

ANNA OKOŃSKA\*, ŁUKASZ URUSKI\*, JERZY GÓRECKI\*\*, JANUSZ GOŁAŚ\*\*\*

## Metodyka oznaczania zawartości rtęci całkowitej w węglach energetycznych

### Wprowadzenie

Rtęć i jej związki ze względu na łatwość bioakumulacji w tkankach organizmów żywych oraz biomagnifikacji na wyższych poziomach łańcucha troficznego należą do najbardziej toksycznych zanieczyszczeń środowiska (Mason i in. 1994; Schmitt i in. 2011). Wysoka prężność par tego pierwiastka (0,3 Pa w temperaturze 25°C) powoduje, że podstawową drogą transportu rtęci w obiegu przyrodniczym jest powietrze atmosferyczne, dla którego głównym źródłem antropogenicznej emisji rtęci jest spalanie paliw kopalnych (Yudovich, Ketris 2005; Głowacki 2011).

Dane literaturowe, oparte głównie na szacunkach, podają, że w 2005 roku w wyniku działalności człowieka globalnie do atmosfery trafiło 1930 Mg rtęci, najwięcej z Chin i Indii, krajów w których energetyka konwencjonalna stanowi podstawowe źródło produkcji energii elektrycznej (Pavlish i in. 2003). Emisję rtęci dla Europy (wyłączając Rosję) oszacowano na 145 Mg rocznie. Udział Polski w emisji europejskiej stanowi 15% i wynosi 20 Mg/rok, z czego 60% to emisja rtęci związana ze spalaniem paliw w elektrowniach, elektrociepłowniach, ciepłowniach i paleniskach domowych (Głodek, Pacyna 2009; Panasiuk 2011).

W najbliższym czasie nie planuje się znaczących zmian w polskim sektorze energetycznym, którego podstawę ze względu na uwarunkowania geologiczne, ekonomiczne i dotychczasowe rozwiązania technologiczne stanowi węgiel. Obecnie państwo eksploatuje go z 39 kopalń (34 z nich to kopalnie węgla kamiennego), skupionych głównie na terenie

---

\* Mgr inż., \*\* Dr inż., \*\*\* Prof. dr hab., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku; e-mail: aokonska@agh.edu.pl

Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i Lubelskiego Zagłębia Węglowego (Polskie... 2012). Wydobycie zostało ograniczone do 127 mln Mg rocznie (70 mln Mg węgla kamiennego oraz 57 mln Mg węgla brunatnego, z czego 38,5 mln Mg zapewnia największa kopalnia węgla brunatnego w Europie KWB Bełchatów) na rzecz polityki zamykania nierentownych kopalń i importu taniego węgla z zagranicy, głównie z Rosji i Ukrainy (Wołkowicz i in., red. 2011).

Wysoki poziom emisji rtęci w Polsce został oszacowany na podstawie tzw. wskaźników emisji, zdefiniowanych jako ilości rtęci uwalniane do otoczenia na jednostkę energii wytworzoną przez poszczególne zakłady. Wskaźniki emisji dla danego roku są określane przez Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji w Instytucie Ochrony Środowiska (Krajowe... 2003). Należy zauważyć, że wartości tych wskaźników dla sektorów produkcji i transformacji energii (sektorów SNAP) są niezmiennie od 2001 roku; nie biorą one pod uwagę modernizacji przeprowadzonych w ostatnim dziesięcioleciu w polskiej energetyce m.in. zastosowania nowych typów kotłów, metod wzbogacania węgla, ich wstępnej termicznej preparacji, najlepszych dostępnych technik (BAT) do oczyszczenia spalin. Brak aktualizacji wskaźników emisji dla rtęci poddaje w wątpliwość ich poprawność i wskazuje na konieczność przeprowadzenia regularnych badań w zakresie monitoringu rtęci w procesach energetycznego spalania w celu ich weryfikacji (Panasiuk 2011; Lorenz, Grudziński 2008; Gostomczyk i in. 2010). Ponieważ w najbliższym czasie prognozuje się zaostrzenie przepisów prawnych przez Unię Europejską w kwestii limitów ilościowych rtęci na wzór przepisów prawnych wprowadzonych przez Environmental Protection Agency i obowiązujących w Stanach Zjednoczonych (redukcja emisji rtęci o 70% do 2018 roku) opracowanie odpowiedniej metodyki badawczej staje się nieuniknione. Pierwszym jej etapem jest precyzyjne oznaczanie zawartości rtęci w paliwie dostarczonym przez zakłady wydobywcze do elektrowni konwencjonalnych (U.S... 2012).

Przegląd prac literaturowych opublikowanych na przełomie ostatnich lat (1997–2006) wykazuje dużą rozbieżność wyników oznaczania rtęci całkowitej w polskich węglach kamiennych (1–997 ppb), co powinno skłaniać do usystematyzowania badań w zakresie analityki rtęci (Bojakowska, Sokołowska 2001; Bojarska 2006; Mniszek 1995; Wojnar, Wisz 2006).

## 1. Część eksperymentalna

### 1.1. Aparatura

Oznaczanie zawartości rtęci całkowitej wykonano analizatorem rtęci MA-2000 firmy Nippon Instruments Corporation (Tokio, Japonia) przystosowanym do pomiaru próbek stałych, ciekłych i gazowych w zakresie pomiarowym 0–1000 ng i granicy detekcji 0,002 ng. Gazem nośnym jest oczyszczone suche powietrze (wewnętrzny filtr węglowy) dostarczane przez pompę powietrza (0,5 l/min). Mierzona jest absorpcja promieniowa o długości fali

253,7 nm, charakterystycznej dla absorpcji przez atomy rtęci, za pomocą dwuwiązkowego układu optycznego. Źródłem promieniowania o odpowiedniej częstotliwości jest niskociśnieniowa lampa wyładowcza. Zasada działania urządzenia pomiarowego wraz z parametrami pracy dostosowanymi do analiz próbek węgla kamiennego zostały szerzej omówione w podrozdziale 1.5.

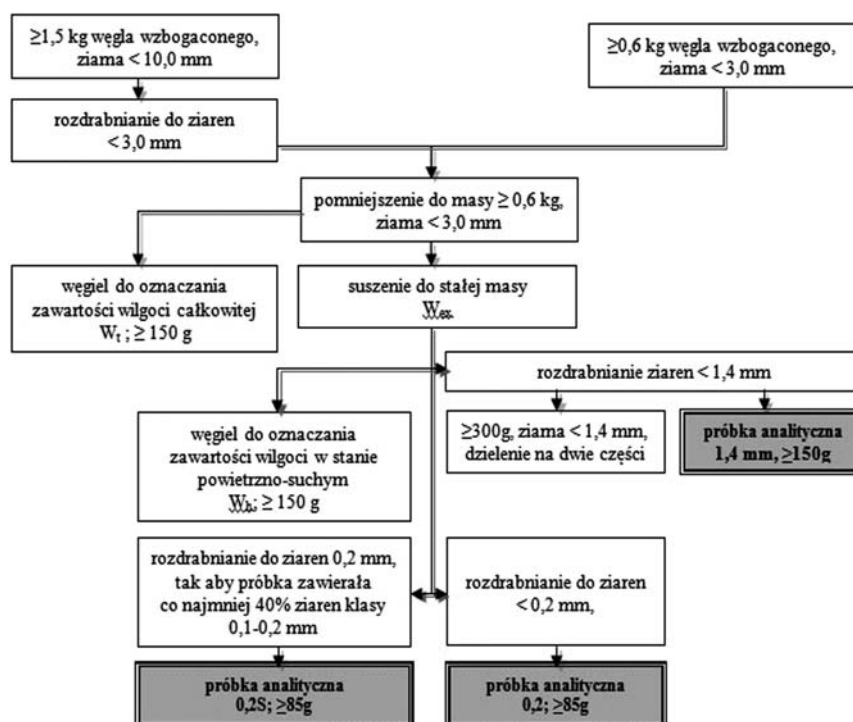
## 1.2. Materiały i odczynniki chemiczne

W badaniach zastosowano materiały referencyjne powszechnie stosowane w praktyce analitycznej: SRM-2693 oraz SRM-2692c National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, USA). Do sporządzenia roztworów wzorcowych dla krzywej kalibracyjnej użyto roztwór chlorku rtęci o stężeniu 100 ppm firmy Inorganic Ventures (Christiansburg, USA, czystość 99,999%) oraz L-cysteinę firmy Nacalai Tesque Inc. (Kyoto, Japonia, czystość 98%). Naważkę L-cysteiny rozcieńczono wodą demineralizowaną z systemu HLP 5 firmy Hydrolab (Polska) do stężenia 0,001% i zakwaszono ultraczystym kwasem azotowym (V) 65% firmy POCH (Gliwice, Polska). Pozostałe roztwory wzorcowe o odpowiednio niższych stężeniach rtęci otrzymano metodą kolejnych rozcieńczeń. Roztwory przechowywano w ciemności w temperaturze 4°C. Prawidłową eksploatację analizatora rtęci MA-2000 umożliwiło zastosowanie bufora fosforanowego (pH = 7) firmy POCH (Gliwice, Polska) oraz dodatków dostarczonych przez producenta urządzenia: aktywowanego tlenku glinu (Zасыпка B) i mieszanki węglanu sodu z wodorotlenkiem wapnia (Zасыпка M).

## 1.3. Przedmiot analizy

Zbadano 17 próbek węgla kamiennych pochodzących z 13 zakładów wydobywczych, zlokalizowanych głównie na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, dostarczonych do analiz laboratoryjnych przez Tauron Wytwarzanie S.A. Węgle kamienne przed transportem do elektrowni były poddawane klasycznym procesom wzbogacania, które obejmowały usuwanie skały płonnej i wysokopopiołowych przerostów w separatorach cieczy ciężkiej, osadzarkach, cyklonach wodnych, cyklonach cieczy ciężkiej, separatorach zwojowych oraz za pomocą flotacji (Blaschke, Nycz 2007).

Pierwotne próbki węgla kamiennych po odpowiednim przygotowaniu według normy PN-90/G-04502 pomniejszono do próbek laboratoryjnych, a następnie analitycznych. Etapy przygotowania reprezentatywnych próbek analitycznych obejmujące ich rozdrabnianie, mieszanie, pomniejszanie i dzielenie na wymaganą do badań ilość zostały przedstawione na rysunku 1. Węgle kamienne suszono na powietrzu do stałej masy ( $W_{ex}$ ). Po etapie suszenia węgle rozdrabniano za pomocą kruszarek i ubijaków ręcznych, następnie mieszano metodą formowania i rozplaszczania stożka, przesiewano przez sita o określonych wymiarach oczek oraz dzielono na  $n$  równych części. Wielkości ziaren dla próbek analitycznych węgla kamiennego powinny wynosić: 1,4 mm, 0,25 mm (tak by przynajmniej 40% ziaren mieściło



Rys. 1. Schemat przygotowania próbek analitycznych węgla kamiennego (PN-90/G-0450)

Fig. 1. Preparation scheme of analytical coal samples (PN-90/G-0450)

się w klasie 0,1–0,2 mm), 0,2 mm (PN-90/G-0450). Oznaczenie zawartości rtęci całkowitej dla badanych węgli kamiennych przeprowadzono na próbkach analitycznych o uziarnieniu 0,2 mm.

#### 1.4. Kalibracja analizatora

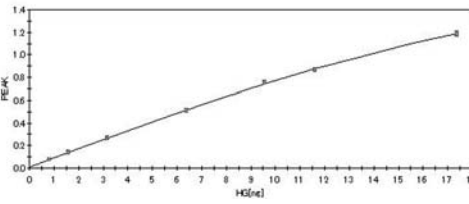
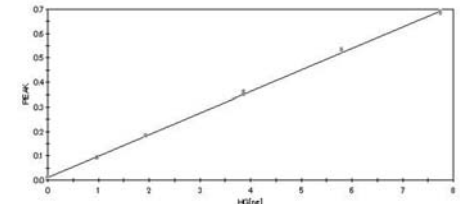
Kalibrację analizatora rtęci MA-2000 wykonano opierając się na metodzie krzywej wzorcowej oraz wykorzystując urządzenie kalibracyjne MB-1 Standard Gas Box zaproponowane przez Nippon Instruments Corporation. W pierwszym przypadku sporządzono siedem roztworów wzorcowych rtęci w L-cysteinie o stężeniach 0,796–17,379 ng/100 $\mu$ l. Krzywą kalibracyjną (tab. 1a) wykreślono na podstawie metody najmniejszych kwadratów przyjmując za typ regresji wielomian trzeciego stopnia. Ten typ równania jest zalecany przez producenta analizatora w przypadku wyższych stężeń rtęci. Do wykreślenia drugiej z krzywych kalibracyjnych (tab. 1b) wykorzystano urządzenie MB-1, wewnątrz którego znajduje się termostatowany pojemnik z 1 g rtęci metalicznej w równowadze z parami rtęci Hg<sup>0</sup>. Po manualnym pobraniu określonej objętości par rtęci Hg<sup>0</sup> (5 objętości: 100–500  $\mu$ l Hg<sup>0</sup>, strzykawka GT Hamilton 500  $\mu$ l, Nevada, USA) i odczycie temperatury jej ilość przeliczano z tablic gęstości. Precyzję oznaczeń określa odchylenie standardowe SD oraz względne

TABELA 1

Krzywe kalibracyjne metody CV-AAS wraz z parametrami walidacyjnymi

TABLE 1

Calibration curves of CV-AAS method with validation parameters

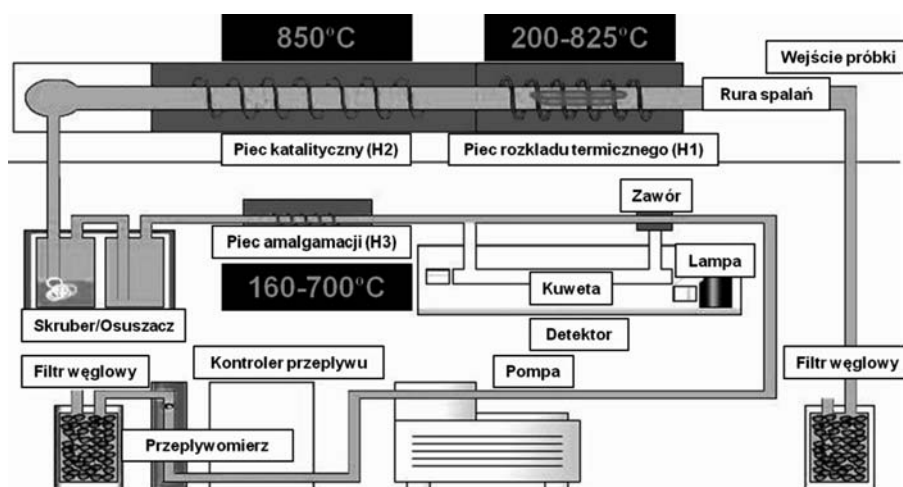
a) Krzywa kalibracyjna: roztwory wzorcowe (0,796, 1,592, 3,184, 6,368, 9,552, 11,598, 17,396 [ng/100 µl] )	b) Krzywa kalibracyjna: MB-1 (100, 200, 300, 400, 500 µl Hg <sup>0</sup> )
 <p>Równanie krzywej: <math>y = ax^3 + bx^2 + cx + d</math>  <math>a = -2,04 \cdot 10^{-5}</math>  <math>b = -6,38 \cdot 10^{-4}</math>  <math>c = 8,51 \cdot 10^{-2}</math>  <math>d = 5,49 \cdot 10^{-3}</math>  <math>R^2 = 0,999</math></p>	 <p>Równanie krzywej: <math>y = ax + b</math>  <math>a = 8,85 \cdot 10^{-2}</math>  <math>b = 8,84 \cdot 10^{-3}</math>  <math>R^2 = 0,999</math></p>
Parametry walidacyjne obu metod (n = 3):	
a) SD 0,004163–0,302882 [ng] CV 0,5–1,7 [%] $\eta \leq 2,6$ [%]	b) SD 0,022627–0,078233 [ng] CV 0,4–2,4 [%] $\eta \leq 2,2$ [%]

Źródło: opracowanie własne

odchylenie standardowe RSD z pomiarów roztworów wzorcowych oraz objętości par rtęci Hg<sup>0</sup> (n = 3). Błąd zawartości rtęci (ng) wyznaczonej z równań krzywych kalibracyjnych względem ilości rtęci w roztworach wzorcowych Hg<sup>0</sup> oraz względem ilości par rtęci Hg<sup>0</sup> nie przekracza 3% (Burmistrz i in. 2008).

### 1.5. Analizy CV-AAS

Ze względu na brak możliwości rozszerzenia zakresu krzywej kalibracyjnej MB-1 w obszar wyższych stężeń (problem z odtwarzalnością par rtęci dla większych objętości) do badań węgla energetycznych zdecydowano się na zastosowanie krzywej wzorcowej dla wielomianu trzeciego stopnia (zakres: 0–17,417 ng). Wszystkie węgle kamienne analizowano analizatorem rtęci MA-2000, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z techniką zimnych par, przedstawioną schematycznie na rysunku 2. Metoda CV-AAS jest powszechnie stosowaną techniką analityczną do pomiaru zawartości rtęci w próbkach



Rys. 2. Analizator rtęci MA-2000  
 Opracowanie własne według instrukcji producenta

Fig. 2. Mercury analyser MA-2000  
 Personal elaboration according to manufacturer's instruction

biologicznych i środowiskowych. Wykorzystuje ona fakt, że rtęć występuje w postaci par wolnych atomów w temperaturze pokojowej, stąd nazwa – technika zimnych par, ponieważ nie ma konieczności ogrzewania komory pomiarowej w trakcie analizy. Jej prostota polega na tym, że analizowana próbka nie potrzebuje żadnego wcześniejszego przygotowania, a analizatory które działają na jej bazie są komercyjnie szeroko dostępne i relatywnie tanie (Cizdziel i in. 2010).

Próbki węgla energetycznych umieszczone w łódkach ceramicznych razem z aktywowanym tlenkiem glinu i mieszkanką węglanu sodu z wodorotlenkiem wapnia (dodatki używanymi w celu usunięcia substancji mogących zafałszować wyniki pomiarów), które wprowadzono do rury spalań. Badane próbki analityczne ulegały rozkładowi termicznemu w piecu H1 (200–825°C, 5 min), a następnie atomizacji w piecu H2 (850°C, 5 min). Po przejściu przez skrubler z buforem fosforanowym (pH = 7, pochłaniającym kwaśne gazy) i płuczkę osuszającą, pary rtęci  $Hg^0$  były absorbowane na kolektorze złotym. Powstający amalgamat ogrzewano w celu uwolnienia zateżonej rtęci (160–700°C, 1 min), którą oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej techniką zimnych par CV-AAS (5 s). Oznaczenie polegało na wprowadzeniu par rtęci do kuwety absorpcyjnej, przez którą przepuszczono promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 253,7 nm, odpowiedniej do absorpcji rtęci. Promieniowanie generowane przez lampę było dzielone na dwa strumienie: pierwszy trafiał do komory z parami rtęci, drugi stanowił odnośnik. Na podstawie różnicy w natężeniu pomiędzy strumieniami obliczono zawartość rtęci w analizowanych próbkach węgla kamiennych. Czas pojedynczego pomiaru razem z chłodzeniem układu do temperatur początkowych trwał 8 minut (Bukowski, Burczyk 2008; Boszke i in. 2002; Micek, Misztal 2010; Murphy i in. 1996; Pyta i in. 2010; Zajusz-Zubek, Koniecznyński 2008).

## 2. Wyniki

W celu sprawdzenia poprawności opisanej w pracy procedury pomiarowej CV-AAS wykonano analizy standardowych materiałów odniesienia SRM-2693 i SRM-2693 (tab. 2). Stężenia rtęci całkowitej w badanych próbkach materiałów odniesienia dla  $n = 3$  wyniosły odpowiednio 43,3 ppb i 184,8 ppb. W obu przypadkach dokładność stanowiąca różnicę pomiędzy otrzymaną wartością a wartością oczekiwaną (6,3 ppb i 5,8 ppb) była mniejsza od niepewności przypisanej wartości certyfikowanej. Precyzja metody, określona współczynnikiem zmienności CV na poziomie 5% pozwala z powodzeniem zastosować ją do pomiarów próbek węgla energetycznych.

TABELA 2

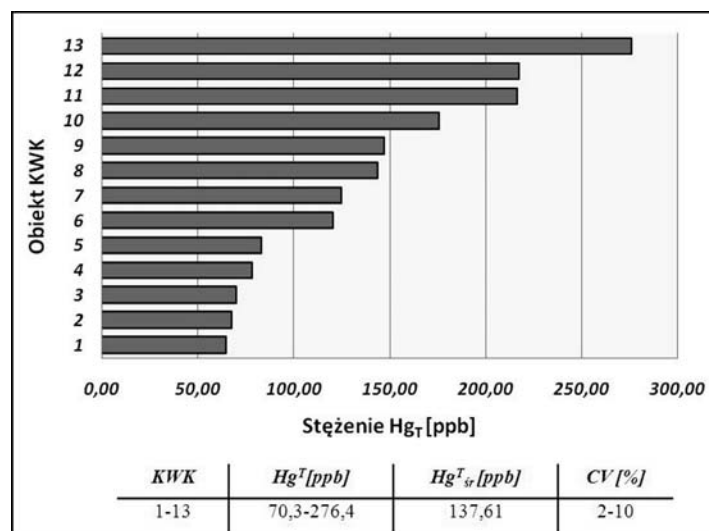
Stężenie rtęci całkowitej w standardowych materiałach odniesienia SRM-2693 i SRM-2692c

TABLE 2

Total mercury concentration in standard reference materials SRM-2693 and SRM-2692c

Materiał referencyjny	Certyfikowane stężenie rtęci [ppb]	Zmierzone stężenie rtęci [ppb]	$\eta$ [%]	SD [ppb]	RSD [%]
2693	37,3 $\pm$ 7,7	43,6	$\leq 5,1$	2,3790	5,4
2692C	179,0 $\pm$ 6,9	184,8	$\leq 3,2$	7,5295	4,1

Źródło: opracowanie własne



Rys. 3. Stężenie rtęci całkowitej w próbkach węgla energetycznych  
Opracowanie własne

Fig. 3. Total mercury concentration in samples of steam coals  
Personal elaboration

Wyniki analiz węgla kamiennych pochodzących z 13 polskich kopalń przedstawia rysunek 3. Stężenie rtęci całkowitej w 17 zmierzonych próbkach węgla wynosiło od 70,3 ppb do 276,4 ppb (średnia 137,61 ppb). We wszystkich przypadkach ilość rtęci w 50 miligramowych naważkach pobieranych do analiz mieściła się w zakresie krzywej kalibracyjnej aparatu. Metoda pomiaru charakteryzowała się dobrą precyzją – RSD na poziomie 2–10%.

Próbki z obiektów 3,4,9 dostarczono z kilku różnych pokładów węgla (KWK 3 – 2 pokłady, KWK 4 – 3 pokłady, KWK 9 – 2 pokłady), a zawartości rtęci w węglach dla tych obiektów były obliczane jako średnie arytmetyczne. Na podstawie różnic względem wartości średnich (5–21%) można stwierdzić, że występowanie rtęci w węglu jest sprawą indywidualną dla każdego typu węgla, na co zasadniczy wpływ ma jego wiek geologiczny, warunki powstawania złoża, głębokość pokładu (Lorenz, Grudziński 2008). Źródła literaturowe potwierdzają tę prawidłowość, czego dobrym przykładem są badania przeprowadzone w Państwowym Instytucie Geologicznym i prezentowane w 2001 roku przez Bojakowską i Sokołowską. W przypadku węgla kamiennego największe stężenie rtęci równe 967 ppb odnotowano dla węgla z kopalni Nowa Ruda znajdującej się na terenie Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego (wyłączonej z eksploatacji od 2000 roku), dawnego obszaru erupcji i intruzji skał magmowych w sąsiedztwie złoża (Bojakowska, Sokołowska 2001).

### Podsumowanie

Rtęć ze względu na łatwość przechodzenia w stan pary oraz śladowe stężenia w próbkach środowiskowych jest pierwiastkiem trudnym do oznaczania. Pomimo niewielkiej ilości rtęci w polskich węglach energetycznych należy pamiętać, że jej zawartość w paliwie stanowi zasadniczy czynnik wpływający na wielkość emisji do otoczenia. Prognozowane zaostrzenie krajowych przepisów prawnych dotyczących redukcji emisji rtęci oraz duża rozbieżność wyników analiz rtęci całkowitej w polskich węglach skłaniają do ich usystematyzowania, ujednoczenia procedury oznaczania rtęci, jej walidacji i późniejszej akredytacji w laboratoriach zakładowych.

Przedstawiona w artykule metoda CV-AAS jest odpowiednia do oznaczania rtęci całkowitej w węglach energetycznych. Szeroki zakres pomiarowy na poziomie 0–1000 ng i niska granica oznaczalności równa 0,002 ng pozwala na detekcję śladowych stężeń rtęci z dobrą dokładnością i precyzją. Dużą zaletą metody jest możliwość pominięcia etapu mineralizacji próbki (mineralizacja pirolityczna zachodzi wewnątrz analizatora), co minimalizuje ryzyko błędów pomiarowych i redukuje czas pojedynczego pomiaru do 8 minut. Szybkość wykonywania pomiarów oraz możliwość sprzężenia analizatora MA-2000 z automatycznym podajnikiem próbek SC-3 przemawia za możliwością stosowania metody w badaniach rutynowych.

Niniejsza publikacja została przygotowana w ramach projektów badawczych NCN 4521/B/P01/2011/40 oraz European Institute of Technology za pośrednictwem KIC Innoenergy 23\_2011\_IP19\_CoalGas



## LITERATURA

- Błaszke W., Nycz R., 2007 – Przeróbka mechaniczna pierwszym etapem technologii czystego węgla. *Inżynieria Mineralna* nr 1, r. 8, s. 29–36.
- Bojakowska I., Sokołowska G., 2001 – Rtęć w kopalinach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* z. 394, s. 5–53.
- Bojarska K., 2006 – Concentration of mercury in Polish hard coals, *Materiały konferencyjne: Mercury Emission from Coal 3: Third International Experts' Workshop*. International Energy Agency, Katowice.
- Boszke i in. 2002 – Boszke L., Kowalski A., Głosińska G., Siepak J., 2002 – Analityczne aspekty oznaczania rtęci całkowitej oraz form fizyczno-chemicznych rtęci w próbkach środowiskowych. *Ekologia i Technika* nr 4, s. 106–112.
- Bukowski Z., Burczyk A., 2008 – Oznaczanie zawartości rtęci w węglach koksujących – analiza korelacji. *Materiały konferencyjne: Koksownictwo 2008*. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego w Polsce, Zakopane.
- Burmistrz i in. 2008 – Burmistrz P., Bytnar K., Kogut K., Rychcik P., Stelmach S., 2008 – Wiarygodność wyników badania węgla kamiennego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 24, z. 3, s. 33–46.
- Cizdziel i in. 2010 – Cizdziel J.V., Tolbert C., Brown G., 2010 – Direct analysis of environmental and biological samples for total mercury with comparison of sequential atomic absorption and fluorescence measurements from a single combustion even. *Spectrochimica Acta Part B: Spectroscopy* v. 65, i. 2, p. 176–180.
- Głodek A., Pacyna J.M., 2009 – Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmospheric Environment* v. 43, i. 35, p. 5668–5673.
- Lorenz U., Grudziński Z., 2008 – Mercury emission and its content in hard and brown coal. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 3, z. 1, s. 271–288.
- Głowacki E., 2011 – Badania bilansowe i pomiary emisji rtęci. *Materiały konferencyjne: Konwencja rtęciowa – cele, projektowanie, regulacje, wdrażanie*. Seminars Conferences Consulting, Centrum Giełdowe, Warszawa, s. 175–212.
- Gostomczyk i in. 2010 – Gostomczyk M.A., Jędrusik M., Świerczok A., 2010 – Ograniczenie emisji rtęci z procesów spalania węgla. *Materiały konferencyjne: Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego*, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Polanica-Zdrój, Wyd. PZITS s. 135–144.
- Krajowe... 2003 – Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji w Instytucie Ochrony Środowiska, 2003 – Wskazówki dla wojewódzkich inwentaryzacji emisji na potrzeby ocen bieżących i programów ochrony powietrza, <http://www.inchem.org>, ostatnia aktualizacja: 1.08.2012.
- Mason i in. 1994 – Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel F.M.M., 1994 – The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 58, i. 15, p. 3191–3198.
- Micek E., Misztal E., 2010 – Oznaczanie rtęci w węglach i biomase stałej stosowanej do celów energetycznych oraz w stałych odpadowych produktach spalania. *Materiały konferencyjne: XIX Poznańskie Konserwatorium Analityczne – Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków*, Komisja Śladowej Analizy Nieorganicznej Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Poznań.
- Mniszek W., 1995 – Określanie emisji rtęci ze źródeł przemysłowych. *Wyd.1, WPŚ, Gliwice*.
- Murphy i in. 1996 – Murphy J., Jones Ph., Hill S.J., 1996 – Determination of total mercury in environmental and biological samples by flow injection cold vapour atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* v. 51, i. 14, p. 1867–1873.
- Panasiuk D., 2011 – Strategie redukcji emisji rtęci do powietrza, wód i gleby. *Analiza kosztów i korzyści*. *Materiały konferencyjne: Konwencja rtęciowa – cele, projektowanie, regulacje, wdrażanie*. Seminars Conferences Consulting, Centrum Giełdowe, Warszawa, s. 60–96.
- Pavlish i in. 2003 – Pavlish J., Sondreal E., Mann M., Olson E., Galbreath K., Laudal D., Benson S., 2003 – Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* v. 82, i. 2, p. 89–165.

- PN-90/G-04502, 1990 – Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowania próbek do badań laboratoryjnych.
- Polskie... 2012 – Polskie kopalnie, 2012 – <http://gornictwo.wnp.pl>, ostatnia aktualizacja: 1.08.2012.
- Pyta i in. 2010 – Pyta H., Zajusz R., Grzegorzczak M., 2010 – Rtęć gazowa całkowita i związana z pyłem zawieszonym w powietrzu na Górnym Śląsku. *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*, t. 2, s. 257–270.
- Schmitt i in. 2011 – Schmitt Ch.J., Stricker C.A., Brumbaugh W.G., 2011– Mercury bioaccumulation and biomagnification in Ozark stream ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 74, i. 8, p. 2215–2224.
- U.S... 2012 – U.S.Environmental Protection Agency, 2012 – <http://www.epa.gov>, ostatnia aktualizacja: 1.08.2012.
- Wojnar K., Wisz J., 2006 – Rtęć w polskiej energetyce. *Energetyka* nr 4, r. 6, s. 59–63.
- Wołkiewicz i in., red. 2011 – Wołkiewicz S., Smakowski T., Speczik S., red. 2011 – Bilans perspektywistycznych zasobów kopalin Polski. Wyd. 1, PIG-PIB, Warszawa, s. 46–63.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., 2005 – Mercury in coal: a review Part 2. Coal use and environmental problems. *International Journal of Coal Geology* v. 62, i. 3, p. 135–165.
- Zajusz-Zubek E., Koniecznyński J., 2008 – Występowanie rtęci w produktach spalania węgla i produktach oczyszczania spalin. *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce* t. 1, s. 191–200.

#### METODYKA OZNACZANIA ZAWARTOŚCI RTĘCI CAŁKOWITEJ W WĘGLACH ENERGETYCZNYCH

##### Słowa kluczowe

Węgiel kamienny, rtęć, atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką zimnych par

##### Streszczenie

Rtęć należy do najgroźniejszych globalnych zanieczyszczeń środowiska, nie jest biodegradowalna, a każdą z jej form należy uznać za toksyczną. Głównym źródłem antropogenicznej emisji rtęci i jej związków jest spalanie paliw stałych, dlatego bardzo ważne jest monitorowanie w nich poziomu jej stężenia.

W artykule przedstawiono procedurę oznaczania rtęci całkowitej w próbkach węgla energetycznych dostarczonych do analiz przez Tauron Wytwarzanie S.A. Zbadano 17 próbek węgla kamiennych pochodzących z 13 polskich kopalń, zlokalizowanych głównie na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Węgla kamienne wzbogacono metodami klasycznymi w separatorach cieczy ciężkiej, osadzarkach, cyklonach cieczy ciężkiej, separatorach zwojowych oraz za pomocą flotacji. Probki analityczne węgla kamiennych przygotowano według polskiej normy PN-90/G-04502, obejmującej ich suszenie, rozdrabnianie, mieszanie, pomniejszanie i podział. Oznaczanie rtęci całkowitej przeprowadzono na próbkach analitycznych o uziarnieniu 0,2 mm. Węgla kamienne poddawano termalnemu rozkładowi w temperaturze 850°C w suchym, oczyszczonym na filtrze z węgla aktywnego powietrzu (0,5 l/min). Zawarta w węglach kamiennych rtęć dzięki katalizatorowi CuO ulegała atomizacji do par Hg<sup>0</sup>, które analizowano analizatorem rtęci MA-2000 Nippon Instruments Corporation (zakres pomiarowy 0–1000 ng, granica detekcji 0,002 ng), metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z techniką zimnych par (CV-AAS). Najważniejszymi zaletami urządzenia jest możliwość pominięcia etapu mineralizacji próbki oraz sprzężenie MA-2000 z automatycznym podajnikiem próbek SC-3, co redukuje czas pojedynczego pomiaru do 7 minut. Kalibrację aparatury wykonano stosując metodę krzywej wzorcowej, przyjmując za typ regresji wielomian trzeciego stopnia. Poprawność procedury pomiarowej sprawdzono używając standardowych materiałów odniesienia SRM-2693 i SRM-2692c.

Wyniki badań wskazują na zawartość rtęci całkowitej w węglach kamiennych na poziomie 70,3–276,4 ppb. Metoda oznaczania rtęci całkowitej charakteryzuje się dobrą precyzją, względne odchylenie standardowe RSD wynosi 2–10%.

MERCURY IN COAL – DETERMINATION OF TOTAL MERCURY IN STEAM COALS BY COLD VAPOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (CV-AAS)

Key words

Coal, mercury, cold vapor atomic absorption spectrometry

Abstract

Mercury is one of the most serious and dangerous impurities in the environment globally. It is not biodegradable and all of its forms are described as highly toxic. The combustion of solid fuels remains the major source of anthropogenic mercury and its chemical compounds' emissions. This is the main reason why it is essential to monitor its concentration level.

This article presents the method of determining total mercury content in the steam coals delivered by Tauron Wytwarzanie S.A. The study analyzed 17 coal samples from the 13 Polish mines located mainly in the Upper Silesian Coal Basin (USCB). Coals were enriched using classical methods in heavy liquid separators, jigs, heavy liquid cyclone separators, Humphrey's spirals, and by means of flotation. The analytical coal samples were prepared according to the Polish Standard PN-90/G-04502 which includes drying, disintegration, mixing, and reduction of bulk samples. Determination of total mercury in the steam coals was carried out on analytical sample sizes of 0.2 mm. Coals were combusted at 850°C in filtered, dry air (0.5 l/min). The mercury contained in the coals has been atomized and was transformed into Hg<sup>0</sup> vapors, which were analyzed by a mercury analyzer MA-2000, Nippon Instruments Corporation (measuring the range 0–1000 ng, limit of detection 0,002 ng), using cold vapor absorption spectrometry (CV-AAS). The main advantage of this apparatus is its ability to process samples without conducting sample mineralization, and the coupling MA-2000 with autosampler SC-3 which reduces the time needed for a single measurement to 7 minutes. Calibration of the apparatus was carried out by means of the standardization curve method where a polynomial of degree 3 was applied as the type of regression. The correctness of the measurement procedure was verified by means of standard reference materials SRM-2693 and SRM-2692c.

Total mercury was detected in coals at concentration levels from 70.3 to 276.4 ppb. The method of determination of total mercury in coals was of good precision where the relative standard deviation RSD equaled 2–10%.

