

# ***Nové možnosti stanovení volné Hg v ovzduší***

*Ing. Tomáš Černohorský, CSc.*

# ***Metody komerčně používané pro stanovení volné Hg v ovzduší***

- ▶ **Měření celkové absorpce záření v plynové kyvetě při 254 nm**
  - malá citlivost
  - není korekce pozadí
  - velmi omezená použitelnost
  - *poskytuje kontinuální hodnoty*
  
- ▶ **Měření absorpce při 254 nm s termooxidační metodou (AMA 254) v kombinaci se záchytem na amalgamátor nebo sorbent**
  - neposkytuje okamžité údaje
  - jsou problémy s účinností záchytu , zejména pro nízké koncentrace a velmi kontaminované ovzduší
  - *může poskytovat informace o celkovém obsahu Hg*

► **Měření optické fluorescence v plynové kyvetě (PSA Analytical)**

- není vhodná pro praktické využití, funguje jen ve velmi čistém prostředí
- optická fluorescence je zhášena celou řadou látek
- vybuzené fluorescenční záření je absorbováno celou řadou org. Látek
- *metoda je velmi citlivá*

► **Měření optické fluorescence v plynové kyvetě v kombinaci s amalgamační technikou (TEKRAN)**

- určeno pro velmi nízké koncentrace (DL 0.1 ng/m<sup>3</sup>)
- omezený rozsah koncentrací do 10 000 ng/m<sup>3</sup>
- není vhodné pro ovzduší kontaminované org. Matricí
- vhodný pro stacionární a mobilní stanice (40 kg, ...)
- *vynikající citlivost*
- *poskytuje kontinuální hodnoty (dva amalgamátoři)*

- ▶ **Přímé měření absorpce v plynové kvetě s mnohonásobným průchodem a rychlou Zeemanovskou korekcí (Lumex)**
  - není vhodná pro ultrastopovou analýzu ve velmi čistém prostředí (DL 2 ng/m<sup>3</sup>)
  - *poskytuje okamžitá data (po 1 s)*
  - *nezávislá na matrici vzorku ve velmi širokém rozsahu*
  - *široké koncentrační rozmezí 2 – 200 000 ng/m<sup>3</sup>*
  - *snadná kalibrace (není předkoncentrační krok)*
  - *přenosné zařízení (komplet cca. 6 kg)*
  - *může být implementováno do stacionárních a mobilních stanic*
  - *rozšířitelné na pevné a kapalné vzorky (i v terénu)*

**Nová kategorie – Lumex RA-915+**  
**nová dimenze v oblasti analýzy Hg**

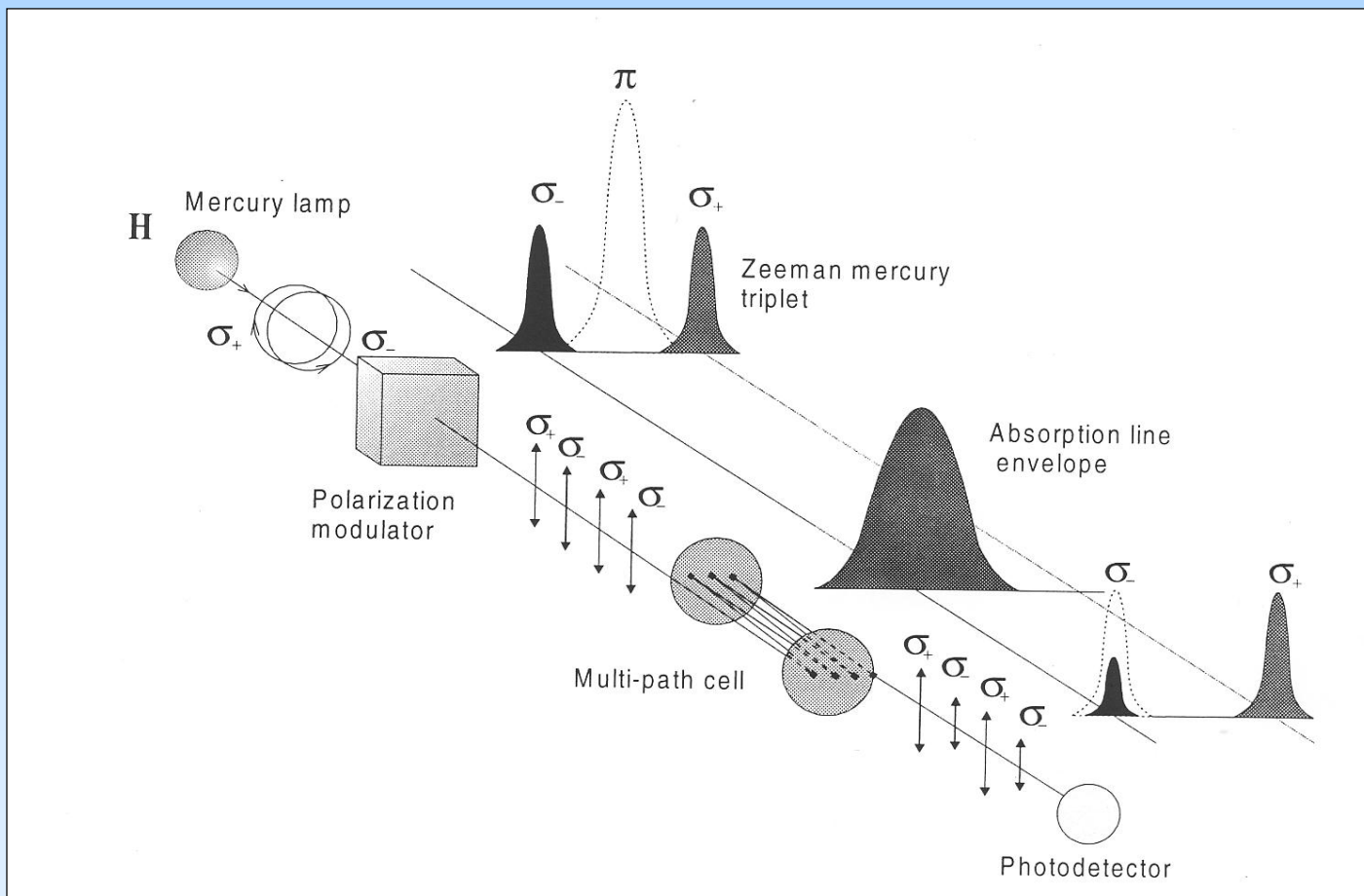


# Určení AA spektrometru RA 915+

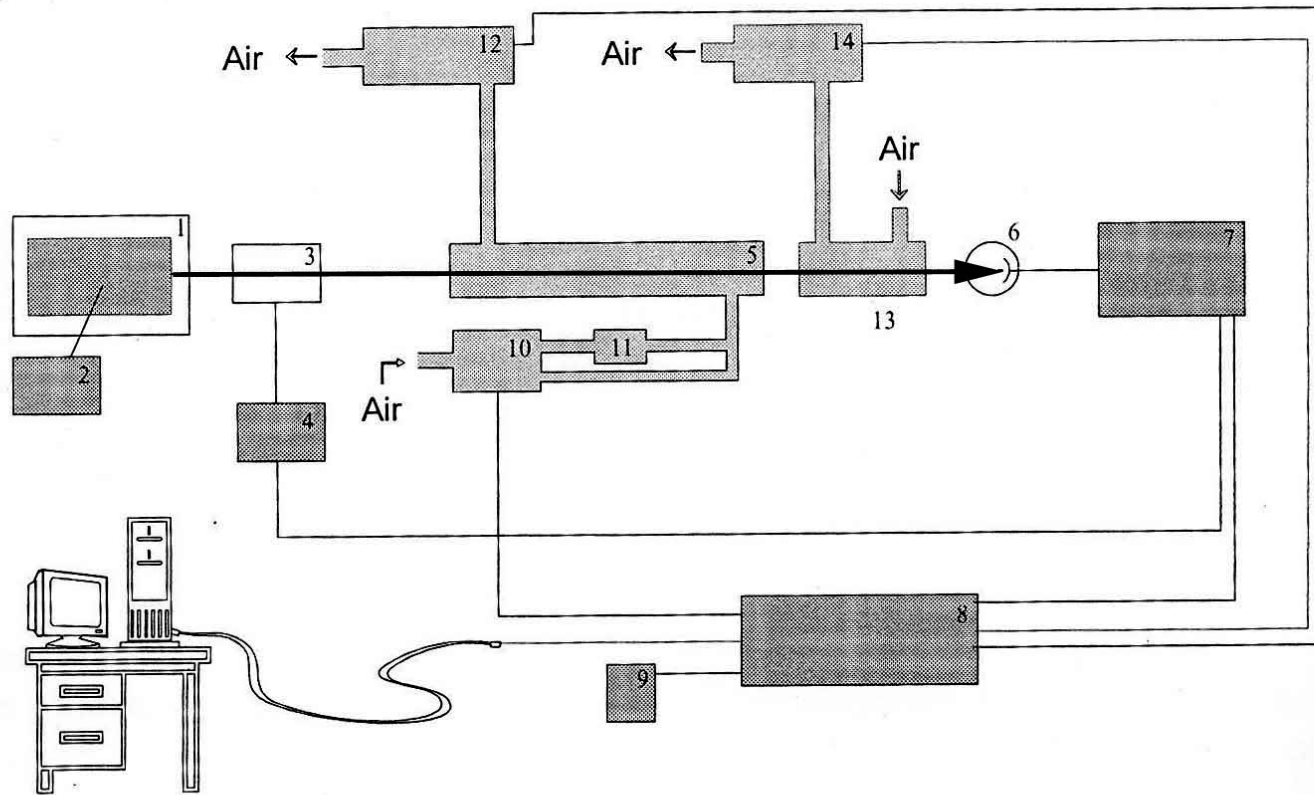
- **RA 915+** je primárně určen pro stanovení obsahu Hg v ovzduší (pracovní, venkovní, emise, imise, půdní vzduch, skládkové plyny, atd.). Při použití přídatných modulů je možná také analýza vodných a v pevných vzorků.
- **Základní charakteristiky přístroje je možné shrnout do následujících bodů:**
  - Extrémně nízké detekční limity a velmi vysoká selektivita
  - Velmi jednoduchá analýza jak v laboratoři tak i v terénu
  - Zcela automatické kontinuální monitorování Hg v ovzduší
  - Přídatný modul pro analýzu vodných vzorků technikou studených par
  - Přídatný modul pro termo-oxidační stanovení ve vodných i pevných vzorcích
  - Integrovaný počítač a LC panel + připojení na PC a PC software

# Princip funkce spektrometru RA 915+

- atomové absorpční spektrometrie se Zeemanovskou korekcí pozadí
- vysokou rychlost modulace polarizovaného záření (ZAAS-HFM) – 1 kHz
- unikátní optická cela o dráze optického paprsku 10 m



# Funkční schéma spektrometru RA 915+



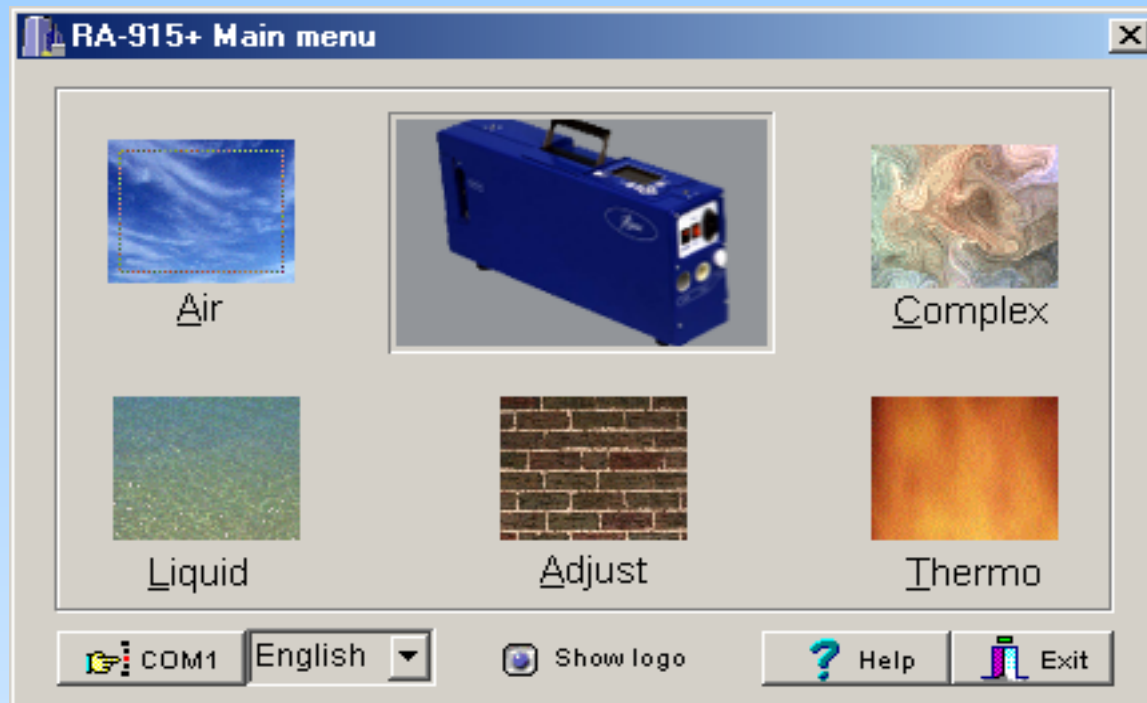
# Spektrometr RA 915+

## Spektrometr může být řízen:

- **Z interní řídicí jednotky s LCD displejem.** Zde je možné nastavování spektrometru, testování stavu spektrometru, kontinuální měření koncentrace s vyhodnocením okamžitých koncentrací, průměrné koncentrace z celého intervalu měření a průměrné koncentrace a RSD ze tří opakování. Je možné měření také integrovaných hodnot koncentrace Hg.
- **Z externí řídicí jednotky propojené kabelem se spektrometrem** (nabízí ty samé možnosti jako případ 1)
- **Z externího PC se software pod Windows 98/NT.** Zde je možný plný komfort obsluhy, komplexní testování stavu spektrometru, dlouhodobé monitorování s možností provádění výpočtů, exportu do databází, atd.

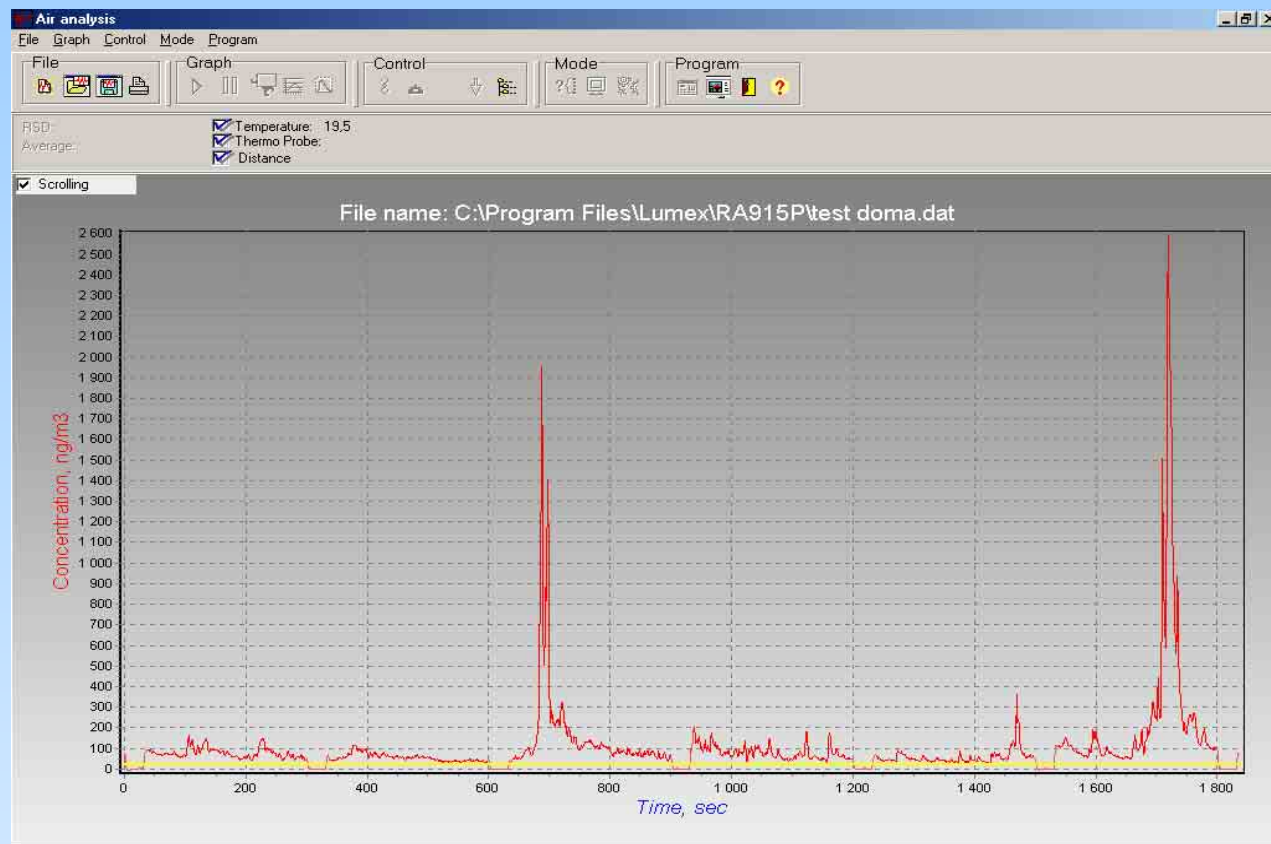


# Software RA 915+



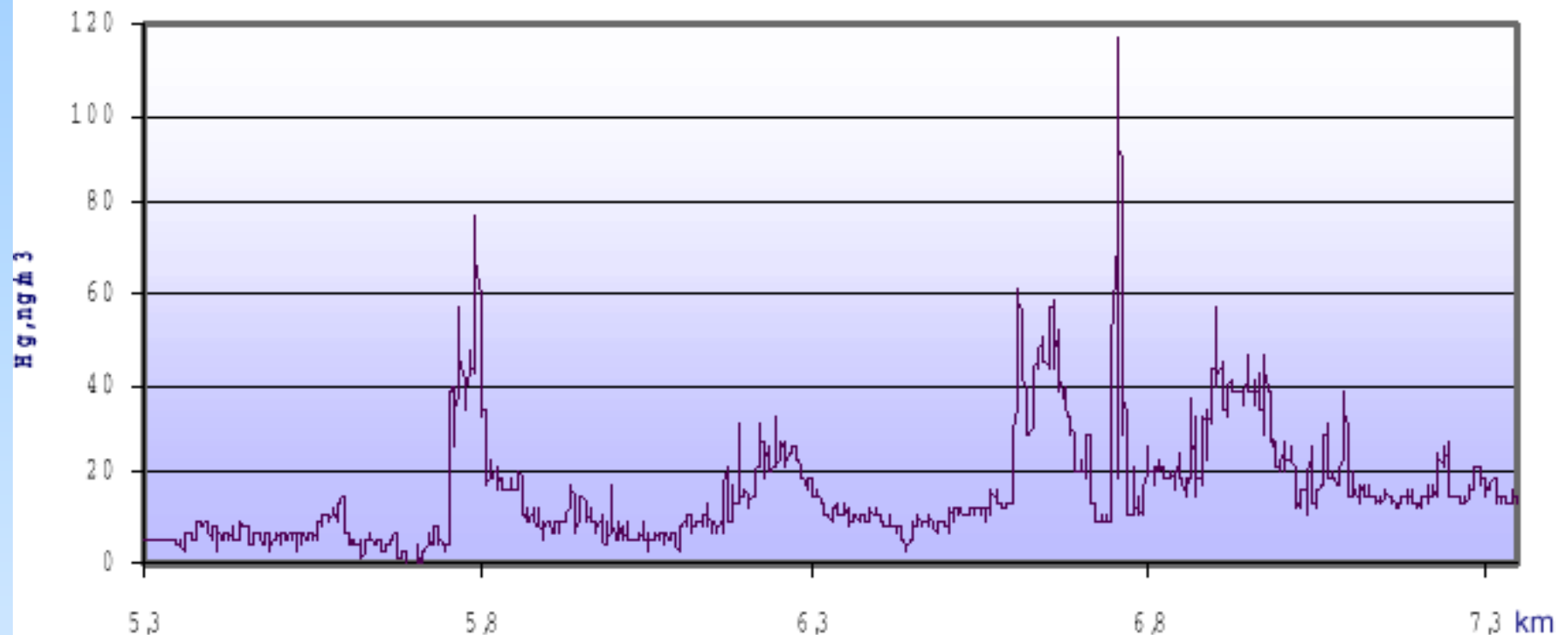
- **pět základních modulů**
- **Air** – měření volné Hg v ovzduší a plynech
- **Liquid** – použití metody studených par
- **Complex** – termooxidační stanovení Hg
- **Thermo** – speciální analýza Hg
- **Adjust** – možnost komplexního testování spektrometru, tvorba „log“ souborů zaznamenávajících komplexní stav spektrometru v čase

# Modul měření ovzduší



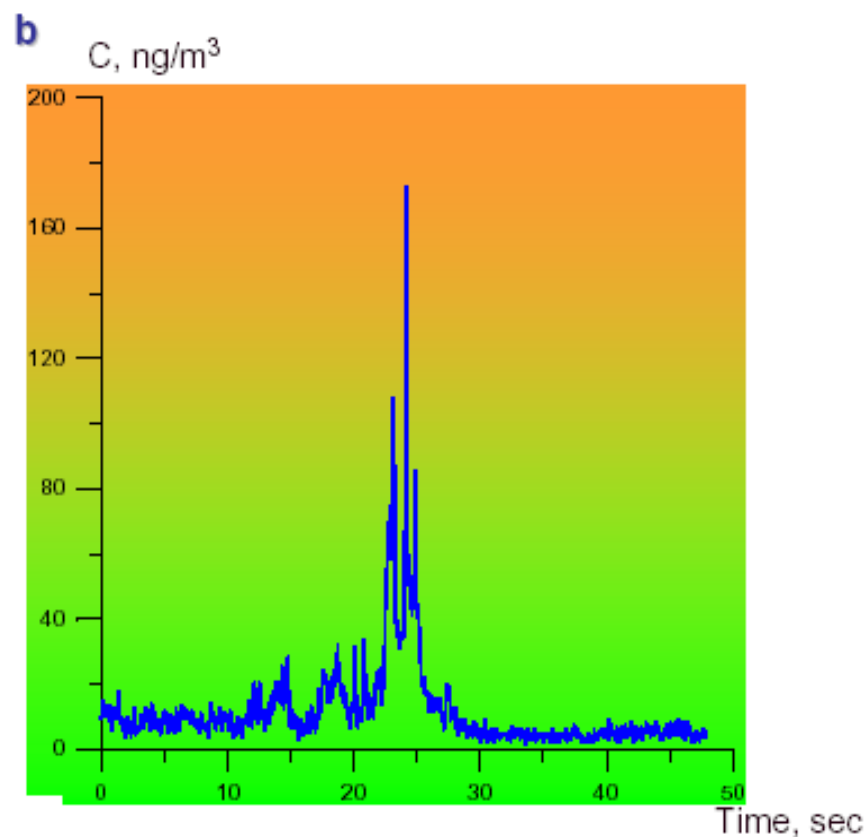
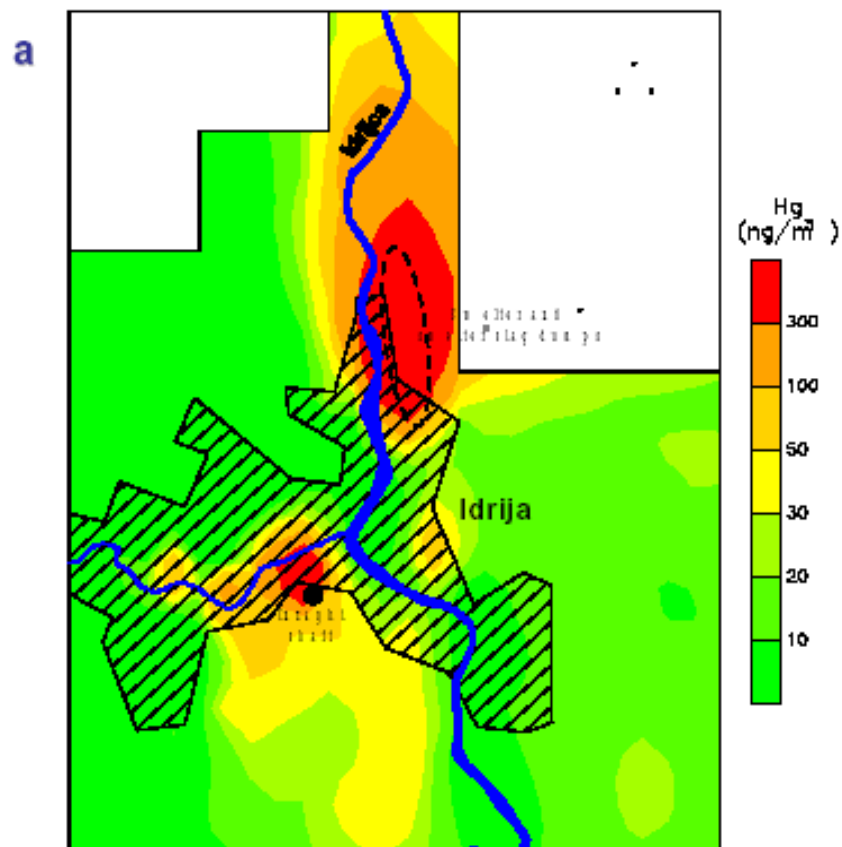
- Umožňuje monitorování obsahu volné Hg v rozmezí od 2 do 200 000 ng/m<sup>3</sup> Hg. Záznam okamžitých koncentrací (po 1 s), průměrných koncentrací, integrovaných hodnot, automatického nulování během provozu, záznam poznámek v závislosti na distanci, atd., připravuje se GPS software

## MERCURY DISTRIBUTION IN AIR AT GAS PROCESSING PLANT



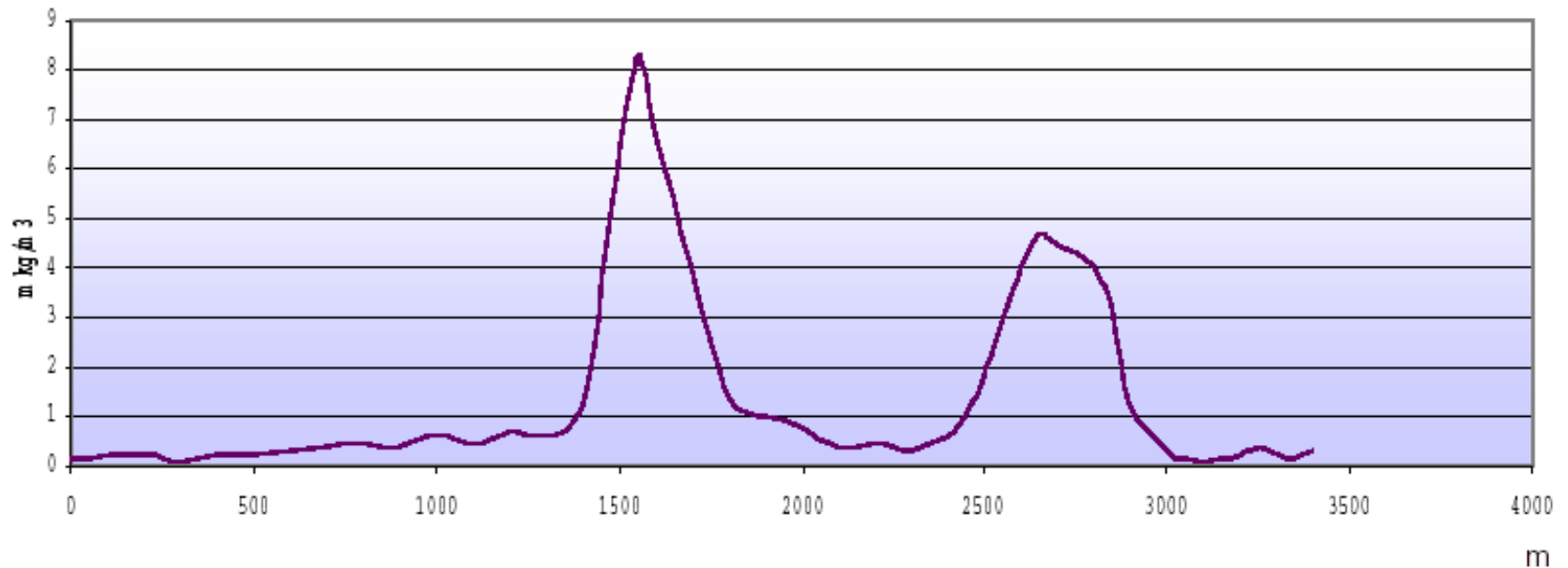
GPS Molve, plant's territory. Mercury content in ambient air.  
Continuous car survey at a speed of 10 km/h, 04.10.96

## ARIAL SURVEY AND MERCURY PROFILES IN URBAN AREAS



Aerial survey **(a)** and one of profiles **(b)** crossing Idrija city, Slovenia  
Continuous car survey at a speed of 20 – 60 km/h, 24.09.94

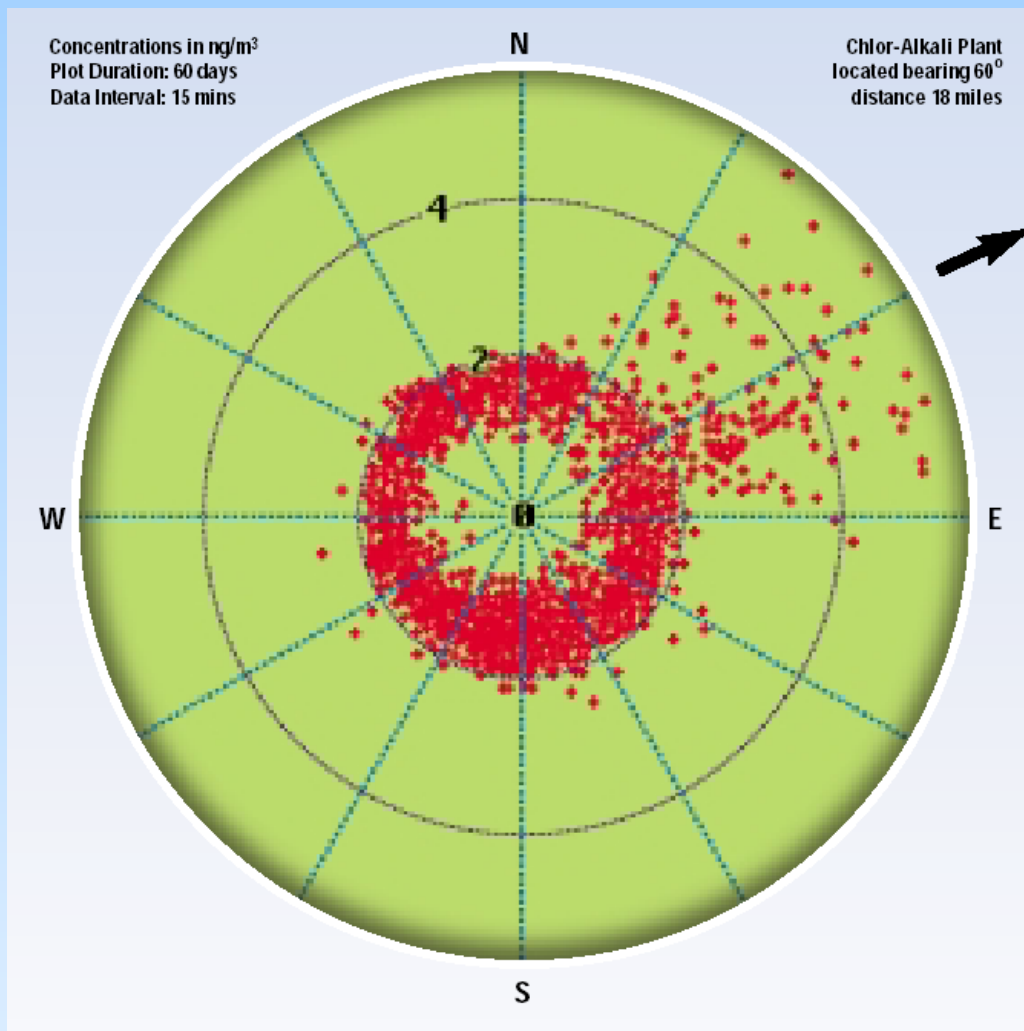
## MERCURY DETERMINATION IN AMBIENT AIR AROUND INDUSTRIAL FACILITIES



Mercury distribution in ambient air around De-Nora chlor-alkali plant

Continuous car survey at a speed of 10 km/h, 04.04.90, air temperature +5 °C.

***Monitorování obsahu Hg v ovzduší do vzdálenosti 18 mil od závodu  
produkcujícího chlór a hydroxid sodný. Převzato z materiálů f. TEKRAN***



***Doba monitorování:***

***2 měsíce***

***Interval: 15 min***

# Měření pracovního ovzduší

## *Laboratorní odbor KHS Pardubice*

Kyjevská 44, 532 03 Pardubice  
tel. 040-601 1111, 601 9501, 601 9503; fax 040-601 9502; e-mail: khs.pce.lab@iol.cz

### Protokol o analýze pracovního ovzduší

<b>Protokol o zkoušce č.j.</b>	Počet listů: 6
	List č.: 1
	Počet příloh: 2

#### O b e c n á   č á s t

Adresa objednavatele:	
Zakázka přijata dne:	27. 3. 2002
Zakázka evidována pod číslem:	162/2002
Místo odběru vzorků ovzduší:	Výroba neonů - pracoviště výplachovny a čerpárny
Datum odběru vzorků ovzduší :	27. 3. 2002
Odběr vzorků ovzduší za KHS provedly:	Ing. V. Kraják, Ing. T. Černožský CSc. (RMI s.r.o., Lázně Bohdaneč)
Odběru za závod přítomen :	
Stanovovaná škodlivina :	Rtuť
Venkovní povětrnostní podmínky :	06,30 hod.: t=2,4°C, rv=54,6 %, p=999 hPa, zataženo 09,50 hod.: t=3,6°C, rv=54,0 %, p=999 hPa, zataženo 10,30 hod.: t=4,2°C, rv=51,5 %, p=1000 hPa, zataženo t – teplota, rv – relativní vlhkost, p – barometrický tlak

# Měření pracovního ovzduší

## 1. Výplachovna

*Měření pozadí (průměr z 10 s měření):*

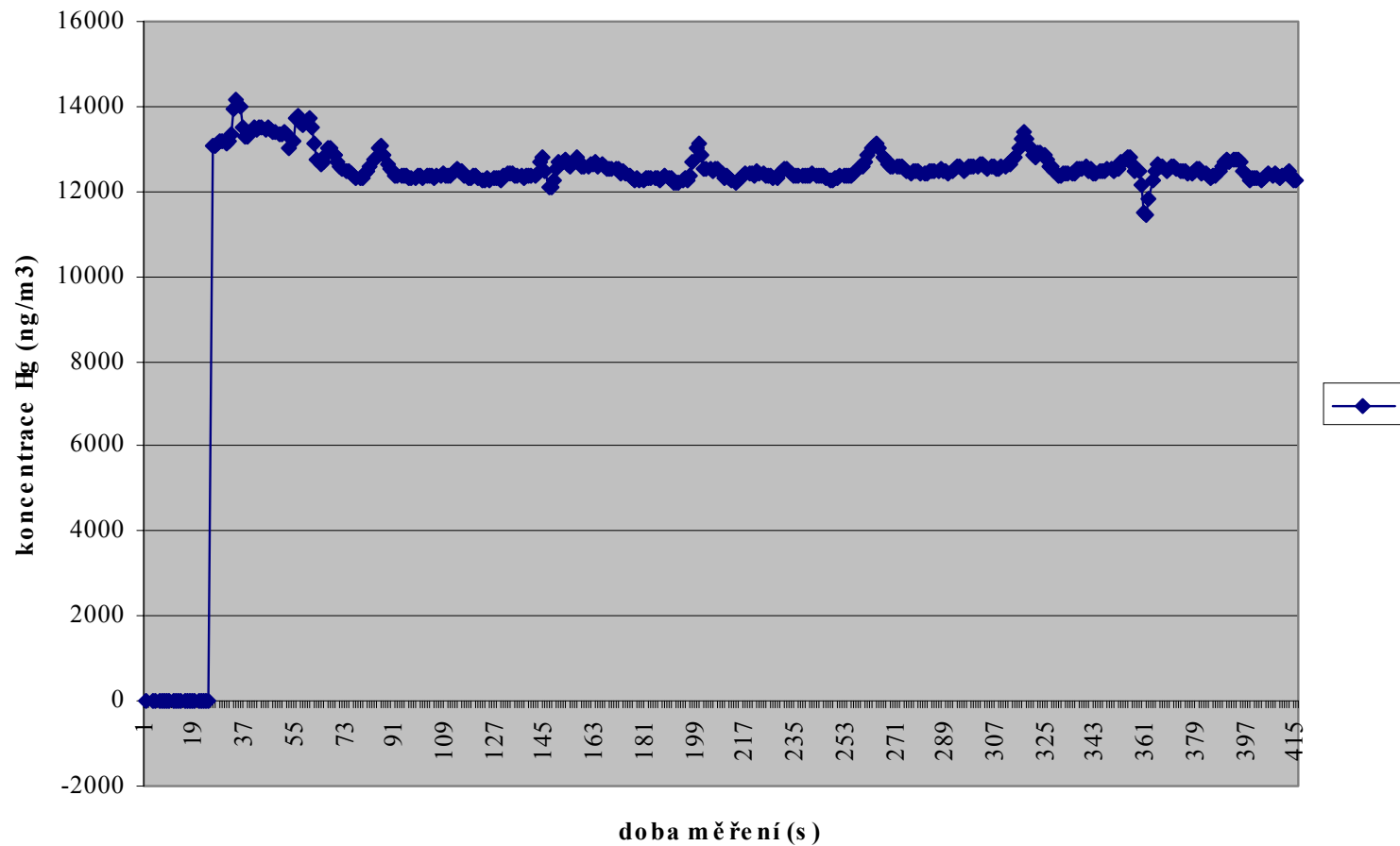
doba (hod.)	koncentrace Hg ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
07.15	0,01166
09.55	0,00420
<b>Průměr</b>	<b>0,00793</b>

*Kontinuální měření koncentrace rtuti při likvidaci starých trubíc :*

Parametr	Jednotka	
Doba měření	hod.	7.30 – 8.10
<b>Průměrná koncentrace</b>	<b><math>\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}</math></b>	<b>0,0126</b>
<b>Maximální koncentrace</b>	<b><math>\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}</math></b>	<b>0,0142</b>
Směrodatná odchylka	$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0,0004

# Měření pracovního ovzduší

Příloha k protokolu č. 1: Průběh měření koncentrace rtuti během rozbíjení trubíc



# Měření pracovního ovzduší

## 2. Čerpárna

*Kontinuální měření koncentrace rtuti při vypalování trubic:*

Parametr	Jednotka	
Doba měření	hod.	8.25 – 9.45
<b>Průměrná koncentrace</b>	<b>mg.m<sup>-3</sup></b>	<b>0,0029</b>
<b>Maximální koncentrace</b>	<b>mg.m<sup>-3</sup></b>	<b>0,0047</b>
Směrodatná odchylka	mg.m <sup>-3</sup>	0,0007

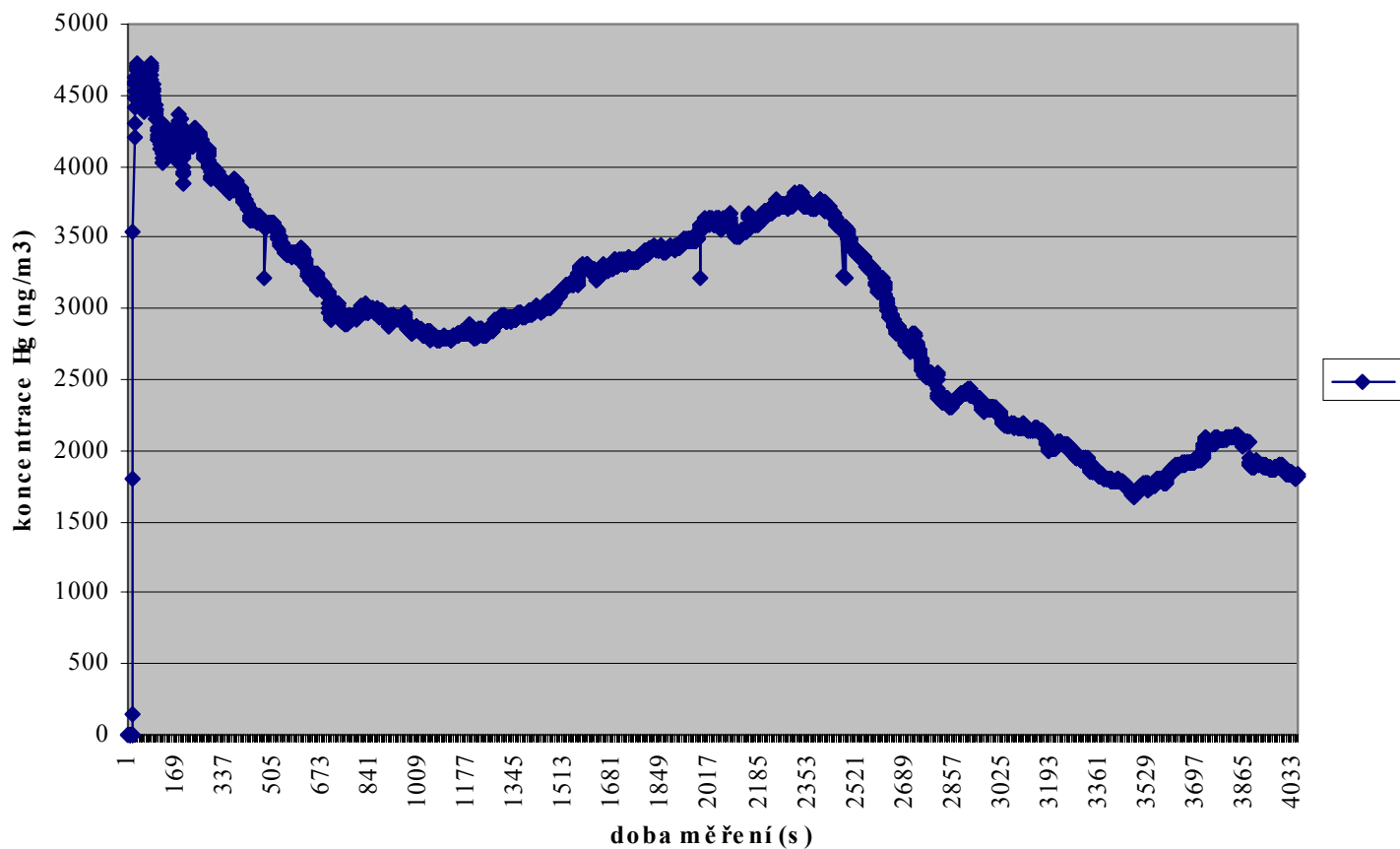
*Výpočet průměrné celosměnové koncentrace:*

(90 % vypalování trubic, 10 % v oblasti se zanedbatelnou koncentrací Hg)

**průměrná celosměnová koncentrace Hg = 0,00265 mg.m<sup>-3</sup>**

# Měření pracovního ovzduší

Příloha k protokolu č. 2: Průběh měření koncentrace rtuti během vypalování trubnic



# Přídavné moduly

**RP-91** – přídavný modul pro metodu studených par. S tímto modulem je možné dosáhnout velmi citlivé analýzy Hg ve vodných roztocích (DL 0.6 ng/l).

**RP-91C** – pyrolizní modul. Tento modul může pracovat ve dvou režimech.

**1. Klasická pyrolizní analýza** - vzorek je spálen ve dvoustupňové peci a přímo vstupují do měřící cely (bez amalgamačního nabohacení – výhoda Zeemanovské korekce pozadí)

**2. Režim thermoscan** - vzorek je umístěn v první peci, ve které je možné zadat teplotní program (postupný nárůst teploty a dobu zdržení požadované teploty), uvolněné formy Hg dále postupují do druhé pece ve které jsou spáleny a následně analyzovány. Touto technikou je možné dosáhnout speciální analýzy různých forem Hg (princip frakční destilace).

## THERMOSPECTRA OF THE SEDIMENT SAMPLES

Thermospectra of the sediment samples  
taken from the Idrica river, Slovenia

Depth:

**1** – 30 – 40 cm

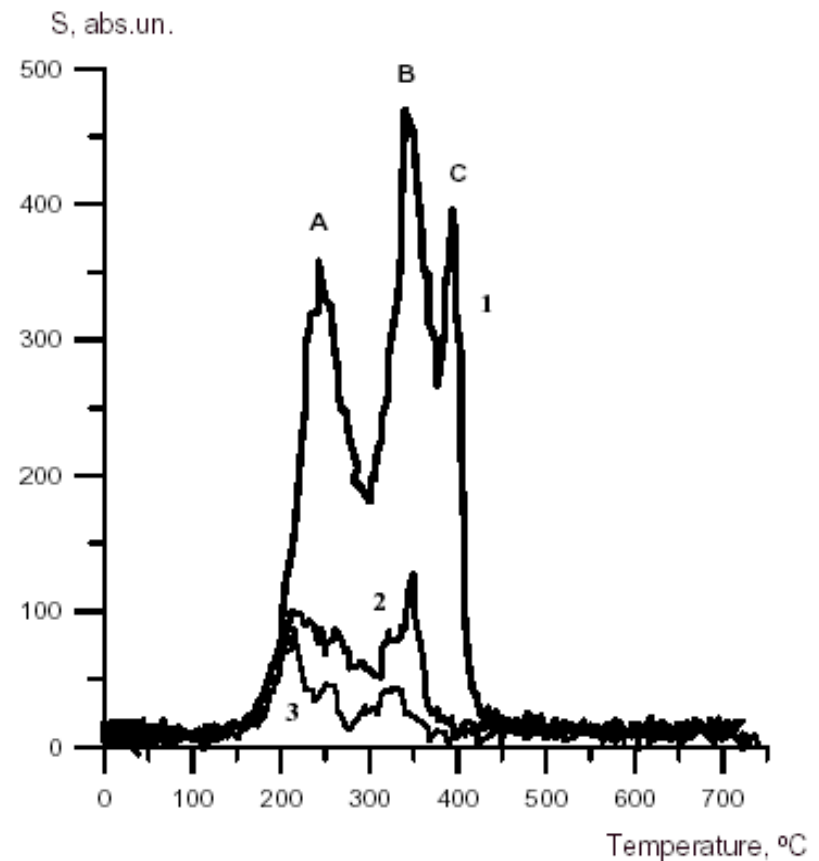
**2** – 40 – 50 cm

**3** – 50 – 60 cm

**A** – organic mercury species

**B** – cinnabar

**C** – undefined mercury compound



# Možnosti použití RA915+

- monitorování imisních stavů Hg
- zapojení do automatických a mobilních stanic
- Monitorování obsahu Hg v nemocnicích a prostorech běžného bydlení
- monitorování pracovního ovzduší, včetně přesného vyhledávání zdrojů kontaminací
- kontrola opatření v pracovním prostředí (jsou k dispozici okamžité koncentrace)
- vyhledávání starých zátěží, monitorování půdního vzduchu
- geologická prospekce
- monitorování emisí
- laboratorní využití (speciace Hg, nízké DL)
- Monitorování obsahu Hg v zemním plynu, LPG a čistých plynech