
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 21
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

KARINA RÓŻYCKA*
GRZEGORZ ROLKA**

Zastosowanie techniki ASA do oznaczania rtęci na przykładzie badań surowców używanych w przemyśle materiałów budowlanych

Słowa kluczowe: absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA), rtęć, analizator rtęci AMA 254.

W artykule scharakteryzowano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej wykorzystującą automatyczny analizator rtęci AMA 254 jako jedną z technik pomiarowych zawartości rtęci. Zwrócono szczególną uwagę na zasadę działania analizatora rtęci AMA 254, jego precyzję oraz granicę oznaczalności stosowanego urządzenia. Dokonano szereg pomiarów materiału odniesienia, zwalidowano metodę, a następnie oznaczono zawartość rtęci w wielu surowcach stosowanych w przemyśle budowlanym. Porównano otrzymane wyniki z obowiązującymi aktami prawnymi oraz z danymi dostępnymi w literaturze.

1. Wprowadzenie

Rtęć ze względu na swoją lotność, zdolność adsorpcji na ściankach naczyń, niewielkie jej ilości znajdujące się w próbkach oraz nierównomierność występowania jest trudnym pierwiastkiem do analizy [1–2]. W celu jej oznaczenia opracowano wiele instrumentalnych technik i metod pomiarowych, między innymi: metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej z techniką zimnych par (CVAAS), metodę fluorescencyjnej spektrometrii atomowej metodą zimnych par (CVAFS), metodę spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS), metodę bezplamieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodoroków (HGAAS), metodę optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES). Metody te charakteryzują się koniecznością mineralizacji próbek stałych do badań, co stanowi znaczne utrudnienie analizy, wydłu-

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, k.rozycka@icimb.pl

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, g.rolka@icimb.pl

za jej czas, podwyższa koszt, a także może być przyczyną ewentualnych strat lub przypadkowego wzbogacenia (np. kroskontaminacji) rtęci w próbce. Jedną z technik stosowanych do oznaczania zawartości rtęci w próbkach stałych, gdzie nie zachodzi potrzeba ich roztwarzania jest metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką amalgamacji przy użyciu analizatora rtęci AMA 254.

2. Charakterystyka metody oznaczania zawartości rtęci w próbkach stałych

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką amalgamacji przy użyciu analizatora rtęci AMA 254 jest metodą znaną, stosowaną od lat w wielu laboratoriach badających próbki o różnym charakterze, przykładowo: żywność, środki farmaceutyczne, opakowania, gleby, osady ściekowe, popioły lotne, paliwa stałe, cementy i inne.

Analizator rtęci AMA 254, przedstawiony na rycinie 1, jest spektrometrem absorpcyjnym zaprojektowanym do oznaczania całkowitej zawartości rtęci. Wykorzystuje on łatwość z jaką rtęć uwalnia się ze swoich związków (organicznych i nieorganicznych), przechodząc do formy atomowej, dzięki temu możliwe jest oznaczenie rtęci całkowitej, niezależnie od postaci jej występowania.



Ź r ó d ł o: Fot. G. Rolka.

Ryc. 1. Analizator rtęci AMA 254 wraz z automatycznym podajnikiem prób AS 254

Pomiar rtęci przy pomocy analizatora AMA 254 składa się z trzech etapów:

- w pierwszym etapie (rozkład – dekompozycja) próbka w postaci stałej umieszczana jest w rurze spalania, ogrzewanej do temperatury ok. 750°C , zapewniającej niezbędny rozkład termiczny rtęci do postaci gazowej;
- w drugim etapie (zbieranie) uwolnione pary rtęci, transportowane tlenem, jako gazem nośnym, przechodzą przez kolumnę katalityczną i zostają zgromadzone w amalgamatorze – małej szklanej rurce, w której znajduje się materiał ceramiczny pokryty złotem. Po zebraniu całej rtęci z uwolnionych gazów amalgamator jest ogrzewany do ok. 900°C , co powoduje uwolnienie par rtęci do systemu detekcji,

– w trzecim etapie (detekcja) pary rtęci są segregowane na dwie części w aparaturze zwanej kuwetą. Jedna część kuwety dostarcza próbkę gazu nośnego rtęci do ścieżki optycznej sprzyjającej analizie niskiej koncentracji rtęci, a druga część dostarcza gaz do ścieżki optycznej i jest optymalizowana dla wysokich koncentracji rtęci. Ten podwójny system kuwety pozwala urządzeniu rozciągnąć zakres dynamiczny dla wyników analiz przy różnych koncentracjach rtęci. Kuweta ustawiona jest na ścieżce typowego spektrometru absorpcji atomowej. Spektrometr wyposażony jest w lampę rtęciową, która emituje światło o długości fali 253,7 nm i krzemową diodę UV jako detektor dla kwantyfikacji rtęci [3].

W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko absorpcji promieniowania przez wolne atomy rtęci będące w stanie podstawowym. Polega ono na tym, że wolne atomy rtęci pochłaniają promieniowanie wysyłane przez lampę rtęciową, której katoda wnekowa wykonana jest z rtęci. W wyniku tego pierwotne natężenie promieniowania emitowanego przez lampę rtęciową ulega zmniejszeniu, co rejestruje spektrometr. Wielkość tej redukcji jest proporcjonalna do liczby atomów rtęci znajdujących się w uwolnionych parach tego pierwiastka.

3. Część doświadczalna

Zgodnie z wdrożoną w laboratorium instrukcją badawczą „IB-4 Oznaczanie rtęci metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką amalgamacji przy użyciu analizatora AMA 254”, aby zapewnić poprawność wykonywanych badań, należy często analizować certyfikowany materiał referencyjny, którym jest próbka węgla o znanej zawartości rtęci ($CRM = 0,58 \pm 0,02$ mg/kg s.m.). Ustalono częstotliwość takiego badania na: każdorazowe przed rozpoczęciem analiz, w trakcie badań, co dwudziestą próbkę oraz na zakończenie pomiarów [4]. W tabeli 1 zamieszczono wyniki analiz materiału referencyjnego z 7 pomiarów. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono odchylenie standardowe ($SD = 0,0047$) oraz współczynnik zmienności $CV = 0,80\%$. Otrzymana wartość współczynnika zmienności CV świadczy o prawidłowym działaniu oraz precyzji spektrometru.

T a b e l a 1

Zawartość rtęci w certyfikowanym materiale odniesienia

| Lp. | Uzyskany wynik [mg/kg s.m.] | Średnia zawartość [mg/kg s.m.] |
|-----|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,5870 | 0,5854 |
| 2 | 0,5923 | |
| 3 | 0,5893 | |
| 4 | 0,5842 | |
| 5 | 0,5855 | |
| 6 | 0,5793 | |
| 7 | 0,5800 | |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Zwalidowane przez laboratorium zakresy pomiarowe badań rtęci w próbkach stałych to:

dla popiołów lotnych – 0,043–0,58 mg/kg s.m.,

dla cementów – 0,05–0,17 mg/kg s.m.,

dla gipsów – 0,21–15,3 mg/kg s.m.,

dla paliw alternatywnych – 0,021–4,88 mg/kg s.m.

Zakresy pomiarowe wynikają ze specyfiki badanych próbek, a także z wypracowania metody.

Norma PN-EN ISO/IEC 17025 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących – podaje definicję walidacji metody jako: potwierdzenie przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały całkowicie spełnione szczególne wymagania dotyczące zamierzonego zastosowania [5].

W każdej metodzie analitycznej opartej na wykorzystaniu urządzeń pomiarowych istotne jest wyznaczenie zakresu pomiarowego aparatury. Zgodnie ze specyfikacją podaną przez producenta analizatora rtęci granica oznaczalności (z ang. *Limit of Quantification* – LOQ), definiowana jako najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia za pomocą danej procedury analitycznej z założoną dokładnością i precyzją, wynosi: 0,0005 mg/kg dla próbki o masie ok. 100 mg (0,05 ng Hg). Natomiast górna granica zakresu urządzenia wynosi 5 mg/kg, co dla próbki o masie 100 mg odpowiada wartości 500 ng Hg w próbce. Większe stężenia mogą być oznaczane pod warunkiem zmniejszenia odważki tak, aby nie przekroczyć ilości 500 ng Hg na próbkę.

Wszystkie analizy i badania charakteryzują się niepewnością wyniku, która została wyznaczona dla każdego obiektu osobno. Niepewność wyniku zawartości rtęci, bez uwzględnienia procesu pobierania próbki, obliczono korzystając ze wzoru (1):

$$u_{\text{Hg}} = \sqrt{n_{\text{kalibracji}}^2 + n_{\text{powtarzalności}}^2 + n_{\text{poprawności}}^2 + n_{\text{przygotowania próbki}}^2 + n_{\text{porównań międzylaboratoryjnych}}^2} \quad (1)$$

gdzie:

n – niepewność,

$n_{\text{kalibracji}}$ – obejmuje etapy, takie jak: przygotowanie wzorca, niepewność przygotowania wzorca kalibracyjnego, niepewność krzywej kalibracji.

Dla każdego obiektu wprowadzonego do zakresu akredytacji Laboratorium Innowacyjnych Materiałów i Monitorowania Środowiska (nr akredytacji AB

799) obliczono niepewność rozszerzoną wyniku oznaczania rtęci w próbkach (tab. 2) przy założeniu $k = 2$ i poziomie ufności $p = 0,95$.

T a b e l a 2

Niepewność rozszerzona badanych materiałów

| Rodzaj badanego materiału | Niepewność rozszerzona [%] |
|--|----------------------------|
| Popiół lotny | 12,2 |
| Paliwo alternatywne | 12,8 |
| Gips | 31,9 |
| Cement | 15,7 |
| Pyły z gazów odlotowych zatrzymane na filtrach | 18,4 |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

3.1. Wyniki badań zawartości rtęci w próbkach stałych surowców stosowanych w przemyśle budowlanym

Przedmiotem badań były następujące próbki materiałów: popioły lotne, pył węglowy, paliwo alternatywne (wysegregowane frakcje palne z odpadów komunalnych i przemysłowych, stosowane w przemyśle cementowym), klinkier portlandzki, reagips, kamień wapienny, margiel, cementy (różne rodzaje), żużel wielkopieczowy, nadawa piecowa.

Próbkę laboratoryjną otrzymano zmniejszając próbkę pierwotną poprzez kwartowanie do uzyskania ok. 20 g materiału badawczego. Materiał rozdrobniono (jeżeli było to konieczne) do frakcji $< 0,25$ mm i wysuszono w temperaturze pokojowej do stanu powietrznie suchego. Odmierzono ok. 800 mg badanego materiału na wcześniej wyżarzoną w temperaturze 300°C łódeczkę niklową, która trafiła razem z próbką do rury spalania analizatora. Pomiar wykonano w co najmniej 3 powtórzeniach i za wynik uznano średnią.

Wynik jest akceptowalny, jeśli względna różnica procentowa (RPD%) uzyskanych wyników wynosi $< 20\%$, a wylicza się ją zgodnie ze wzorem (2):

$$RPD\% = \left[\frac{x_{\max} - x_{\min}}{\frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}} \right] \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

x_1, x_2, x_3 – uzyskane wyniki badań.

W tabeli 3 przedstawiono przedziały wyników badań zawartości rtęci (z dokładnością do dwóch cyfr znaczących).

T a b e l a 3

Wyniki badań zawartości rtęci

| Rodzaj badanego materiału | Zawartość rtęci [mg/kg s.m.] | Średnia zawartość rtęci [mg/kg s.m.] |
|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Popiół lotny (2 próbki) | 0,56–0,82 | 0,690 |
| Pył węglowy (2 próbki) | 0,14–0,24 | 0,190 |
| Paliwo alternatywne (96 próbek) | 0,030–1,03 | 0,530 |
| Klinkier portlandzki (4 próbki) | < 0,00050–0,050 | 0,025* |
| Reagips (8 próbek) | 0,23–0,86 | 0,540 |
| Kamień wapienny (4 próbki) | 0,020–0,07 | 0,045 |
| Margiel wapienny (2 próbki) | 0,050–0,07 | 0,060 |
| Cement (6 próbek) | 0,050–0,11 | 0,080 |
| Żużel wielkopiecowy (2 próbki) | 0,010–0,040 | 0,025 |
| Nadawa piecowa (2 próbki) | 0,16–0,18 | 0,017 |

* – Do obliczenia średniej, wartość 0,00050 mg/kg s.m. uznano za najniższą.

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Analizując rezultaty badań, zauważyć można bardzo szeroki przedział uzyskanych wyników zawartości rtęci w paliwach alternatywnych. Związane to może być z trudnością otrzymania reprezentatywnej próbki tego materiału, a także z jej pochodzeniem i składem. Reszta materiałów wykazuje niskie zawartości rtęci oraz w miarę stabilne wyniki. Średnie zawartości rtęci wyżej zestawionych materiałów nie przekraczają jednak w żadnym z przypadków 1 mg/kg s.m., stanowiąc śladowe ilości tego pierwiastka.

3.2. Porównanie zawartości rtęci w badanych materiałach z danymi literaturowymi oraz z obowiązującymi normami

W obowiązujących aktach prawnych nie doszukano się jasno sprecyzowanych norm dotyczących zawartości rtęci w surowcach stosowanych w przemyśle materiałów budowlanych. Istnieje za to wiele innych norm określających jej optymalny poziom. Przykładowo: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, określa zawartości rtęci w glebach w warstwach od 0 do 30 cm, tj. w glebach bardzo lekkich, czyli piaskach luźnych i słabogliniastych, zawartość rtęci nie może przekraczać 0,7 mg/kg s.m., w glebach lekkich, czyli piaskach gliniastych, rtęci nie może być powyżej 0,8 mg/kg s.m.,

w glebach średnich, tj. w glinach piaszczystych i lekkich oraz w pyłach gliniastych i lekkich, zawartość rtęci nie może przekraczać 1,2 mg/kg s.m., natomiast w glebach ciężkich, tj. w iłach oraz pyłach i glinach ilastych, zawartość rtęci nie może być wyższa niż 1,5 mg/kg s.m. [7].

Z analizy badań zamieszczonych w tabeli 3 i zawartości rtęci w glebach wynika, że żadna średnia wartość analizowanych materiałów nie przekracza dopuszczalnej normy dotyczącej gleb. Jedyne dokument precyzujący zawartości rtęci w materiałach budowlanych to Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi. Określa ono, że dopuszczalne stężenie rtęci w pomieszczeniu kategorii A (budynki szpitalne, oświaty, pomieszczenia przeznaczone do przechowywania żywności) wynosi 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, w pozostałych pomieszczeniach (kategoria B) przeznaczonych na pobyt ludzi dopuszczalne stężenie rtęci wynosi 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [8]. Jednak zarządzenie to dotyczy stężeń rtęci w powietrzu i trudno porównać je z wynikami badań surowców stosowanych w przemyśle budowlanym (tab. 3). Można więc uzyskać jedynie ogólny pogląd na dopuszczalne poziomy wartości rtęci. Natomiast w tabeli 4 przedstawiono porównanie wyników badań własnych z tymi dostępnymi w literaturze. Zauważyć można, że wyniki maksymalne uzyskane w praktyce laboratoryjnej mieszczą się w przedziałach wyników dostępnych w literaturze.

Tabela 4

Zestawienie otrzymanych wyników badań zawartości rtęci

| Rodzaj badanego materiału | Przedział wyników badań zawartości rtęci | |
|---|--|---|
| | uzyskane wyniki badań [mg/kg s.m.]* | dane literaturowe [mg/kg s.m.] |
| Popiół lotny | 0,56–0,82 | 0,04–2,4 [9] 0,12–1,38 [1] 0,002–0,685 [10] |
| Pył węglowy/ /węgiel kamienny/ /węgiel brunatny | 0,14–0,24 (pył węglowy) | 0,02–4,40 (węgiel) [10] 0,053–0,141 (węgiel kamienny) [1] 0,117–0,380 (węgiel brunatny) [1] 0,01–3,0 (węgiel kamienny) [9] 0,01–0,7 (węgiel brunatny) [9] |
| Paliwo alternatywne | 0,030–1,03 | 0,10–0,40 [10] 0,1–1,4 [9] |
| Reagips/gips | 0,23–0,86 | 0,06–1,3 |
| Kamień wapienny | 0,020–0,07 | < 0,001–0,391 [10] 0,005–0,1 [9] |
| Margiel wapienny | 0,050–0,07 | 0,009–0,13 [10] 0,005–0,1 [9] |
| Żużel wielkopieczowy | 0,010–0,04 | < 0,010–0,20 [10] 0,01–1,0 [9] |

*Badania własne.

4. Podsumowanie

Oznaczanie rtęci w stałych próbkach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką amalgamacji przy użyciu analizatora AMA 254 jest metodą niewymagającą mineralizacji próbki, co znacząco skraca czas badania oraz obniża koszt przygotowania próbki. Otrzymane wyniki badań (tab. 3) surowców stosowanych w przemyśle budowlanym charakteryzują się niskimi wartościami na poziomie nieprzekraczającym 1,05 mg/kg s.m. Najwyższą zawartością rtęci w przebadanych próbkach, tj. 1,03 mg/kg s.m., charakteryzuje się paliwo alternatywne, natomiast najniższą, tj. $< 0,00050$ mg/kg s.m., klinkier portlandzki.

W przemyśle cementowym rtęć wprowadzana jest do pieca obrotowego głównie poprzez surowce i paliwa, a wyprowadzana poprzez gazy odlotowe oraz klinkier. Uważa się, że rtęć w klinkierze występuje pod postacią krzemianów (np. HgSiO_3 , $\text{Hg}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) [10].

Kluczowym etapem analizy, zwłaszcza dla paliw alternatywnych, jest uśrednienie i przygotowanie próbki. Jest to związane z niejednorodnością tego materiału. Dla próbek paliw alternatywnych wydaje się zasadne zwiększenie liczby powtórzeń analizy.

Przeprowadzone prace pozwoliły na wprowadzenie oznaczenia rtęci do zakresu akredytacji Laboratorium Innowacyjnych Materiałów i Monitorowania Środowiska (nr akredytacji AB 799) dla próbek stałych i ciekłych oraz pośrednio gazowych. Porównanie uzyskanych wyników z rozporządzeniem i danymi dostępnymi w literaturze daje pogląd jakiego rzędu wartości rtęci występują w środowisku i w podobnych materiałach.

Literatura

- [1] W o j n a r K., W i s z J., *Rtęć w polskiej energetyce*, „Energetyka” 2006, nr 4, <http://www.cire.pl/pliki/2/rtecwenerg.pdf> (14.06.2015).
- [2] W i c h l i Ń s k i M., K o b y ł e c k i R., B i s Z., *Wybrane metody oznaczania zawartości rtęci w węglach i popiołach lotnych*, „Polityka Energetyczna” 2013, t. 16, z. 3, s. 287–298.
- [3] Instrukcja firmy Leco „AMA 254 Zaawansowany analizator rtęci”, styczeń 2011.
- [4] Instrukcja badawcza, IB-4 – Oznaczanie rtęci metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką amalgamacji przy użyciu analizatora AMA 254, wyd. 2, 15.09.2014.
- [5] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [6] K o n i e c z k a P., Granica wykrywalności i oznaczalności a jakość wyniku analitycznego, [w:] Jakość w chemii analitycznej 3. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Warszawa 23–24 listopada 2006 r. – materiały pokonferencyjne w posiadaniu autorów.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. z 2014 r. poz. 1800.

[8] Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi, M.P. z 1996 r. poz. 231.

[9] K a l a r u s D., Chemiczna identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości pierwiastków śladowych, AGH, Kraków 2007, s. 19, rozprawa doktorska, <http://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy/9895/full9895.pdf> (10.06.2015).

[10] G ł o d e k E., S ł a d e c z e k F., *Rtęć w układzie pieca cementowego*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2012, nr 11, s. 32.

KARINA RÓŻYCKA
GRZEGORZ ROLKA

APPLICATION OF AAS TECHNIQUE FOR MERCURY DETERMINATION
ON THE EXAMPLE OF TESTS OF MATERIALS USED IN BUILDING
MATERIALS INDUSTRY

Keywords: Atomic Absorption Spectrometry (AAS), mercury, mercury analyzer AMA 254.

The article describes the method of atomic absorption spectrometry using an automatic mercury analyzer AMA 254 as one of the techniques of measuring the mercury content. Special attention is paid to the mercury analyzer AMA 254 principle of operation, its precision, and the analyzer limits of quantification. There have been a series of the reference material measurements, Methods was validated. Then many raw materials and products used in the construction industry was analyzed for mercury content. We compared these results with the prevailing laws and the data available in the literature.