

Rtuť a její sloučeniny

Stanovení rtuti a sloučenin (jako Hg)

Rtuť se vyskytuje v odpadních plynech v různých podobách, v elementární formě, v solích a oxidech a ve formě organokovových sloučenin rtuti. Stanovení rtuti dále komplikuje její současný výskyt ve všech skupenstvích – plynném, kapalném i pevném. Obsah rtuti v odpadních plynech není příliš vysoký, může dosahovat jednotek až desítek $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Germani a Zoller 1988). Složitá speciace tohoto analytu vyžaduje:

- izokinetický odběr vzorků,
- odběr všech fází analytu ve vzorku, tzn. pevnou, kapalnou i plynnou;
- poměrně složitou úpravu vzorku před analýzou.

Manuální metody stanovení

Pro stanovení rtuti byla vypracována manuální referenční metoda stanovení hmotnostní koncentrace rtuti v odpadních plynech (ČSN EN 13211) určená pro stanovení celkové hmotnostní koncentrace rtuti v odpadních plynech spaloven odpadů v rozsahu $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$ až $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$. Těto metody lze využít i pro jiné zdroje.

Vzhledem ke skutečnosti, že rtuť je ve vzorkovaném plynu přítomna jak v plynné fázi, tak v pevné fázi a kapičkách aerosolu, provádí se odběr vzorku za izokinetických podmínek tak, aby byly prachové částice a kapičky správně zachyceny. V případě, že odběr vzorku probíhá za izokinetických podmínek, musí být prachové částice, kapičky i odpadní plyn vzorkovány jediným vzorkovacím zařízením. Plynné sloučeniny rtuti lze vzorkovat neizokineticky v případě, je-li celkový obsah rtuti v pevné fázi a v kapičkách aerosolu menší než $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nebo nejsou-li v odpadním plynu přítomny kapičky aerosolu a podíl lokálních rychlostí proudění plynu v kterékoli dvojici měřicích bodů vzorkovacího profilu nepřesáhne velikost 1,2. Po odběru vzorku a mineralizaci pevných částic depozitu se vzniklé roztoky zahrnující analyt shromážděný ve všech typech matric, tj. plynné, kapalně i pevné, analyzuje AAS postupem uvedeným v jiné normě (ČSN EN 1483).

Z potrubí či komína se v určitém časovém intervalu odebere izokineticky vzorek odpadního plynu známého objemu v souladu s ustanovením EN 132841 (ČSN EN 13284-1). Prachové částice v odebraném vzorku plynu se zachytí na filtru. Proud plynného vzorku je dále veden sérií absorberů obsahujících absorpční roztoky, v nichž se zachytí materiál prošlý filtrem. Jako absorpčního roztoku lze použít alternativně vodných roztoků 2 % KMnO_4 + 10 % H_2SO_4 , nebo 4 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 20 % HNO_3 . Filtr, absorpční roztok a oplachové roztoky se shromažďují k analýze. Exponovaný filtr se mineralizuje v uzavřené PTFE nádobě a stejně jako exponované absorpční roztoky a oplachové roztoky se připravuje k vlastní analýze.

US EPA věnuje stanovení rtuti mimořádnou pozornost, zavedla proto mimo uvedenou manuální spektroskopickou metodu ještě speciální metodu. US EPA *Method 101 Determination of particulate and gaseous mercury emissions from chlor-alkali plants (air streams)* (Code of Federal Regulations US EPA 1999) je věnována pouze stanovení Hg metodou AAS po izokinetickém odběru vzorku a zachytu rtuti v kyselém roztoku jodidu draselného.

S ohledem na svou toxicitu jsou rtuť a její sloučeniny rovněž předmětem celé řady metodik určených pro analýzu venkovního a pracovního ovzduší. Pro stanovení rtuti ve venkovním

ovzduší vypracovala US EPA kombinovanou metodu stanovení rtuti po záchytu par rtuti a rtuti ve formě aerosolových částic *Method IO-5.0 Sampling and analysis for atmospheric mercury* (Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air US EPA 1999). Záchyt analytu se provádí pomocí vzorkovací trati s dělením toku. Větší část sloučenin rtuti se obvykle nachází v plynné fázi, záchyt par rtuti se provádí na peletách pokrytých vrstvou zlata, s níž rtuť vytváří amalgam. Daleko menší část rtuti se obvykle nachází v pevných částicích aerosolu, jejichž odběr na filtru ze skleněných vláken naopak vyžaduje mnohem větší průtok vzorku. Stanovení obou fází depozitu se provádí atomovou fluorescenční spektrometrií metodou studené páry (CVAFS) s dvojitou amalgamací. Zatímco rtuť zachycená na peletách je vedena přímo do spektrometru CVAFS, rtuť zachycená na filtrech se nejprve mineralizuje mikrovlnným rozkladem kyselinou dusičnou. Vzniklý roztok se oxiduje přidávkou BrCl, kterým se všechny formy analytu převedou na Hg(II) a po přidávku SnCl₂ se rtuť uvolní ve formě par, které jsou vedeny do spektrometru CVAFS. Pro stanovení Hg metodou ICP v pracovním ovzduší byla zavedena mezinárodní norma ISO 15202 sestávající ze tří částí podrobně uvádějících postup odběru, úpravy a analýzy vzorku pracovního ovzduší pro stanovení souboru kovových prvků a metaloidů (Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cs, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Hf, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, Pt, K, Rh, Se, Ag, Na, Sr, Ta, Te, Tl, Sn, Ti, W, U, V, Ty, Zn a Zr) (ISO 152002-1), (ISO 15202-2), (ISO 15202-3). Další sérii postupů uvádí NIOSH – stanovení pomocí AAS metodou studené páry (NIOSH method 6009 1994).

Instrumentální *on-line* metody stanovení

Pro stanovení elementární rtuti v odpadních plynech je rozšířena poměrně velice jednoduchá metoda quazikontinuálního stanovení založená na zakoncentrování rtuti ve formě amalgamu ve vhodně voleném absorbéru, který se po expozici po dobu asi 30 s vyhřívá na teplotu asi 400 °C. Nosným plynem se uvolněná elementární rtuť přivádí průtokem do plynové květy AAS spektrometru, kde je sledována absorbance emisní čáry rtuti vlnové délky 253,7 nm. Tato metoda je určena pro rozsah hmotnostních koncentrací rtuti s dolní mezí stanovitelnosti 0,02 µg/m³. Účinnost absorpce je přitom pro rozsah 0,006 µg/m³ až 0,6 µg/m³ vyjádřena hodnotou nejméně 98 % a směrodatnou odchylkou 4 % (Long 1973).

Dalším typem analyzátorů, které umožňují *on-line* analýzu jsou atomové fluorescenční spektrofluorimetry pracující v režimu studené páry. Rovněž tyto přístroje využívají již popsané metody zakoncentrování analytu na zlaté destičce s následným odváděním části analytu ve formě par nosným plynem (argone). Mez detekce činí u těchto přístrojů < 0,1 pg Hg.

Výhodou obou typu automatických analyzátorů je mimo jiné možnost opakování analýzy a tím i snížení nejistot měření

Postupy prokazování jakosti potřebné k zajištění požadované hodnoty nejistoty výsledků měření automatizovaných měřicích systémů (AMS) pro měření celkového obsahu rtuti v odpadních plynech uvádí evropská norma ČSN EN 14884 (ČSN EN 14884). Kalibrace a validace AMS pro měření rtuti se provádí souběžným měřením s využitím referenční manuální metody uvedené v EN 13211. Speciace rtuti (Hg⁰ a Hg^{II}) a její fyzikální stav (plynná fáze, pevné částice a kapičky) se může výrazně měnit, lze proto volit AMS pro stanovení celkového obsahu rtuti nebo AMS pro stanovení plynných forem rtuti. Uvedený metodický postup stanoví požadavky pro jednotlivé úrovně prokazování jakosti a roční ověření správnosti údajů podle ustanovení EN 14181 pro AMS určené pro měření rtuti, které mají prokázat, zda emise rtuti produkované daným zdrojem plní emisní limit v rozsahu 0,03 mg/m³ a 0,5 mg/m³ v odpadním plynu proudícím v potrubí (ČSN EN 14181). Těto

metody lze použít k přímému porovnání s normovanou referenční metodou (NRM) uvedenou v EN 13211 (ČSN EN 13211). Metoda byla původně vypracována pro sledování emisí ze spaloven odpadů. Lze ji však použít i pro ostatní procesy, u nichž je stanoven emisní limit s určenou hodnotou nejistoty.

Literatura

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, US EPA 1999.

ČSN EN 1483 *Jakost vod - Stanovení rtuti - Metoda atomové absorpční spektrometrie*, ČNI Praha 2007.

ČSN EN ISO 13211 *Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí – Manuální metoda stanovení celkové hmotnostní koncentrace rtuti*, ČNI Praha 2001.

ČSN EN 14181 *Stacionární zdroje emisí – Prokazování jakosti automatizovaných měřicích systémů*, ČNI Praha 2004.

ČSN EN 14 884 *Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí – Stanovení celkového obsahu rtuti: automatizované měřicí systémy*, ČNI Praha 2006.

Germani M.S. a Zoller W.H.: *Vapor-Phase Concentrations of Arsenic, Selenium, Bromine, Iodine, and Mercury in the Stack of a Coal-Fired Power Plant*, Environm. Sci. Technol. 22(1988)1079-1085.

ISO 15202-1 *Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 1: Sampling*, ISO Geneve 2000.

ISO 15202-2 *Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 2: Sample preparation*, ISO Geneve 2001.

ISO 15202-3 *Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 3: Analysis*, ISO Geneve 2004.

Long S.J., Scott D.R. a Thompson P.J.: *Atomic Absorption Determination of Elemental Mercury Collected from Ambient Air on Silver Wool*, Anal. Chem. 45(1973)2227.

NIOSH method 6009, *Mercury*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.