

Pollution of soils and sediments with mercury.

(mgr inż. Bartłomiej Cieślak, Bartosz Kępcowski Gdańsk 2016 r.)

1. Wstęp

Źródła pierwiastków śladowych w środowisku wodnym można podzielić na dwie podstawowe grupy: antropogeniczne i naturalne. Pomimo powszechnej opinii przemawiającej za źródłami antropogenicznymi, to źródła naturalne są głównym czynnikiem stanowiącym o zanieczyszczeniu środowiska pierwiastkami śladowymi. Jednakże to źródła antropogeniczne stanowią zwykle największe zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia człowieka. Szeroko rozumiany wpływ człowieka na środowisko przeważnie skutkuje zanieczyszczeniem środowiska na relatywnie małą, lokalną skalę [1]. Źródła naturalne często oddziałują na znacznie większą skalę. Zanieczyszczenie zwykle definiowane jest, jako ilość konkretnego pierwiastka przekraczająca jego naturalne stężenie w środowisku [2]. Może ono być różne w zależności od lokalnej topografii, rodzaju gleby, fauny i flory, populacji człowieka, a także wielu innych czynników.

Jednym z głównych, naturalnych źródeł rtęci w środowiskach wodnych są wulkany. Mimo że wpływ aktywności wulkanicznej jest znaczący, to występuje wyłącznie na konkretnych, zwykle słabo zaludnionych obszarach [3]. Kolejnym naturalnym źródłem rtęci, które powinno być uznane za znaczące źródło pierwiastków śladowych w środowisku, są zjawiska wietrzenia i erozji. Płynąca woda może wypłukiwać rtęć zawartą w osadach, glebach czy skałach. Rtęć uznawana jest za pierwiastek lotny, może zatem być również transportowana do zbiorników wodnych poprzez opady [4]. Naturalne zjawiska, takie jak pożary lasów lub powodzie, także mogą wpływać na mobilność rtęci za pośrednictwem transportu pyłów, popiołów i osadów z wiatrem bądź też wodą [5].

W przeciwieństwie do wąskiego zakresu naturalnych źródeł rtęci istnieje szeroka gama antropogenicznych źródeł wspomnianego pierwiastka. Prawdopodobnie do największych źródeł pierwiastków śladowych w środowisku należą wszelkiego rodzaju procesy spalania. Każdy proces spalania nieodłącznie związany jest z produkcją popiołów oraz pyłów. Rzeczne cząstki zawierają zwykle znaczne ilości rtęci [6]. Stężenie tego typu indywidualów jest relatywnie wysokie ze względu na fakt, że procesy spalania skutkują znaczącą redukcją masy, a tym samym wzrostem zawartości pierwiastków śladowych w stałych pozostałościach po spalaniu [7]. Nawet jeśli wspomniane frakcje stałe zatrzymywane są na zestawach filtrów, uniemożliwiając tym transport zanieczyszczeń z wiatrem, zwykle materiały te trafiają na składowiska odpadów, co również może powodować zagrożenie dla środowiska. Rodzaj spalanego medium determinuje skład powstających popiołów oraz strumień transportowanych zanieczyszczeń. Spalanie węgla kopalnego lub brunatnego, biomasy i odpadów, czy nawet produkcja cementu są głównymi źródłami tego typu zanieczyszczeń [3, 8].

Drugim istotnym antropogenicznym źródłem pierwiastków śladowych jest szeroko pojęty przemysł. Huty metali nieżelaznych, przemysł zbrojeniowy, a nawet produkcja

farmaceutyków mogą przyczyniać się do wzrostu zanieczyszczenia środowiska rtęcią [1]. Największym problemem jest jednak wytwarzanie odpadów, co nierozłącznie związane jest z produkcją dóbr konsumpcyjnych [9].

Kolejnym antropogenicznym źródłem pierwiastków śladowych są oczyszczanie ścieków. Proces oczyszczania ścieków przeważnie opiera się na biologicznej utylizacji zawartych w nich zanieczyszczeń. Nawet jeśli wspomagane jest metodami mechanicznymi i chemicznymi, oczyszczanie polegające na immobilizacji związków rtęci w osadzie zwykle jest niewystarczające. Problem dotyczy głównie dużych oczyszczalni ścieków, do których doprowadzane są ogromne ilości ścieków z często wysoce uprzemysłowionych aglomeracji [10]. Ponadto tak duże oczyszczalnie ścieków zasadniczo przetwarzają większość produkowanych ogółem ścieków. Jedna duża oczyszczalnia może przetwarzać od 100 do 1000 razy większe ilości ścieków niż niewielka jednostka w małych aglomeracjach. Często jedna główna oczyszczalnia może przerabiać 35% całkowitej ilości ścieków całego województwa o powierzchni 20 000 km² [11].

2. Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA)

Jest to procedura analityczna służąca ilościowemu oznaczeniu pierwiastków. Wykorzystuje ona zjawisko absorpcji promieniowa elektromagnetycznego (światła) przez wolne atomy w stanie gazowym. W chemii analitycznej technika ta stosowana jest do oznaczania pierwiastków zarówno w próbkach stałych, ciekłych, jak i gazowych. Z pomocą ASA można oznaczyć ponad 80 różnych pierwiastków, jednakże indywidualnie te nie mogą być oznaczane jednocześnie [12].

Technika wymaga przygotowania standardów o znanym stężeniu w celu ustalenia relacji pomiędzy absorpcją promieniowania oraz stężeniem analitu. Zależność ta oparta jest na prawie Lamberta-Beera.

Podczas analizy elektrony atomów trafiających do atomizera mogą być wzbudzone na wyższe orbitale (stan wzbudzony) przez bardzo krótki okres (nanosekundy) w wyniku absorpcji zdefiniowanej ilości energii (konkretna długość fali promieniowania ze źródła).

Każda długość fali absorbowana przez dany pierwiastek jest charakterystyczna dla odpowiedniego indywiduum. Linia spektralna absorpcji ma szerokość kilku pikometrów (pm), dzięki czemu technika ASA charakteryzuje się wysoką selektywnością. Zmiany intensywności promieniowania wpadającego do detektora, które spowodowane są zmianami stężenia podawanych do atomizera próbek, przekształcone zostają na sygnał. Dzięki wykorzystaniu prawa Lamberta-Beera możliwe jest oszacowanie przybliżonego stężenia analitu.

Prawo Lamberta-Beera - Dla równoległej, ściśle monochromatycznej wiązki promieniowania elektromagnetycznego, podczas przechodzenia przez absorbujący ośrodek, absorbancja (A)

jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu (c) i grubości warstwy absorbującej (b ; długości warstwy roztworu):

$$A = \log(I_0/I) = abc$$

A – absorbancja;

I_0 – natężenie wiązki przed przejściem przez ośrodek absorbujący;

I – natężenie wiązki po przejściu przez ośrodek absorbujący;

a – stała proporcjonalności;

b – długość warstwy roztworu;

c – stężenie roztworu.

3. Atomizacja

Istnieje kilka technik atomizacji. Do najczęściej wykorzystywanych należą atomizację w płomieniu palnika, atomizacja elektrotermiczna oraz metoda wodorkowa. Z wyjątkiem ostatniej z przytoczonych technik, wspomniane metody mogą być wykorzystane do oznaczania prawie każdego pierwiastka [13].

W przypadku techniki zimnych par wykorzystywanej podczas oznaczania rtęci, rzeczony pierwiastek chemiczny zostaje uwolniony z badanej próbki, a następnie (po ewentualnej redukcji do rtęci atomowej) zatrzymany na złożu ze złotem w postaci amalgamatu. W kolejnym kroku amalgamat podgrzewany jest do temperatury 600°C, a uzyskana w ten sposób atomowa rtęć zostaje skierowana w strumieniu powietrza do kuwety pomiarowej, gdzie następuje pomiar absorbancji dla charakterystycznej długości fali (253,7 nm). Źródłem promieniowania może być lampa emitująca promieniowanie ciągłe. Wówczas niezbędne jest wykorzystanie odpowiedniego monochromatora. Ten sposób pomiaru gwarantuje selektywność z dwóch powodów: reakcja tworzenia amalgamatu jest selektywna dla rtęci, jak również absorpcja promieniowania następuje przy charakterystycznej dla rzeczonoego pierwiastka długości fali. Granica wykrywalności sięga w tym przypadku nawet rzędu mikrogramów na kilogram.

3.1 Źródła promieniowania

Istnieją dwa główne źródła promieniowania wykorzystywane w ASA. Są nimi lampy emitujące całe spectrum promieniowania oraz emitujące promieniowanie specyficzne. Przewagą lamp cechujących się specyficznym promieniowaniem jest możliwość użycia monochromatora o przeciętnej rozdzielczości, jednakże ich wadą - konieczność zmiany lampy przed oznaczaniem kolejnych pierwiastków. W przypadku oznaczania rtęci jest to bez znaczenia. Lampy emitujące całe spektrum promieniowania mogą być wykorzystywane do oznaczania całego szeregu pierwiastków. Należy jednak wówczas pamiętać, aby korzystać z monochromatorów o wysokiej rozdzielczości [13].

3.1.1 Lampy z katodą wnąkową

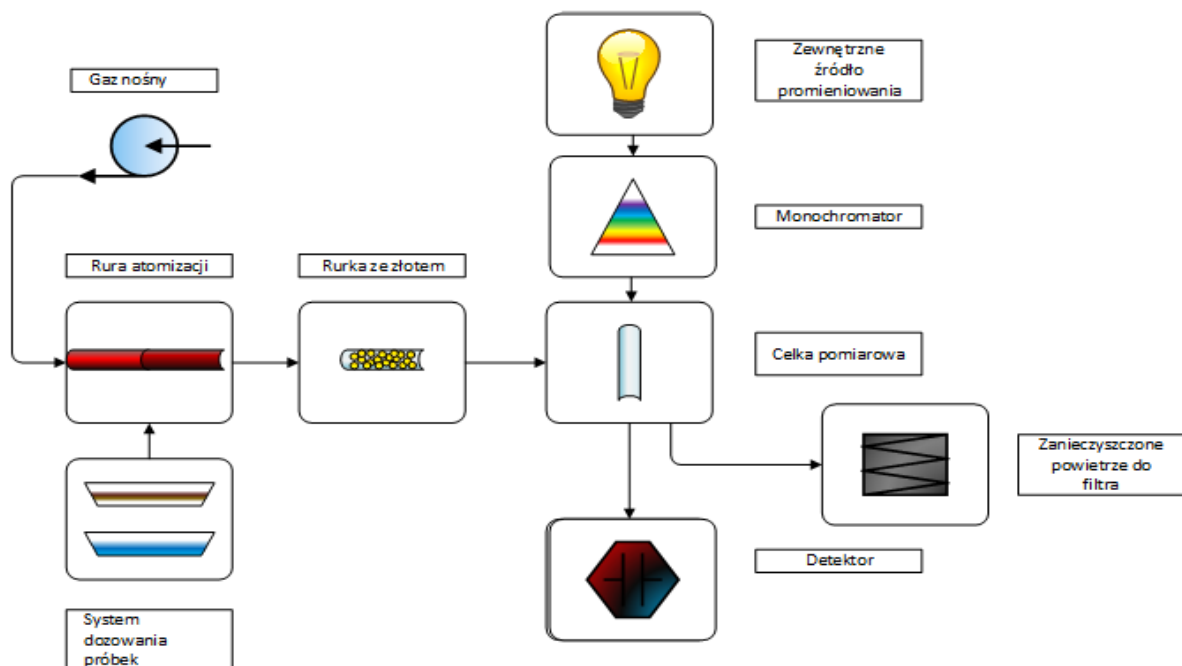
Lampy z katodą wnątkową (HCL) to lampy cylindryczne, które wypełnione są gazem szlachetnym, np. argonem. W ich środku znajduje się katoda wnątkowa w kształcie wydrążonego walca. Ta z kolei pokryta jest badanym metalem. Anoda znajduje się naprzeciwko katody i najczęściej wykonana jest z drutu wolframowego. Ciśnienie wewnątrz lampy wynosi zwykle kilka hektopaskali. Na skutek przyłożonego napięcia (kilkaset wolt) następuje wyładowanie. Jego efektem jest jonizacja atomów gazu szlachetnego. Te następnie po uderzeniu w powierzchnię katody wybijają z niej atomy metalu, emitujące w stanie wzbudzonym charakterystyczne dla siebie promieniowanie, które może być pochłaniane przez atomy badanego pierwiastka w rozpylonej i zatimizowanej próbce [13].

3.1.2 Lampy bezelektrodowe

Lampy bezelektrodowe (EDL) zawierają niewielką ilość analitu w postaci metalu lub soli w kwarcowej żarówce wypełnionej gazem szlachetnym o niskim ciśnieniu. Żarówka umieszczona jest w zwojnicy generującej promieniowanie o częstotliwości radiowej, co skutkuje indukcyjnym wzbudzeniem wyładowania w lampie. Emisja promieniowania z EDL jest większa niż w przypadku HCL, a linia spektralna zwykle węższa, lecz EDL wymagają wykorzystania z dodatkowego źródła zasilania i potrzebują dłuższego czasu do ustabilizowania emisji promieniowania [13].

4. Aparatura

Przykładowe urządzenia oraz schemat blokowy z najważniejszymi elementami układu ASA wraz z atomizacją z wykorzystaniem techniki zimnych par znajdują się poniżej.



Rysunek 1. Schemat blokowy atomowego spektrometru absorpcyjnego z wykorzystaniem techniki zimnych par jako metody atomizacji.



Rysunek 2. Analizator rtęci NIC, MA 2000



Rysunek 2. Analizator rtęci NIC, MA 3000

5. Instrukcja

Podczas laboratoriów studenci zostaną zapoznani z podstawami atomizacji metodą zimnych par. Badany materiał zostanie wybrany z poniższych próbek środowiskowych:

- woda;
- gleba;
- osady.

5.1 Sprzęt laboratoryjny i reagenty

- analizatory rtęci, NIC, MA 2000 i MA 3000;
- waga laboratoryjna;
- pipeta;
- roztwór buforowy, POCH;
- dodatek M and B, NIC;
- roztwór wzorcowy rtęci, INORGANIC VENTURES;
- zestaw kolbek miarowych.

5.2 Procedura laboratoryjna

Podczas pełnej procedury laboratoryjnej próbka musi zostać odpowiednio przygotowana (zmielona, zhomogenizowana, zliofilizowana, zmineralizowana, sfiltrowana... zależy od rodzaju próbki), a przed wykonaniem pomiaru należy przygotować konieczne roztwory kalibracyjne i następnie poddać je analizie w celu dostosowania wymaganej kalibracji do pomiaru. Dopiero po powyższych krokach badana próbka poddawana jest analizie.

5.2.1 Kalibracja

Na początku przygotuj roztwory kalibracyjne. Używając pipety dodaj 1 ml roztworu kalibracyjnego rtęci o stężeniu 1000 mg/L do 100 ml kolbki miarowej (nigdy nie pobieraj roztworów wzorcowych bezpośrednio z pojemnika, zawsze używaj naczynia pośredniego). Uzupełnij kolbkę miarową do kreski (0,01 M roztworem L-cysteiny w przypadku MA 2000 oraz 0,001 M roztworem L-cysteiny w przypadku MA 3000). Wykorzystując przygotowany roztwór wzorcowy należy wykonać serię próbek kalibracyjnych poprzez dodanie odpowiedniej ilości roztworu do łożeczek pomiarowych (maksymalnie 500 ml w przypadku MA 2000 oraz 200 ml w przypadku MA 3000). Jeśli badana próbka będzie oznaczana z wykorzystaniem dodatków B i/albo M dodaj konieczny dodatek do próbki kalibracyjnej i rozpocznij pomiar w trybie kalibracji.

5.2.2 Analiza

Weź przygotowaną próbkę i odważ odpowiednią jej ilość do łożeczki pomiarowej (maksymalnie 500 mg w przypadku MA 2000 oraz 200 mg w przypadku MA 3000). Jeśli zakładamy, że próbka zawiera wysoki ładunek organiczny, użyj dodatków B i/albo M zgodnie z daną instrukcją (Ma 2000 lub MA 3000). Pomiar dla każdej próbki powinien być wykonany minimum 3 razy. Rozpocznij analizę w trybie pomiaru.

Uwaga: Dodatki i łożeczki pomiarowe muszą być wcześniej prażone w temperaturze 850°C przez co najmniej 1 h i pozostawione do ostygnięcia.

5.3 Sprawozdanie

Studenci są zobowiązani przygotować sprawozdanie w ciągu tygodnia od zakończenia zajęć laboratoryjnych i wysłać je do prowadzącego drogą mailową w formacie *docx lub *doc (odpowiedniego dla programu Microsoft Word). Sprawozdanie musi zawierać:

- „Wstęp” - krótki opis eksperymentu laboratoryjnego;
- „Obliczenia” - obliczenia wraz z krzywą kalibracyjną oraz wszelkie dane potrzebne do ich poprawnego wykonania;
- „Wyniki” – przedstawienie otrzymanych rezultatów w poprawnej formie.
- „Wnioski” - porównanie otrzymanych wartości z danymi literaturowymi, należy unikać (w miarę możliwości) danych z popularnych stron internetowych, oraz przedstawienie świadomych i przemyślanych wniosków. Preferowane jest wykorzystanie informacji pochodzących z naukowych baz danych, takich jak Elsevier.

6. Bibliografia

- [1] B. Gworek i J. Rateńska, „MERCURY MIGRATION IN PATTERN AIR – SOIL – PLANT,” *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, nr 41, pp. 614 - 624, 2009.
- [2] W. Rafaj, I. Bertok, J. Cofala i W. Schöpp, „Scenarios of global mercury emissions from anthropogenic sources,” *Atmospheric Environment*, nr 79, pp. 472-479, 2013.
- [3] Y. Hu i H. Cheng, „Control of mercury emissions from stationary coal combustion sources in China: Current status and recommendations,” *Environmental Pollution*, nr IN PRESS, pp. 1-13, 2016.
- [4] J. Domagalski, M. S. Majewski, C. N. Alpers, C. S. Eckley i C. A. Eagles-Smith, „Comparison of mercury mass loading in streams to atmospheric deposition in watersheds of Western North America: Evidence for non-atmospheric mercury sources,” *Science of the Total Environment*, nr 568, pp. 638-650, 2016.
- [5] R. C. Cordeiro, B. Turcq, M. G. Ribeiro, L. D. Lacerda, J. Capitaneo, A. Oliveira da Silva, A. Sifeddine i P. M. Turcq, „Forest fire indicators and mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta, MT),” *The Science of the Total Environment*, nr 293, pp. 247-256, 2002.
- [6] P. Burmistrz, K. Kogut, M. Marczak i J. Zwoździak, „Lignites and subbituminous coals combustion in Polish power plants as a source of anthropogenic mercury emission,” *Fuel Processing Technology*, nr 152, pp. 250-258, 2016.
- [7] D. Saha, S. Chakravarty, D. Shome, M. R. Basariya, A. Kumari, A. K. Kundu, D. Chatterjee, J. Adhikari i D. Chatterjee, „Distribution and affinity of trace elements in Samaleswari coal, Eastern India,” *Fuel*, nr 181, pp. 376-388, 2016.
- [8] X. Qin, F. Wang, C. Deng, F. Wang i G. Yu, „Seasonal variation of atmospheric

particulate mercury over the East China Sea, an outflow region of anthropogenic pollutants to the open Pacific Ocean,” *Atmospheric Pollution Research*, nr 7, pp. 876-883, 2016.

- [9] Y. Pan, S. Tian, X. Li, Y. Sun, Y. Li, G. R. Wentworth i Y. Wang, „Trace elements in particulate matter from metropolitan regions of Northern China: Sources, concentrations and size distributions,” *Science of the Total Environment*, nr 537, pp. 9-22, 2015.
- [10] A. De Lucas, L. Rodriguez, J. Villasenor i F. J. Fernandez, „Influence of industrial discharges on the performance and population of a biological nutrient removal process,” *Biochemical Engineering Journal*, nr 34, pp. 51-61, 2007.
- [11] R. Błazejewski i E. Den Boer, „Co zrobić z osadami ściekowymi,” *Wodociągi-Kanalizacja*, nr 143, 2016.
- [12] R. Bunsen i G. Kirchhoff, *Chemical Heritage Foundation*, 2014.
- [13] Agilent Technologies, „Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers”.