

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 25**  
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok IX**

**Warszawa–Opole 2016**

---

PAWEŁ KOPCIAŁ\*  
PELAGIA ŁASKA-JÓZEF CZAK\*\*

## Wybrane aspekty oznaczania rtęci techniką zimnych par z mineralizacją oraz z pirolitycznym rozkładem próbki

**Słowa kluczowe:** rtęć, analizator rtęci, zimne pary rtęci, paliwa alternatywne, CVAAS, DMA-80.

Rtęć jako pierwiastek toksyczny jest przedmiotem szczególnego zainteresowania instytucji zdrowia publicznego oraz organów normalizacyjnych na całym świecie. Prawidłowe określenie zawartości tego pierwiastka we wszelkiego rodzaju materiałach, zarówno przemysłowych, jak i z życia codziennego stanowi najtrudniejszy aspekt zagadnienia. W prezentowanej pracy zwrócono uwagę na dokładne i precyzyjne przeprowadzenie oznaczeń rtęci za pomocą dwóch metod wykorzystujących absorpcyjną spektroskopię atomową – pierwszą z zastosowaniem mineralizacji mikrofalowej próbki oraz drugą z jej termicznym rozkładem. Przedstawiono możliwe zagrożenia oraz błędy występujące podczas procesu analitycznego. W tym celu zbadano te same próbki materiałów dwiema metodami, zinterpretowano wyniki i wyłoniono metodę o większym stopniu jakości rezultatów.

### 1. Wprowadzenie

Rtęć jest pierwiastkiem toksycznym i szkodliwym dla zdrowia człowieka, dlatego też coraz częściej zwraca się uwagę na jej zawartość w różnego rodzaju materiałach. Kontroluje się surowce i wyroby gotowe, paliwa, próbki środowiskowe, produkty żywnościowe [4–5] oraz materiały, z których wykonuje się przedmioty codziennego użytku. Szczególną uwagę zwraca się na stosowane w sektorze energetycznym paliwa konwencjonalne oraz alternatywne, które podczas spalania emitują znaczne ilości tego szkodliwego pierwiastka do atmosfery [1]. Niemalą wkład w zanieczyszczenie środowiska rtęcią mają również inne ro-

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, p.kopcial@icimb.pl.

\*\* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, p.laska@icimb.pl.

dzaje przemysłu, m.in. cementowego i wapienniczego [2]. Badaniom poddaje się także wodę pitną, użytkową, akwenty i ciekę [3]. Instytucje normalizacyjne kładą coraz większy nacisk na prawidłowe określenie zawartości rtęci w próbkach, które pochodzą z poszczególnych gałęzi przemysłu oraz ze środowiska życia człowieka. Ustalane są dopuszczalne progi koncentracji oraz wciąż doskonalone są metody oznaczeń, zalecane do stosowania przez rozporządzenia odpowiednich organów władzy państwowej i światowej. Rtęć występuje w naturze bądź w środowisku antropogenicznym w bardzo niskich stężeniach (mg/kg albo  $\mu\text{m}/\text{kg}$ , a nawet niższych), co niestety implikuje trudności w dokładnym i precyzyjnym określeniu jej zawartości, szczególnie w przypadku śladów. Udoskonalenie bądź dogłębna analiza porównawcza metod badawczych mogłaby wpłynąć na poprawę jakości wyników uzyskanych dla różnych materiałów. Dodatkowo wyznaczenie przedziałów ufności wyników oraz poziomu niepewności dla różnych metod może stanowić o wyborze właściwej metody do zaklasyfikowania materiału do odpowiedniej kategorii, szczególnie w przypadku spodziewanych śladowych ilości rtęci w próbce.

W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono analizę zagrożeń występujących w trakcie ilościowego oznaczania rtęci za pomocą dwóch metod – absorpcji atomowej z generacją zimnych par rtęci oraz absorpcji atomowej z pirolitycznym rozkładem próbki [6]. Wskazano istotne trudności podczas wykonywania oznaczeń proponowanymi metodami w przypadku różnych materiałów oraz wyodrębniono czynniki mające zasadniczy wpływ na ostateczny wynik, podkreślając rolę możliwych interferentów bądź operacji analitycznych, wywołujących straty analitu. Celem równorzędnym było również wyszczególnienie wad i zalet tychże metod na podstawie uzyskiwanych rezultatów. Interpretacja pod kątem statystycznym miała przedstawić zakresy błędów oraz poziomy niepewności pomiarowych.

## 2. Materiały i metody

W pracy wykorzystano dwa aparaty pomiarowe: CVAAS (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry – atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką zimnych par) na spektrometrze Thermo Solaar z przystawką do oznaczania rtęci (ryc. 1) oraz atomowa spektrometria absorpcyjna z pirolitycznym rozkładem na analizatorze rtęci DMA-80 (Direct Mercury Analyzer) firmy Milestone (ryc. 2).

Obydwa urządzenia posiadają wspólną cechę, jaką jest sposób detekcji i oznaczania generowanych zimnych par rtęci metodą absorpcji atomowej. Zasadniczą różnicę stanowi sposób uwalniania analitu w postaci par pierwiastka (atomizacji). Na spektrometrze Solaar zimne pary są otrzymywane w reaktorze, znajdującym się w przystawce (pompa perystaltyczna, ryc. 1). Próbkę wcześniej

zmineralizowana jest poddana działaniu silnego reduktora borowodorku sodu ( $\text{NaBH}_4$ ) w środowisku kwaśnym ( $\text{HCl}$  1+9). Zostaje zatowarzowana i za pomocą gazu nośnego (argonu) przeniesiona do drogi optycznej, w której następuje pomiar przy długości fali 253,7 nm. Jest to metoda dość czasochłonna, jeżeli chodzi o samo przygotowanie urządzenia oraz jego względną stabilizację (dryf). Osobny etap stanowi wspomniana wcześniej mineralizacja próby. Na potrzeby niniejszej pracy wykorzystano mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000 firmy Anton Paar, w którym próbkę rozтворя się w mieszaninie kwasu solnego i azotowego, zamkniętą w ciśnieniowym, teflonowym naczyniu przez (w zależności od rodzaju materiału) 30–120 minut, w temperaturze 210–220°C oraz ciśnieniu 60 bar.



Ź r ó d ł o: Ryc. 1–3 – fot. B. Chłopek.

Ryc. 1. Spektrometr absorpcji atomowej z przystawką do CVAAS

Alternatywę dla powyższej metody stanowi technika generacji zimnych par rtęci w kompaktowym urządzeniu, w którym powstają one w wyniku pirolitycznego rozkładu. W kolejnym etapie wychwytuje je złoty sorbent, tworząc amalgamat. Produkty dekompozycji, takie jak tlenki azotu bądź siarki, halogenki i inne, mogące zakłócać pomiar absorbancji, eliminowane są wcześniej na katalizatorze. Pozostałe produkty spalania są wypłukiwane przez gaz nośny (tlen). Rtęć w postaci par uwalnia się jednorazowo do drogi optycznej przez podgrzanie pieca amalgamatora. Takie rozwiązanie pozwala na zwiększenie selektywności i pozbycie się możliwych interferencji. Ogromną zaletą tego typu urządzeń jest możliwość podawania „surowej” próbki badanego materiału, co znacznie usprawnia i przyspiesza analizę. Szczególnego przygotowania wymagają jednak próbki stałych paliw wtórnych (paliw alternatywnych), które należy doprowa-

dzić do granulacji poniżej 1 mm. W niniejszej pracy użyto do tego celu młyn nożowy do wstępnego rozdrobnienia materiału ( $< 3$  mm) oraz młynka ultraodśrodkowy z podajnikiem wibracyjnym, wykorzystujący suchy lód do uzyskania właściwej granulacji ( $< 1$  mm).



Ryc. 2. Analizator rtęci DMA-80

Do badań wykorzystano przede wszystkim próbki laboratoryjne. Dodatkowo przeanalizowano materiały odniesienia, a także odczynniki używane w metodzie, mogące wnosić dodatkową ilość rtęci. Ponadto obliczono błędy względne oraz odchylenia standardowe dla wyników próbek materiałów odniesienia w celu wskazania metody dającej bardziej miarodajne rezultaty o lepszej dokładności i precyzji.

### 3. Część eksperymentalna

Metodyka badań polegała na oznaczeniu rtęci w próbkach różnego rodzaju za pomocą dwóch wcześniej wymienionych urządzeń, z tym że w analizatorze z pirolitycznym rozkładem zanalizowano próbki zarówno bez specjalnego przygotowania, jak i te roztworzone w mineralizatorze mikrofalowym. Finalnie otrzymano wyniki trzema różnymi sposobami. Badaniom poddano próbki różnego rodzaju i pochodzenia m.in. klinkiery, cementy, różnego rodzaju surowce przemysłowe (głównie z branży materiałów ogniotrwałych), paliwa konwencjonalne oraz alternatywne, odpady itp., w których oznaczono zawartości rtęci dwiema zaproponowanymi metodami.

W tabeli 1 widoczne są różnice w wynikach dla tych samych próbek, pojawiające się w przypadku zastosowania urządzeń oraz wynikające z osobno przeprowadzonego etapu przygotowania próbki przez roztwarzanie w mieszaninie kwasów pod ciśnieniem i pod wpływem mikrofal. Wykonano pomiary dla niemalże stu prób. W niniejszej pracy zaprezentowano wybrane wyniki, które wykazują widoczne różnice i nakreślają skalę problemu. Wszystkie podane wartości mieściły się w granicach oznaczalności dla użytych urządzeń oraz w zwalidowanych według normy PN-EN ISO/IEC 17025 [7] zakresach pomiarowych dla badanych materiałów: 2–4000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m. w przypadku analiz na DMA-80 oraz 0,1–10000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m. dla metody CVAAS na aparacie Thermo Solar.

Tabela 1

Wyniki oznaczenia zawartości rtęci dla różnego rodzaju materiałów

Rodzaj materiału	CVAAS [mg/kg s.m.]	DMA (próbka niemineralizowa- na) [mg/kg s.m.]	DMA (próbka mineralizowana) [mg/kg s.m.]
Mieszanka cementowa (cement/popiół 70/30)	0,59	0,12	0,09
Mieszanka cementowa (cement/popiół 30/70)	0,48	0,18	0,13
Cement	0,05	0,10	0,09
Klinkier	0,02	0,01	0,02
Mączka piecowa	0,08	0,03	0,09
Węgiel kamienny I	0,42	0,12	0,15
Węgiel kamienny II	0,45	0,12	0,16
Węgiel kamienny III	0,17	0,08	0,14
Węgiel kamienny IV	0,07	0,09	0,13
Popiół lotny	0,19	0,30	0,29
Kamień wapienny	0,08	0,01	0,09
Stale paliwo wtórne	1,42	2,10	1,77
Gips ekologiczny	0,46	0,46	0,42
Żelazonośne	1,97	1,46	1,57

Źródło: Badania własne.

Największe rozbieżności pomiędzy metodami pojawiają się najczęściej w górnym oraz dolnym zakresie stężeń. W przypadku koncentracji rzędu dziesiątych [mg/kg s.m.] możliwe jest wystąpienie błędów systematycznych związanych z zastosowaniem znacznej ilości odczynników używanych do mineralizacji (6–50 cm<sup>3</sup> kwasów) w stosunku do próby (0,5–1,0 g). Zaleca się stosowanie chemikaliów o bardzo wysokiej czystości, jak również wody dejonizowanej o bardzo niskiej przewodności (poniżej 5 μS/cm). Ponadto, jeśli przygotowuje się liczną serię prób, może wystąpić tzw. efekt pamięci, objawiający się zanieczyszczeniem próbki o bardzo małej zawartości rtęci pozostałościami w naczyniu mineralizacyjnym po próbce z zawartością o kilka rzędów większą. Niestety nawet sporządzanie i włączanie ślepej próby do badań nie niweluje tego niepożądanego efektu w oczekiwanym stopniu, ze względu na efekt kroskontaminacji. W przypadku próbek z górnych zakresów stężeń należy zachować szczególną ostrożność przy otwieraniu naczyń po przeprowadzonej mineralizacji, gdyż prawdopodobne jest uwalnianie analitu wraz z powstałymi gazami, m.in. tlenkami azotu. Przygotowanie próbki do powyższej metody, jak widać, wiąże się z nakładem pracy i środków (odczynników). Wielość operacji związanych z preparatyką może wpływać znacząco na błąd analizy.

Więcej możliwości modyfikacji procesu analitycznego, mimo mniejszej ilości operacji, daje bezpośredni analizator rtęci. Zmienne wpływające na wynik to m.in. czas i temperatura suszenia próby, jej spoielania oraz parametry pieca amalgamatora. Badania wykazały, że najbardziej korzystne dla odzysku analitu są następujące modyfikacje ustawień (tab. 2–3):

a) podwyższenie temperatury pieca [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m.]:

Tabela 2

*Wyniki oznaczenia rtęci w próbkach po modyfikacji ustawień analizatora*

Próbka	650°C	800°C
Węgiel kamienny III	102,70	135,60
Surowiec główny	32,11	42,96
Klinkier	15,22	19,19

Źródło: Badania własne.

b) wydłużenie czasu suszenia próby [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m.]:

Tabela 3

*Wyniki oznaczenia rtęci w próbkach po modyfikacji ustawień analizatora*

Próbka	60 s	180 s
Stale paliwo wtórne	1646	1748
Węgiel kamienny IV	124,4	130,2
Klinkier	15,22	17,26

Źródło: Badania własne.

Osobne zagadnienie analityczne stanowią stałe paliwa wtórne. Ich stan granulacji (rozdrobienia – patrz ryc. 3) jest problematyczny w procesie oznaczania



Ryc. 3. Stałe paliwo wtórne – próbka analityczna i laboratoryjna

nie tylko rtęci, ale też i innych pierwiastków toksycznych (np. metali ciężkich). Niejednorodność i różnorodność składników mieszanki materiałów wpływa znacząco na rozrzut wyników. Normy PN-EN 15297:2011 [8] oraz PN-EN 15443:2011 [9] zalecają rozdrobnienie poniżej 1 mm. Tabela 4 przedstawia wyniki serii pomiarowej tej samej próbki w 6 powtórzeniach.

T a b e l a 4  
Wyniki analizy stałego paliwa wtórnego o granulacji < 1 mm

Stale paliwo wtórne, rozdr. < 1 mm [µg/kg s.m.]
2037
2236
2205
1922
2072
2119
Wartość średnia [µg/kg s.m.]
2098
Odchylenie standardowe $\sigma$
105,0

Ź r ó d ł o: Badania własne.

W celu sprawdzenia dokładności i precyzji obu metod, wykonano oznaczenia zawartości rtęci w materiałach odniesienia (gleby z testów międzylaboratoryjnych oraz CRM Mixed Polish Herbs – INCT-MPH-2).

Szacowanie odchyleń standardowych powtarzalności  
oraz błędu względnego dla CVAAS i DMA-80

T a b e l a 5

Metoda	Materiał/spodziewana zawartość [µg/kg s.m.]	Otrzymany wynik [µg/kg s.m.]	Błąd względny $\delta x$ [%]	Odchylenie standardowe [µg/kg s.m.]
CVAAS	gleba I/4000	3975	0,63	22,24
	gleba II/1000	987,90	1,21	50,74
	gleba III/30	31,69	5,64	2,03
DMA-80	gleba I/4000	4005	0,13	20,15
	gleba IV/900	912,90	1,43	6,39
	CRM Polish Herbs/18	17,61	2,14	0,73

Ź r ó d ł o: Badania własne.



## 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały przede wszystkim różnice w jakości otrzymywanych wyników z obydwu metod. Absorpcja atomowa, z pirolitycznym rozkładem na analizatorze rtęci, charakteryzuje się lepszą czułością. Pozwala uzyskać wyniki miarodajne w całym zakresie pomiarowym, dzięki czemu proces walidacji procedury analitycznej, jak również badania próbek laboratoryjnych przebiegają sprawnie i z zadowalającymi efektami. Ponadto absorpcja atomowa dzięki możliwości podawania surowych materiałów, pozwala na szybkie otrzymanie dobrych jakościowo wyników, choć nie bez znaczenia pozostaje sposób przygotowania próbek (homogenizacja). Wymienione zalety kwalifikują ASA (absorbencję atomową) z pirolitycznym rozkładem do metod pewniejszych, które można i powinno się zalecać w badaniach zgodności czy dotyczących normalizacji, szczególnie jeśli analit występuje w ilościach śladowych bądź jego zawartość jest bliska wartości progowej lub maksymalnej.

Metoda CVAAS z generacją zimnych par rtęci „na mokro” wymaga niestety większych nakładów pracy do prawidłowego przeprowadzenia analizy. Niezbędny tu proces mineralizacji dość znacząco oddziałuje na odzysk analitu. Dodatni wpływ jest obserwowany w przypadku małych stężeń rtęci w próbkach, natomiast możliwe są straty w górnych zakresach oznaczalności. Rezultaty uzyskiwane za pomocą techniki CVAAS na spektrometrze z przystawką (ryc. 1) w dużej mierze zależą od utrzymania względnej stabilności aparatury podczas wykonywania oznaczeń, co implikuje mniejszą precyzję i dokładność oznaczeń. Wartość granicy oznaczalności tej metody w wielu przypadkach może być wyższa niż wymogi stawiane materiałom co do zawartości rtęci.

Podczas przygotowania próbek analitycznych należy zwrócić szczególną uwagę na odpowiednie rozdrobnienie, co ma największe znaczenie przy badaniach próbek tak niejednorodnych jak paliwa alternatywne. Doprowadzenie do stanu granulacji poniżej 1 mm jest podstawą do uzyskania lepszej precyzji pomiarów, natomiast z ilością powtórzeń wzrasta dokładność oznaczenia [10].

W przypadku ASA z pirolitycznym rozkładem próbki warto zwrócić uwagę na czas oraz parametry prowadzenia procesu w celu ich udoskonalenia. Do sprawdzenia poprawności działania metod analitycznych [11] oraz rozważenia ich zastosowania w analizach wybranych materiałów warto posługiwać się odpowiedzającymi pod względem rodzaju i stężenia materiałami odniesienia\*.

---

\* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

## Literatura

- [1] Wichliński M., Kobylecki R., Bis Z., *Wybrane metody oznaczania zawartości rtęci w węglach i popiołach lotnych*, „Polityka Energetyczna” 2013, t. 16, z. 3, s. 287–299.
- [2] Głodek E., Śląderek F., *Rtęć w układzie pieca cementowego*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2012, nr 11, s. 30–38.
- [3] Mahitti P., Purnendu K. D., Fungfa U., *Automated on-line preconcentration of trace aqueous mercury with gold trap focusing for cold vapor atomic absorption spectrometry*, „Talanta” 2012, Vol. 99, s. 1040–1045.
- [4] Panichev N.A., Panicheva S.E., *Determination of total mercury in fish and sea products by direct thermal decomposition atomic absorption spectrometry*, „Food Chemistry” 2015, Vol. 166, s. 432–441.
- [5] Vieira H.P., Nascientes C.C., Windmüller C.C., *Development and comparison of two analytical methods to quantify the mercury content in honey*, „Journal of Food Composition and Analysis” 2014, Vol. 34, Issue 1, s. 1–6.
- [6] *Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania*, red. W. Nocuń-Wczelik, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2010, s. 138–139.
- [7] Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [8] Norma PN-EN 15297:2011 – Biopaliwa stałe – oznaczanie pierwiastków śladowych – As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V i Zn.
- [9] Norma PN-EN 15443:2011 – Stałe paliwa wtórne – metody przygotowania próbki laboratoryjnej.
- [10] Różycka K., Rolka G., *Zastosowanie techniki ASA do oznaczania rtęci na przykładzie badań surowców używanych w przemyśle materiałów budowlanych*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2015, nr 21, s. 58–66.
- [11] Matuszak L., *Walidacja metody analitycznej jako aspekt zapewniania bezpieczeństwa żywności – praca doktorska*, <http://www.wbc.poznan.pl/Content/236374/Matuszak%20Leszek%20-%20dr.pdf> (14.01.2016).

PAWEŁ KOPCIAŁ  
PELAGIA LASKA-JÓZEFCZAK

SOME SPECIAL PROBLEMS IN THE DETERMINATION OF MERCURY  
BY THE COLD VAPOUR TECHNIQUE WITH MINERALIZATION  
OR THERMAL DECOMPOSITION OF A SAMPLE

**Keywords:** mercury, mercury analyzer, cold vapour, alternative fuels, CVAAS, DMA-80.

Mercury as a toxic element is in particular interest of the public health and standardization bodies worldwide. The most difficult aspect of the problem is the correct determination of the content of this element in all kinds of materials, both industrial and everyday life. This work was focused on the accurate and precise determination of mercury using two methods based on atomic absorption spectroscopy – first with microwave mineralization of the sample and another with thermal decomposition of the material. It shows possible dangers and errors that occur during the analytical process. The same material samples were analyzed with two methods, the results were interpreted and finally the method with a greater degree of results quality was selected.