizatorów – od 0,5 ppt (ng/l) w próbkach rzeczywistych. Jest to możliwe dzięki połączeniu wysokiej czułości układu optyczno-elektronicznego RA-915+ z możliwością użycia w RP-91 próbek o dużej (do 20 ml) objętości, przy czym wyzwalana z próbki rtęć trafia bezpośrednio do kuwety pomiarowej, a pomiar zajmuje średnio 2 minuty.

Analizatory „sorbentowe” dla oznaczeń próbek o niskim stężeniu rtęci wymagają kumulacji na sorbencie rtęci z kilku kolejno wprowadzanych do przyrządu porcji próbki, co powoduje, że pomiar rozciąga się do pół godziny i dłużej, a jego czułość i tak pozostaje gorsza niż osiągnięta za pomocą RP-91.

Ciągła rejestracja sygnału przez RA-915+ pozwala również na oznaczanie i kontrolę zawartości rtęci w roztworze redukcyjnym, a w razie potrzeby – jego oczyszczanie z rtęci, co pozwala na obniżenie zarówno dolnej granicy oznaczania w próbce, jak i kosztów analizy.

Do oznaczania rtęci w próbkach stałych i ciekłych metodą pirolityczną bez jakiegokolwiek ich uprzedniego przygotowania służy przystawka RP-91C. Składa się ona z dwukomorowego atomizatora (pieca) i kuwety pomiarowej. Atomizator jest podobny do tych stosowanych w innych analizatorach pirolitycznych. W pierwszej komorze zachodzi spalanie próbki, w trakcie którego cała zawarta w niej rtęć jest redukowana do postaci atomowej i wyparowuje z próbki do strumienia gazu nośnego. W drugiej komorze produkty spalania są dodatkowo katalitycznie utleniane, co pozwala na zmniejszenie ilości dymu i innych aktywnych optycznie produktów spalania w gazach spalinowych. Jednak analiza



Fot. 2. Analizator RA-915+ z przystawką RP-91. Firmi LUMEX.



Fot. 3. Analizator RA-915+ z zainstalowaną przystawką RP-91C. Firmi LUMEX.

próbek stałych w RA-915+ przebiega inaczej niż w innych analizatorach.

Ponieważ w RP-91C nie jest używany wrażliwy na parę wodną złoty sorbent, umieszczona w atomizatorze próbka nie wymaga wysuszenia i jest od razu spalana.

Zastosowanie do korekcji tła efektu Zeemana pozwala na wyodrębnienie sygnału rtęci (różnicy w natężeniu linii zeemanowskich σ^+ , σ^-) z sumarycznego pochłaniania światła przez próbkę, więc produkty spalania kierowane są z atomizatora bezpośrednio do kuwety pomiarowej. Powoduje to kilkukrotne skrócenie czasu analizy w porównaniu do innych analizatorów. Czas oznaczenia zawartości rtęci od momentu włożenia łyżeczki z odważką próbki do otrzymania wyniku rzadko przekracza jedną minutę.

Bodajże jedynym słabym punktem tego rozwiązania jest wrażliwość na duże ilości dymu. Korekcja zeemanowska pozwala odróżnić sygnał analityczny rtęci od nieselektywnego pochłaniania światła przez dym i spaliny.

Jednak nadmiar dymu powoduje całkowite tłumienie wiązki światła, uniemożliwiając pomiar. Skutkiem tego jest ograniczenie masy odważki próbek organicznych i odpowiedniej dolnej granicy oznaczania rtęci w takich próbkach. Nie ma to jednak większego znaczenia w analizach próbek ekologicznych (gleba, osady), gdzie RA-915+ spisuje się naprawdę doskonale, a skrócenie oznaczania z trzech stadiów (wysuszenie, kumulacja rtęci, pomiar) wyłącznie do pomiaru kilkukrotnie skraca czas oznaczania, pozwalając na wykonanie w takim samym czasie odpowiednio więcej analiz.

Przy przepuszczaniu przez kuwetę pomiarową nieoczyszczonych spalin nieuniknione jest osadzanie się na jej okienkach sadzy. Dlatego przystawka RP-91C posiada własną łatwo rozbiorną kuwetę pomiarową, a oprogramowanie RA-915P – opcję kontroli i sygnalizacji czystości okienek kuwety.

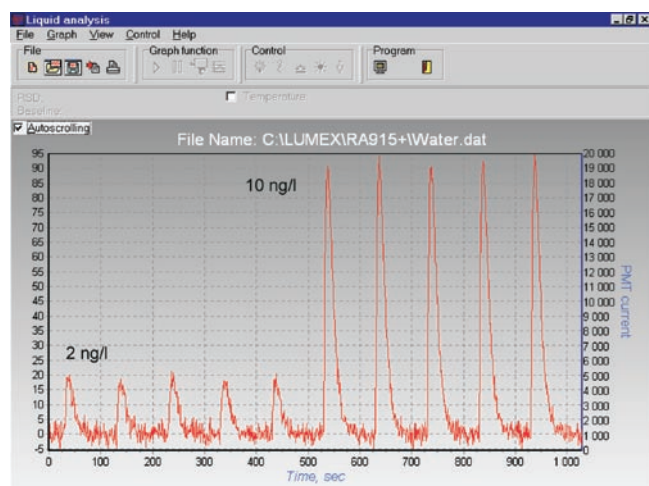
W 2003 roku US EPA przeprowadziła test zestawu RA-915+ – RP-91C do badań próbek gleby i osadów dennych (2). Dokładność wyników otrzymanych za pomocą zestawu RA-915+ – RP-91C w pomiarach wykonywanych bezpośrednio w terenie okazała się lepsza niż uzyskana z tych samych próbek za pomocą referencyjnego analizatora laboratoryjnego!

Nie bez znaczenia jest również fakt, że koszty analiz wykonanych za pomocą RA-915+ – RP-91C były znacznie niższe od typowych dla USA kosztów oznaczania rtęci. US EPA wysoko oceniła RA-915+ i aktualnie jest największym nabywcą tych analizatorów (około 100 zakupionych przyrządów).

RA-915+ z przystawkami tworzy wygodny w użyciu, niezawodny, wysoko wydajny zestaw, pozwalający na dokładne oznaczenie zawartości rtęci w każdej próbce: gazowej, ciekłej czy stałej. I to zarówno w laboratorium, jak i bezpośrednio w terenie. □

Piśmiennictwo

1. Drevál T.V., Mashyanov N.R., Ryzhov V.V. i wsp.: *Mercury in the atmosphere of St. Petersburg – distribution, origins and influence on human health* // Proc. 4th International Conference „Mercury as a Global Pollutant” (Hamburg, Germany, August 4–8, 1996), 217.
2. *Field Measurement Technology for Mercury in Soil and Sediment. Ohio Lumex’s RA-915+/RP-91C Mercury Analyzer.* EPA/600/R-03/147. May 2004.



Rys. 4. Przykład pomiaru stężenia rtęci w próbkach wody.