

**Nagyérzékenységű analitikai eljárások kidolgozása és alkalmazása a higany, mint nyomszennyező meghatározására légköri- kagyló- és vízmintákban**

Ph.D. értekezés tézisei

Készítette: Kurunczi Sándor

Témavezető: Dr. Török Szabina

KFKI Atomenergia

Kutatóintézet,

Budapest, 2001

## **Bevezetés, célkitűzések**

Az emberiség életminőségét az energiaforrások kitermelése és felhasználása alapvetően meghatározza. Az elmúlt évszázadokban a fosszilis energiaforrások felhasználásával sok tapasztalat gyűlt össze az égetés során keletkező szennyezőanyagokról. Az utóbbi évtizedekben a fő szennyezőkomponensek mellett (szén-, kén-, nitrogén-oxidok) egyre nagyobb figyelmet fordítottak a nyomszennyezőkre (szerves komponensek, radioaktivitás, nehézfémek), fokozott egészségkárosító hatásuk miatt. Ezen toxikus komponensek közül egyik legfontosabb a higany és vegyületei. A higany toxicitására a múlt században két nagy katasztrófa hívta fel a figyelmet: Minamata (1953-56) és Irak (1971). A higanyvegyületek toxicitására vonatkozó eredményeket – melyet a vegyületforma határoz meg – éppen ezekből az eseményekből számították ki.

A higany éves kibocsátása a természetbe kb. 6100 tonna, melyből az antropogén források 50-75 %-ot tesznek ki. Fontos továbbá, hogy az emberi tevékenységből származó higanykibocsátás 65 %-a fosszilis tüzelésű erőművekből kerül ki. Az erőművi füstgáz higanytartalmának mérésére különféle, általában soklépéses módszereket dolgoztak ki. A mintavétel során a higanyvegyületek illékonyága jelenti a legnagyobb gondot, míg az analízisnél a kis koncentráció. A módszerek megkötési hatásfoka 90 % körüli érték, a füstgázban lévő higanykoncentráció az 1-7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  tartományban van.

A légkörbe kijuttatott higanyvegyületek nagy része nem ülepszik ki azonnal, hanem a légkörben marad és a meteorológiai viszonyoktól függően nagy távolságra terjed el. A kiülepedés még ma sem tisztázott folyamat, mely párhuzamos, többlépcsés, homogén és heterogén reakciókkal írható le. A kiülepedési folyamat eredményeként nagyrészt valamely oxidált forma képződik, amely természetes vízi környezetben alkileződik. Az így képződő szerves higanyvegyületek (elsősorban metil-higany) könnyen megkötődnek a magasabb rendű vízi élőlényekben (kagylók, csigák, halak), ezáltal koncentrálnak, így ezen élőlények emberi fogyasztása nagy veszéllyel jár. A szerves higanyvegyületek mérésére kifejlesztett módszerek nemcsak a higany környezeti ciklusának leírása szempontjából fontosak, hanem a metilhigany-mérgezés elkerülésére is (élelmiszervizsgálat). Az alkilhigany-vegyületek analitikájában különleges, többlépcsős eljárásokat alkalmaznak. Ezzel lehetőség van a higany különböző kémiai formáinak érzékeny és szelektív meghatározására. Természetes vizekben az oldott metil-higany háttérértéke 2-200 pg/l között változhat. Az oldott

forma mennyiségét jelentősen befolyásolják a környezeti paraméterek. Ebben a koncentrációtartományban pedig metodikai kihívást jelent a megfelelő referenciaanyagok és standardizált eljárások kifejlesztése.

Mivel a magyarországi fosszilis tüzelésű erőművekben csak az erőművek belső laboratóriumi végeztek alkalmi higanyméréseket, munkám fő célja egy higanymérési eljárás kidolgozása volt füstgázból való mintavételre. Céлом volt különböző környezeti minták higanytartalmának meghatározása is. Eredményeim alapján a lehetséges higanyforrásokra próbáltam következtetni. Kutatásaimat az alábbi témakörökben végeztem:

1. Doktori munkám során fő feladatomból volt higanymegkötésre alkalmas módszer és a hozzá kapcsolódó röntgenanalitika kidolgozása.
2. Célul tűztem ki a kifejlesztett szűrő higanygőz–megkötési hatásfokának meghatározását laboratóriumi körülmények között; az ehhez szükséges tesztberendezés megtervezését és megépítését.
3. Tiszai kagylók héjában nehézfémek eloszlásának meghatározását tűztem ki célul az évgyűrűk mentén mikro-röntgenfluoreszcencia módszerrel. Mivel erre vonatkozóan nem állt rendelkezésemre dokumentált módszer, a mérési eljárást is meg kellett alapozni. Céлом volt többek közt a higany felvételének és megkötésének vizsgálata, eloszlásának meghatározása a héjban.
4. Metil-higany meghatározását vizes közegből végeztem. Munkám során feladatomból volt kidolgozni egy folyadékextrakciós eljárást, majd optimalizálni és automatizálni a gázkromatográfiás analízist. A kidolgozott módszerrel balatoni vízminták metilhigany–tartalmát határoztam meg.

### **Alkalmazott módszerek**

A szűrők ezüstözése oldatból történő redukcióval történt. A szűrő szálainak felületén kialakult ezüstfilmen a higanygőz amalgamozódással kötődik meg. Az ezüstözött szűrők higanymegkötési hatásfokának meghatározásához saját fejlesztésű tesztkamrát használtam, amely lehetővé teszi 3 µg higanygőz bemérését egy lépésben.

A kettős falú tesztkamra hőmérsékletét 100-160 °C között lehet beállítani olajos termosztálás segítségével.

Munkám során a röntgenfluoreszcenciás laboratóriumba két új ( $\mu$ -XRF, TXRF) mérőállást szereltem fel, mely közvetlenül kapcsolódik méréseimhez a hozzá tartozó metodikai fejlesztésekkel együtt. A megkötési teszt után a szűrőket hagyományos, szekunder targetos (Mo, Y, Ag) röntgenspektrométerrel (XRF) mértem. A gerjesztő sugárzást egy Siemens Kristalloflex 760 generátor szolgáltatta, Mo- és W-anódos diffrakciós csővel. A szűrők totálreflexiós spektrometriai (TXRF) vizsgálatát a Mo-anódos röntgengenerátorra telepített, cut-off reflektoron alapuló rendszerrel végeztem.

A kagylóhéjak laboratóriumi mérését Mo-anódos röntgensőre épített kapillárisrendszerrel ( $\mu$ -XRF) végeztem. A minta optikai képét a mérőállástól (kapilláristól) kb. 20 cm-re lévő CCD kamerával lehet felvenni, és ezen a képen történik a mérendő pontok kijelölése. A mintát léptetőmotorral mozgatott háromtengelyű tárgyasztalon lehet a mérési pozícióba vinni. A minták szinkrotronsugárzáson (SRXRF) alapuló mérését Orsay-ban végeztem, a LURE DCI tárológyűrűjének D1-es nyalábcatornáján. A röntgenfluoreszcenciás mérések során minden esetben (különböző gyártóktól származó) Si(Li) félvezető detektort használtam.

Vízminták metilhigany-analíziséhez csatolt rendszert használtam, amelyben gázkromatográfiás elválasztás (HS-GC) után atomfluoreszcens spektrometriás detektor (AFS) kapcsolódott. A következő típusú műszereket használtam: Perkin Elmer HS 40 XL; Hewlett Packard GC - HP 5890; szilanizált Chromosorb W-AW töltet teflon kromatográfiás oszlopban; Tekran CVAFS Mercury detector 2500; Shimadzu C-R4A Cromatopac csúcsintegrátor.

## **Eredmények**

1. Higanygőz megkötésére alkalmas szűrőt fejlesztettem ki. Ezüstözési módszert dolgoztam ki kvarcszálalás szűrő bevonására. A szűrő higanymegkötési hatásfokának meghatározására olyan tesztberendezést építettem, melynek segítségével változtatható mintavételi sebességen és hőmérsékleten igen kis mennyiségű (3  $\mu$ g) higanygőz bemérésére van lehetőség [1].

2. Röntgenfluoreszcencia-analízissel meghatároztam a szűrőben megkötött higany mennyiségét. Szekunder targetos (Mo, Y, Ag) gerjesztés esetén meghatároztam a spektrométer érzékenységét (kalibráció) és az abszorpciós korrekciót. Megmutattam, hogy a legpontosabb kalibráció és abszorpciós korrekció W-anód és Ag szekunder target esetén érhető el; ez viszont alacsonyabb érzékenységi értékkel jár együtt [1, 3].
3. Mikro-röntgenfluoreszcenciás ( $\mu$ -XRF) vizsgálattal meghatároztam a szűrőkben megkötött higany eloszlását. Az inhomogén eloszlás miatt a hagyományos, szekunder targetos mérések eredményei nem tekinthetők elég pontosnak. A szűrők higanytartalmát ezért – megfelelő feltárás után – totálreflexiós röntgenfluoreszcencia-analízissel (TXRF) határoztam meg. Ezzel a módszerrel már a szűrőben lévő teljes higany mennyiséget vizsgáltam. Az ezüstözött kvarcszálal szűrők higanygőz–megkötési hatásfokára 45 %-os értéket kaptam [3].
4. Tiszai kagylóhéj mintákban meghatároztam a nehézfémek eloszlását az évgyűrűk mentén. Javaslatot tettem a mérés kvantitatív kiértékelésének módszerére. A laboratóriumi, kapilláris-röntgenfluoreszcencia ( $\mu$ -XRF) analízissel összehasonlítva megmutattam, hogy a szinkrotronsugárzás (SRXRF) alkalmasabb kagylóhéjak elemzésére. Megállapítottam, hogy a héj külső felületén lévő köpenyben megkötődött üledék vizsgálatához a  $\mu$ -XRF analízis is megfelelő érzékenységgel rendelkezik és Hg-lerakódást mutattam ki benne. A régebbi kagylómintában (1917) az utolsó évekhez volt köthető a legnagyobb Pb-, Hg-, Fe- és Zn-tartalom, melyek egy valószínűsíthető szennyeződésre utalnak. Érdekesség volt a héjban azonosított Ce [2].
5. Metil-higany mérésére alkalmas módszert (HS-GC-AFS) fejlesztettem ki és optimalizáltam a kapcsolódó folyadékextrakciós minta-előkészítést. Vízminták diklór–metánnal végzett háromszoros extrakciójára 98 %-os hatásfokot kaptam; a módszer kimutatási határa monometil-higanyra: DL = 0,04 ng/l. A módszert északi–tengeri és balatoni minták mérésére alkalmaztam. A balatoni minták átlagkoncentrációját 0,1 ng/l érték körül kaptam, a legmagasabb metil-higany koncentrációt a keszthelyi öbölből származó vízmintában mértem (0,57 ng/l) [4].

Az értekezésben ismertetett analitikai módszerfejlesztés eredményeit is hasznosító alkalmazásokat a következő közlemények tartalmazzák: [5], [6], [7], [8].

### **Az értekezés témájában megjelent közlemények**

#### **Cikkek**

[1] S. Kurunczi, Sz. Török, J. W. Beal, Mercury collection from gas phase for XRF analysis, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 28, 352-356, 1999

[2] S. Kurunczi, Sz. Török, P. Chevallier, A micro-XRF study of the element distribution on the growth front of mussel shell (species of *Unio Crassus Retzius*), *Mikrochimica Acta*, Vol. 137, 41-48, 2001

[3] S. Kurunczi, Sz. Török, J. W. Beal, Investigation of adsorbed mercury distribution in silver coated filters by X-ray fluorescence methods (accepted for publication by *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*)

[4] M. Leermakers, L. Nguyen, S. Kurunczi, B. Vanneste, S. Galletti, W. Baeyens, Determination of methylmercury in environmental samples using static headspace gas chromatography and atomic fluorescence detection after aqueous phase ethylation (submitted)

[5] J. Osán, S. Kurunczi, S. Török, A. Worobiec and R. Van Grieken, Application of thin-window EPMA to environmental problems in Hungary, (accepted for publication by *Mikrochimica Acta*)

[6] J. Osán B. Alföldy, S. Kurunczi, S. Török, L. Bozó, A. Worobiec, J. Injuk, R. Van Grieken, Characterisation of atmospheric aerosol particles over Lake Balaton, Hungary, using X-ray emission methods, *Időjárás*, Vol. 105, No.3, 145-156, 2001

[7] I. Balázsházy, Á. Farkas, W. Hofmann, S. Kurunczi, Local deposition distributions of inhaled radionuclides in the human tracheobronchial tree, (accepted for publication by Radiation Protection Dosimetry)

[8] J. Osán, S. Kurunczi, S. Török, R. Van Grieken, X-Ray Analysis of riverbank sediment of Tisza (Hungary): identification of particles from a mine pollution event, Spectrochimica Acta B, Vol. 57, 413-422, 2002

### **Jelentések**

Fekete J., Vaskövi G., Kurunczi S., Török Sz.: Illékony fémek és organikus komponensek analitikája; részjelentés az OMFB 96-97-45-1047 sz. Szerződés 3.1 pontjának teljesítéséről, Bp. 1996.

Kurunczi S., Alföldy B., Török Sz.: Zárójelentés az OMFB 96-97-45-1047 számú szerződés teljesítéséről, Bp. 1998.

B. Alföldi, S. Kurunczi, Sz. Török: Emission and air quality related to fossil energy use, OMFB report, 1998.

Sz. Török, B. Alföldy, S. Kurunczi: Emission measurement and fly ash sampling around fossil fuel plants, Mid Term Report of ERBIC15CT970804, 1998

Calibration and validation of  $\mu$ -XRF for heavy metal determination in industrial and environmental materials, Final Report of COPERNICUS CONTRACT, ERB IC15-CT97-0804, 1999

Kurunczi S., Török Sz., J.W. Beal: Fosszilis tüzelésből származó nehézfémkibocsátás és kémiai analitikája; zárójelentés a MAKA 97/672 számú szerződés teljesítéséről, 2001

### **Poszterelőadások**

S. Kurunczi, Sz. Török, J. W. Beal: Mercury collection from gas phase; in book of abstracts of the European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, Bologna (Italy), 1998

S. Kurunczi, Sz. Török, J. W. Beal: Improvement of the quantification procedure for mercury determination in quartz filter, Denver X-Ray Conference, Steamboat Springs (USA), 1999

B. Alföldy, S. Kurunczi, Sz. Török, J. Fekete, J. Schnelle: Emission and air quality measurement around point sources, EUROTRAC-2 Abstracts, Poster 6-55, 1998 (Germany)

### **Szóbeli előadások**

S. Kurunczi, Sz. Török, J. W. Beal: Investigation of adsorbed mercury distribution in silver coated filters by X-ray fluorescence methods, 50<sup>th</sup> Annual Denver X-Ray Conference, Denver (USA), 2001

J. Osán, B. Alföldy, S. Kurunczi, Sz. Török, L. Bozó, A. Worobiec, J. Injuk, R. Van Grieken: Characterisation of atmospheric aerosol particles over lake Balaton, Hungary using X-ray emission methods, 12<sup>th</sup> World clean air & environment congress and exhibition, Seoul, Korea, 2001

S. Kurunczi, Sz. Török: Sampling and measurement of toxic heavy metals in flue gas, 46<sup>th</sup> Annual Denver X-Ray Conference, Denver (USA), 1997

B. Alföldy, S. Kurunczi, Sz. Török, J. Fekete, J. Schnelle: Electron probe single particle micro analysis of samples from stack gas and background aerosol. European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, Bologna (Italy), 1998

Sz. Török, B. Alföldy, S. Kurunczi, J. Osán: X-ray emission analysis of volatile and nonvolatile metals in the environment (invited lecture). Denver X-Ray Conference, Denver (USA), 1999



Sz. Török, B. Alföldy, S. Kurunczi, J. Osán: Micro-beam analysis of environmental particulate material. Synchrotron Radiation Techniques in the Environmental Sciences. Karlsruhe (Germany), 2000