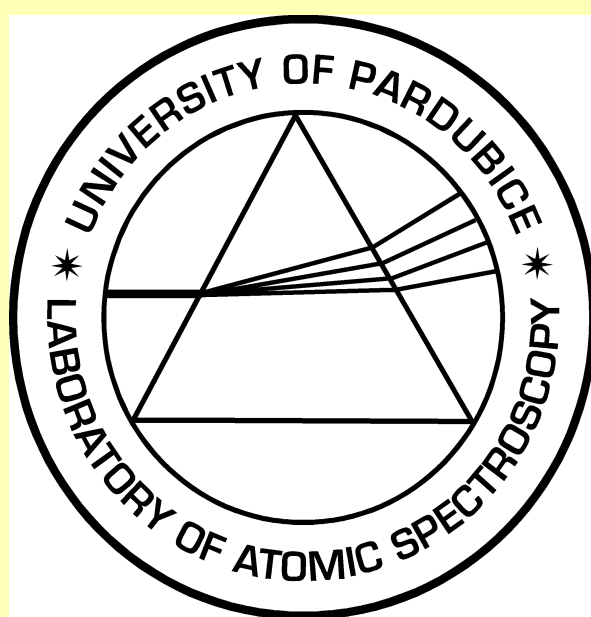


Stanovení rtuti v ovzduší pomocí analyzátoru Lumex RA-915+ se Zeemanovou korekcí pozadí

Ing. Tomáš Černohorský, CSc, Ing. Regína Podhorská, Ing. Milan Dvorský*

RMI, s.r.o., Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč

**Univerzita Pardubice, Ústav ochrany životního prostředí*



Úvod

Základní jednotka analyzátoru RA-915+ je určena pro měření koncentrace par rtuti v emisích, imisích, vnějším i vnitřním prostředí. Měření koncentrace rtuti může být prováděno kontinuálně nebo diskontinuálně, popř. stacionárně nebo z pohyblivého se dopravního prostředku.

Analýzátor rtuti RA-915+ je také používán při řízení technologických procesů, při průzkumu ložisek rudy, ropy nebo zemního plynu a při vyhledávání kontaminací a starých zátěží. Je součástí analytického systému, který po dovybavení příslušnými moduly umožňuje také stanovení rtuti v kapalných a pevných vzorcích životního prostředí, a to i v terénu. Přídavními moduly jsou RP-91, který pro analýzu kapalných vzorků používá metodu „studených par rtuti“ a RP-91C, který je schopen stanovit rtuť v komplexních pevných a kapalných vzorcích termooxidační metodou (přímá pyrolyzní technika bez amalgamátoru).

Vzorek	Detekční limit	Průtok vzduchu	Detekční technika	Kompletní zařízení
Okolní ovzduší	2 ng/m ³	20 l/min	Přímo	RA-915+
Přírodní a průmyslové plyny	2-500 ng/m ³	1-20 l/min	Přímo	RA-915+

Základní charakteristiky přístroje

- Extrémně nízké detekční limity a velmi vysoká selektivita

- Velmi jednoduchá analýza jak v laboratorní tak i v terénu

- Zcela automatické kontinuální monitorování Hg v ovzduší

- Přídavný modul pro analýzu vodných vzorků technikou studených par (DL 1 ng.l⁻¹)

- Přídavný modul pro termo-oxidační stanovení (pyrolyza) ve vodných i pevných vzorcích

- Integrovaný počítač a LC panel + připojení na PC a PC software



RA-915+ Light
Stanovení Hg v ovzduší



RA-915+ s RP-91C
Stanovení Hg v pevných vzorcích



RA-915+ s RP-91
Stanovení Hg v kapalinách

Základní technické parametry:	
Vnitřní baterie	6,3 V
Externí zdroj napájení	10-14 V
Napájení	220/110 V, 50/60 Hz
Spotřeba energie	20W
Rozměry, mm	460 x 210 x 110
Hmotnost, kg:	7,5

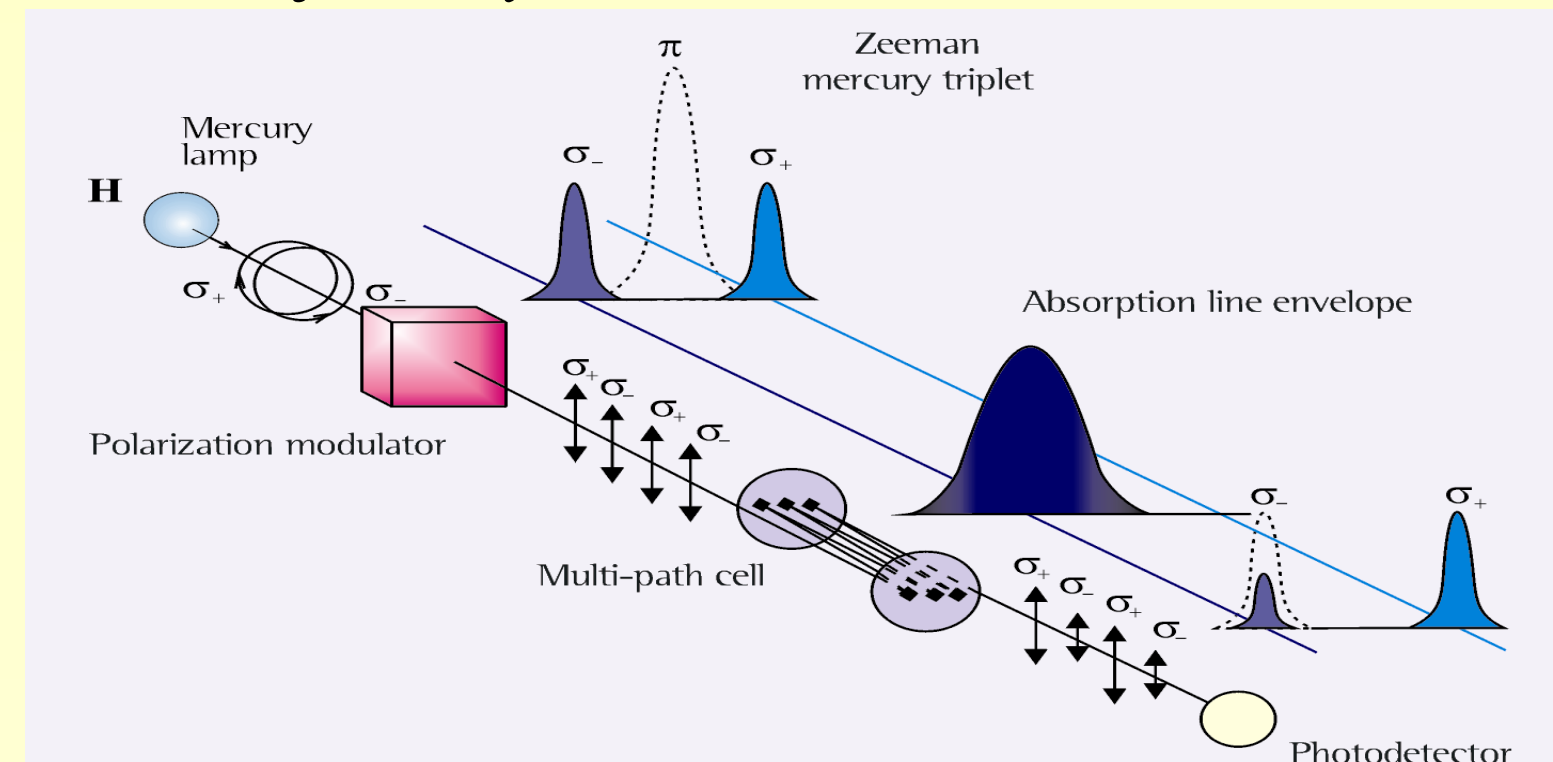
Design a princip funkce analyzátoru

Princip fungování analyzátoru RA-915+ je založen na atomové absorpční spektrometrii využívající simultánní korekce pozadí za pomoci Zeemanova jevu s využitím vysokofrekvenčního modulovaného polarizovaného záření (ZAAS-HFM).

Podstata Zeemanova jevu spočívá ve spektrálním štěpení čar v přítomnosti magnetického pole. V tomto případě je permanentní magnet umístěn na zdroji záření (Hg EDL lamp, 254 nm) a dochází k štěpení emisních čar zdroje záření (přímá Zeemanovská korekce) za vzniku tří komponent, kdy centrální π komponenta není posunuta a je polarizována paralelně s magnetickým polem, zatímco obě σ komponenty jsou posunuty a polarizovány kolmo k magnetickému poli (normální Zeemanův jev, p-orbitály).

Za zdrojem záření je umístěn polarizační modulátor, který střídavě propouští π a σ složky, přičemž π složky slouží pro měření celkové absorpce a σ složky k měření hodnoty absorpce pozadí.

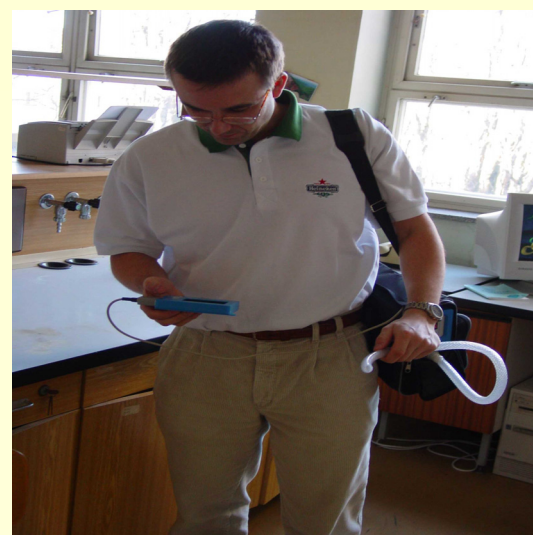
Analytická kyveta s několikanásobným prostupem (optická délka 10 m) je používána k zajištění vysoké citlivosti stanovení.



Ovládání analyzátoru



1. pomocí zobrazovací a ovládací jednotky zasunuté ve vrchní části základní jednotky



2. pomocí zobrazovací a ovládací jednotky spojené se základní jednotkou pomocí komunikačního kabelu



3. Pomocí PC. Software pro Windows 98, 2000 a XP. Možnost využití modulu GPS.

Software RA-915+



Pět základních modulů

Air – měření volné Hg v ovzduší a plynech

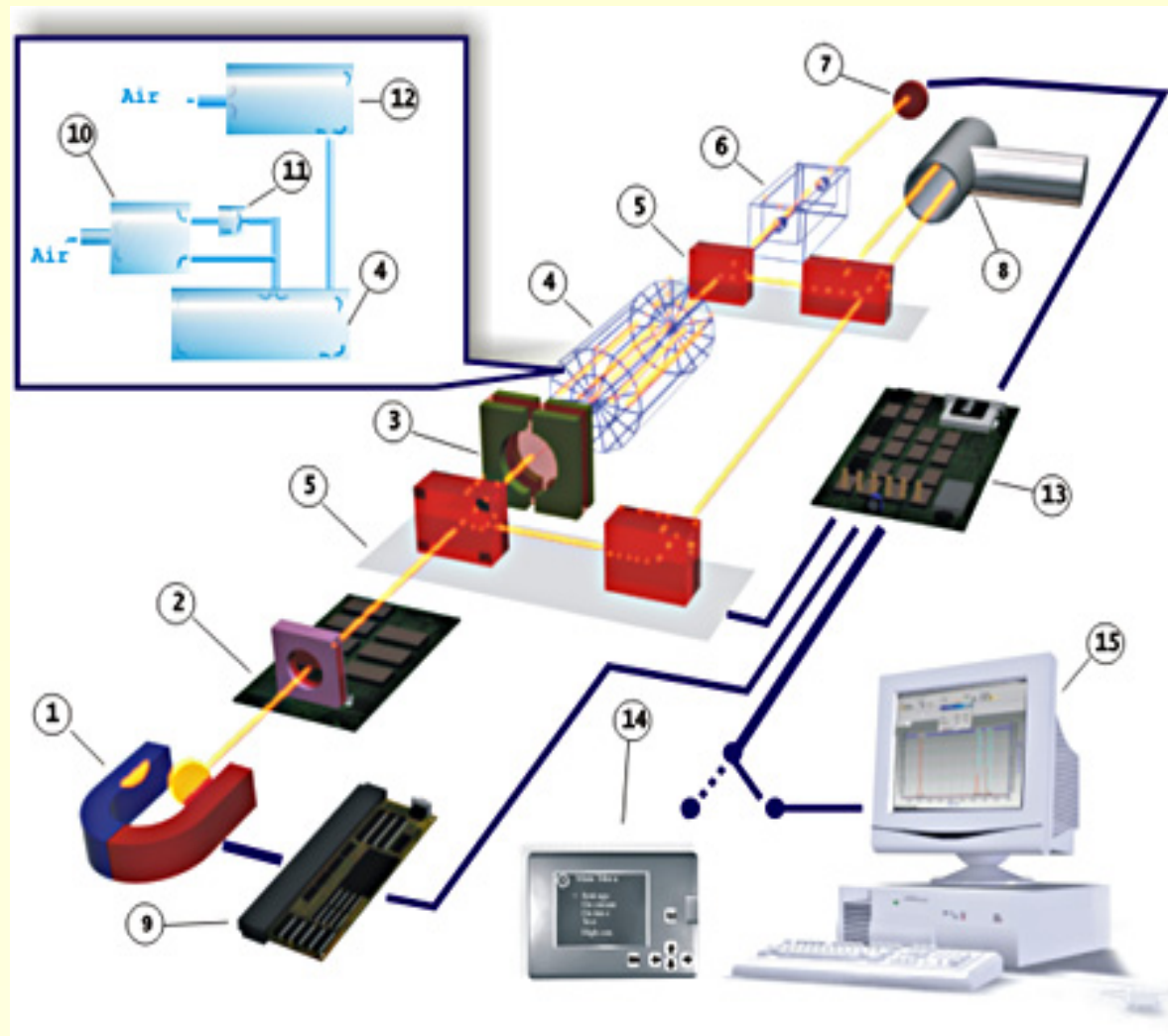
Liquid – použití metody studených par rtuti

Complex – termooxidační stanovení rtuti (pyrolyzní technika)

Thermo – speciální analýza Hg

Adjust – možnost komplexního testování spektrometru, tvorba „log“ souborů zaznamenávajících komplexní stav spektrometru v čase

Schéma analyzátoru rtuti RA-915+



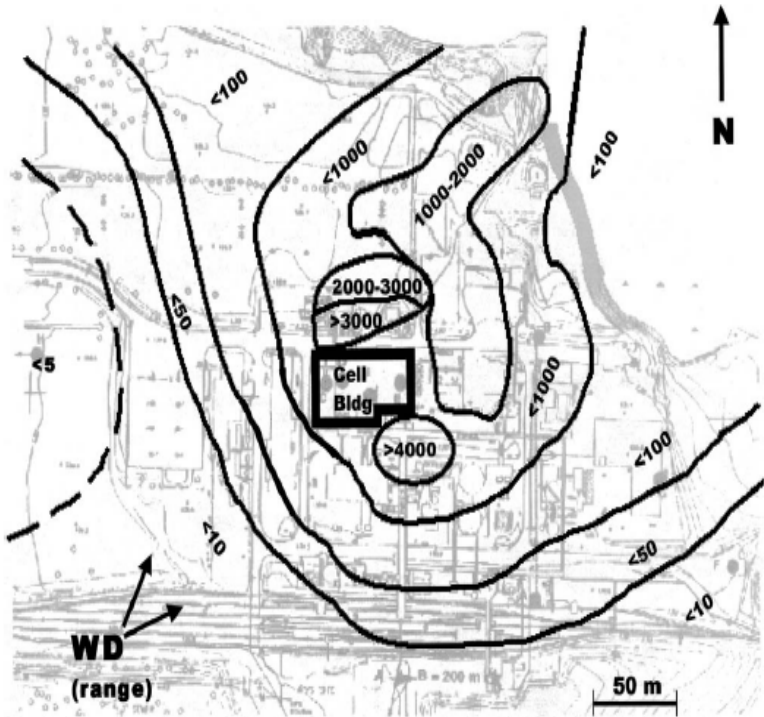
1. Zdroj záření (Hg EDL) v permanentním magnetickém poli
2. Polarizační modulátor
3. Testovací kyveta
4. Kyveta s několikanásobným prostupem (multi-path cell)
5. Optical bridge
6. Oddělení pro krátkou kyvetu (single-path cell)
7. Fotonásobič
8. Externí optická jednotka (součást přídavného modulu RP-91C)
9. Vysokofrekvenční generátor
10. Ventil
11. Filtř pro absorpci Hg (s aktivním uhlím)
12. Vzduchové čerpadlo
13. Jednotka zpracovávající elektronický signál
14. Displej a fidej jednotka
15. PC

Rtuťová bezelektroodová výbojka (1), umístěná mezi póly elektromagnetu je buzena vysokofrekvenčním proudem z generátoru (9). Paprsek prochází polarizačním modulátorem (2), dále vstupuje do kyvety s několikanásobným prostupem (4) nebo kyvety s jednoduchým prostupem (6) a je detekován ve fotonásobičem (7). Signál z fotonásobiče je pak veden do jednotky zpracovávající elektronický signál (13), a v té je generován koncentrační výstup.

2. Distribuce rtuti v okolí chemického závodu na výrobu chlórů

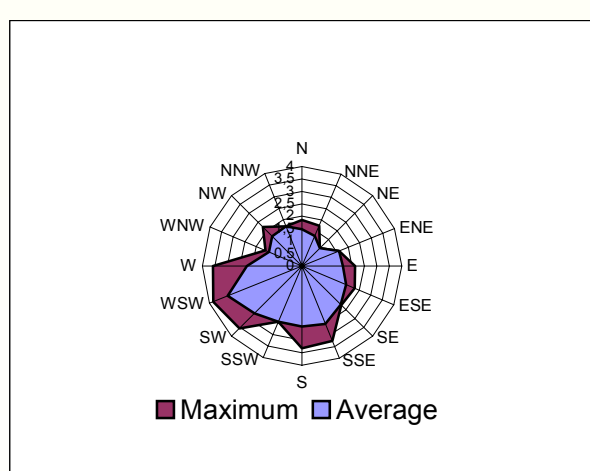
Zdroj: National Risk Management Research Laboratory, Air Pollution Prevention and Control Division, US Environmental Protection Agency, Oak Ridge National Laboratory

Chlór se vyrábí elektrolyzou solanky za použití Hg katody. Vedlejšími produkty jsou vodík a hydroxid sodný ($2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$). Vzniklý amalgám je regenerován a získaná rtuť je vrácena zpět do elektrolyzy. Jisté množství rtuti se však dostává i do ovzduší. Měření bylo prováděno ve výšce cca 1,5 m nad zemí s přihlédnutím ke směru větru (WD-wind direction). Na obrázku je pak uveden plánek chemického závodu s označením budovy elektrolyzy a naměřenými koncentracemi rtuti (hodnoty v ng/m³). Nejvyšší koncentrace rtuti byla naměřena v okolí odpadní jímky (více jak 4000 ng/m³). Z plánu je patrný vliv směru větru na distribuci rtuti.



3. Vliv větru na distribuci rtuti v ovzduší.

Zdroj: National Institute for Minamata Disease (Japan)
Bylo studováno znečištění mořské zátoky rtutí z nedalekého chemického závodu. Na obrázcích je uveden plánek s lokalizací zdroje znečištění a bodu, v němž probíhalo měření (NIMD).



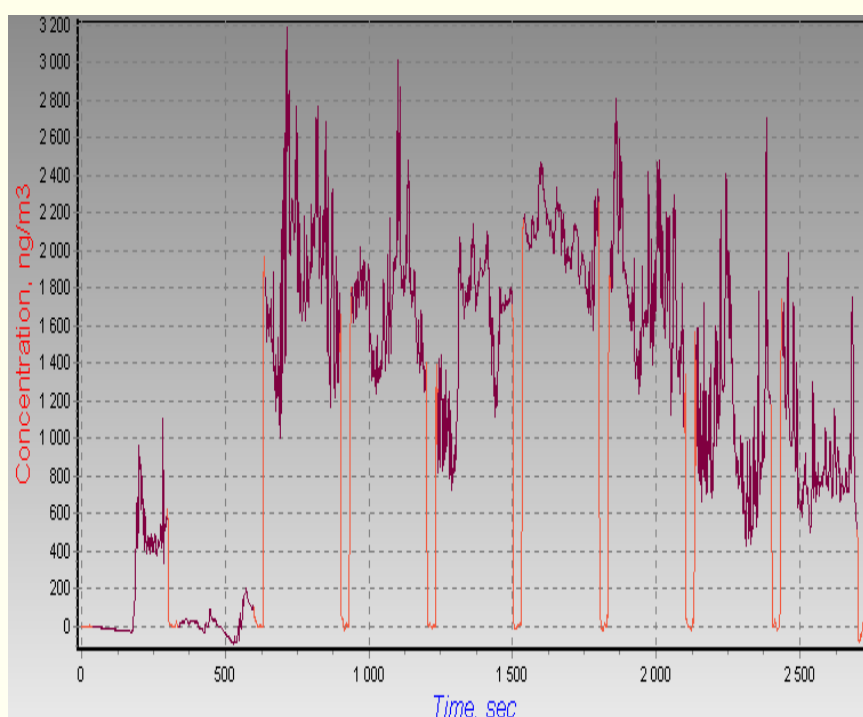
Závislost maximální a průměrné hodnoty koncentrace rtuti na směru větru. Detekční limit 0,3 ng/m³.

Pracovní prostředí

1. Rtuť na střelnici

Analýzátor rtuti RA-915+ byl také úspěšně použit k monitorování obsahu rtuti v pracovním prostředí, konkrétně na pistolové střelnici, kde se stanovovala koncentrace rtuti, které jsou vystavovány zaměstnanci a obsluha v průběhu cvičných střelb. Koncentrace rtuti byla měřena v zóně sedmi střelců při střelbě ve stoje na vzdálenost 15 m od terče a při vypnuté ventilaci. Průměrná hodnota rtuti: 1249 ng/m³.

(Zdroj: firma RMI ve spolupráci se ZÚ Pardubice)

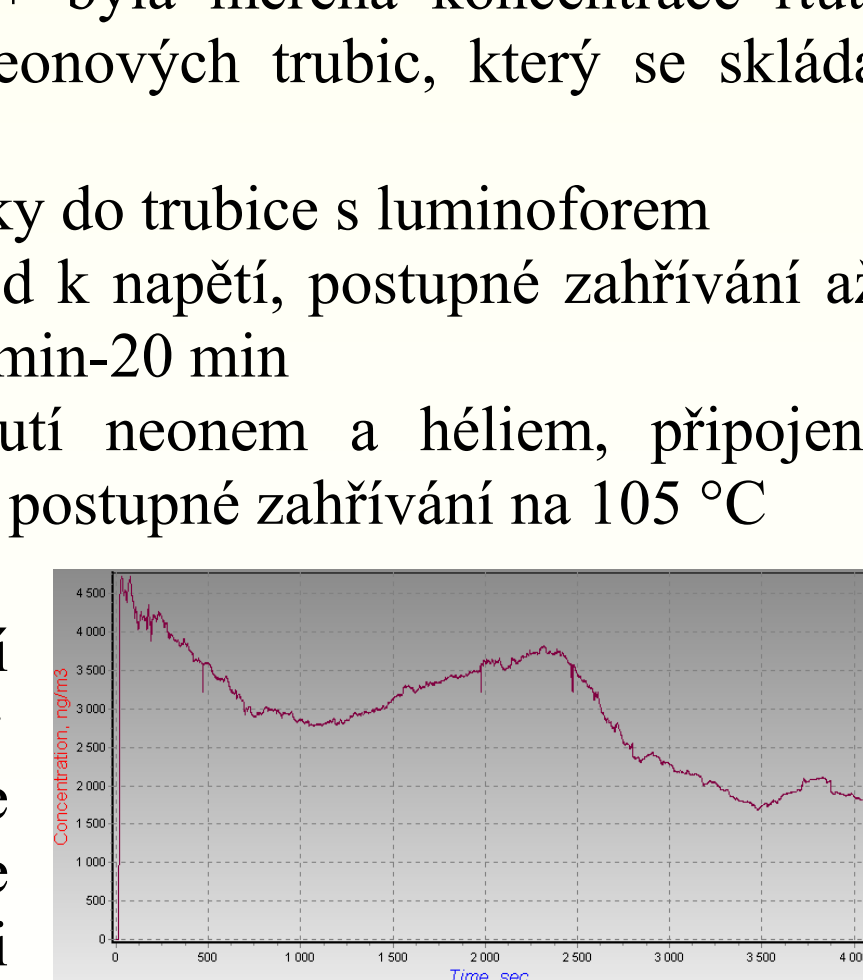


2. Rtuť ve výrobní neonových trubice

Za pomoci analyzátoru rtuti RA-915+ byla měřena koncentrace rtuti v průběhu procesu výroby nových neonových trubice, který se skládá z těchto výrobních fází:

1. vpravení kapičky rtuti pomocí pipety do trubice s luminoforem
 2. připojení k vakuu, připojení elektrod k napětí, postupné zahřívání až na 350 °C – vypalování po dobu 15 min-20 min
 3. vychladnutí na 40 °C, propláchnutí neonem a heliem, připojení k vakuu, připojení elektrod k napětí, postupné zahřívání na 105 °C
 4. opakování předchozí operace
 5. plnění trubice plynem, připojení k vakuu, zatavení přívodních kapilár
- Na uvedeném grafickém záznamu je možné sledovat jednotlivé výrobní fáze a okamžité hodnoty koncentrace rtuti v jejich průběhu.

(Zdroj: firma RMI ve spolupráci se ZÚ Pardubice)

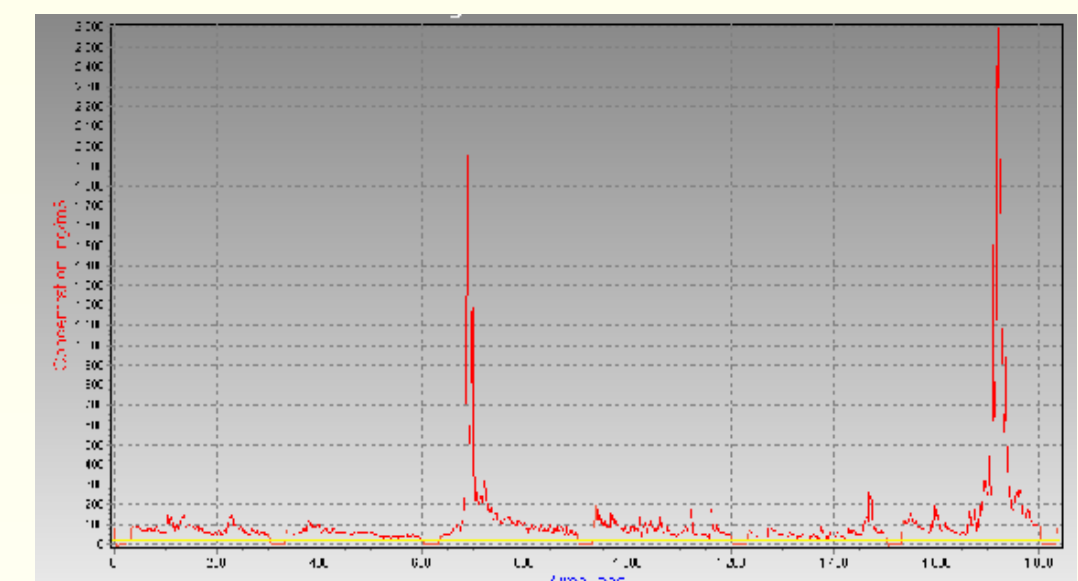


Vnitřní prostředí budov

(Zdroj: firma RMI ve spolupráci s Univerzitou Pardubice)

1. Vyhledání lokální kontaminace Hg ve vnitřním prostředí

Analýzátor rtuti RA-915+ je možné velmi úspěšně použít pro vyhledání lokálních kontaminací Hg v budovách (nemocnice, laboratoře, ale i domácnosti). Příklad na obrázku ukazuje lokální kontaminaci v bytové jednotce způsobenou zbytky Hg po rozbití teploměru v období cca. 6 měsíců před měřením. Po vyhledání zdroje a dekontaminaci byla úroveň Hg po jednom týdnu na běžné úrovni.



Seznam dostupné literatury

1. Palinkaš A. L., Sholupov E. S., Mashyanov N. N., Durn G., Miko S. Mercury in atmosphere over rural, urban and industrial areas of Zagreb City // Rudarsko-Geološko-Naftni Zbornik. – Zagreb, 1990. – T. 2. – P. 19–27.
2. Dreval T. V., Mashyanov N. R., Ryzhov V. V., Sholupov S. E., Keshetov V. V., Sobolev M. B., Vornov V. V. 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). – P. 217.
3. Gosar M., Pir S., Sajin R., Bidovec M., Mashyanov N. R., Sholupov S. E. Mercury in the air: pollution in Idrija, Slovenia // Proc. 4th International Conference "Mercury as a Global Pollutant" (Hamburg, Germany, August 4–8, 1996). – P. 468.
4. Spiric Z., Mashyanov N. R., Ryzhov V. V., Pogarev S. E. Determination of low mercury concentrations in ambient air with portable mercury spectrometer – RA 915 // Proc. 1st Croatian Conference "Ambient air protection" (Crikvenica, Croatia, October 16–18, 1997). – P. 521–525.
5. Sholupov S. E., Ganeev A. A., Ryzhov V. V., Pogarev S. E., Stroganov A. A. RA-915 – a novel portable Zeeman atomic absorption spectrometer for determination of low levels of mercury in air and complex matrix samples // Proc. 5th International Conference "Mercury as a Global Pollutant" (Rio de Janeiro, Brazil, May 23–27, 1999). – P. 40.
6. Spiric Z., Mashyanov N. R. Mercury measurements in ambient air during natural gas production with portable Zeeman mercury spectrometer – RA 915 // Proc. 5th International Conference "Mercury as a Global Pollutant" (Rio de Janeiro, Brazil, May 23–27, 1999). – P. 12.
7. Spiric Z., Mashyanov N. R. Mercury measurements in ambient air near natural gas processing facilities // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 366. – No. 5. – P. 429–432.
8. Mashyanov N. R., Sholupov S. E., Ryzhov V. V., et al. Detection of pollution sources using continuous mercury automobile survey // Proc. 6th International Conference "Mercury as a Global Pollutant" (Minamata, Japan, October 15–19, 2001). – P. 58.
9. Oosterveld N. A., Mashyanov N. R. Mercury ecotoxicology // Proc. 6th International Conference "Mercury as a Global Pollutant" (Minamata, Japan, October 15–19, 2001). – P. 140.
10. Pogarev S. E., Ryzhov V. V., Sholupov S. E., Zharskaya V. D. Mercury in the exhaled air, blood and urine among persons exposed to elemental mercury // Proc. 6th International Conference "Mercury as a Global Pollutant" (Minamata, Japan, October 15–19, 2001). – P. 79.
11. Sholupov S. E., Markelov M., Siperstein J. Effect of external conditions (air temperature and pressure) on the determination of mercury content in ambient air // Proc. 6th International Conference "Mercury as a Global Pollutant" (Minamata, Japan, October 15–19, 2001). – P. 49.