

Monitoring pyłu zawieszonego w atmosferze (cz. II)

Metody pomiaru stężenia składników oznaczanych w pyłe zawieszonym

Anna Degórska

Metody pomiaru stężenia składników oznaczanych w pyłe zawieszonym, stosowane przez laboratoria wykonujące te badania, opisane są w normach i przewodnikach europejskich, a ich uszczegółowienie stanowią metodyki, procedury i instrukcje stosowane przez poszczególne jednostki. Dla niektórych badanych składników rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2012d) wskazuje metodę referencyjną, jaką powinny być wykonywane oznaczenia.

Metale ciężkie w pyłe PM10 (arsen, kadm, nikiel, ołów)

Dokumenty odniesienia w pomiarach metali ciężkich w pyłe stanowią: norma PN-EN 14902:2010 „Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda oznaczania Pb, Cd, As i Ni we frakcji PM10 pyłu zawieszonego” oraz opracowana na jej podstawie „Metodyka oznaczania arsenu, kadmu, niklu i ołowiu w pyłe zawieszonym PM10” zatwierdzona do stosowania w laboratoriach przez Główny

Inspektorat Ochrony Środowiska.

Pomiary metali ciężkich w pyłe PM10 wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – filtry małe o średnicy 47 mm dzielone są na połowę (jedna połówka przeznaczona do oznaczania metali), z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 połówek filtrów o średnicy 47 mm lub 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- mineralizacja przy użyciu mineralizatora mikrofalowego (odczynniki: woda destylowana, kwas azotowy, nadtlenuk wodoru);
- oznaczenie techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym (GFAAS, ang. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) lub techniką spektrometrii mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-MS, ang. *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*). Zasada pomiaru techniką GFAAS opiera się na zjawisku absorp-

cji promieniowania o specyficznej długości fali przez wolne atomy oznaczanego pierwiastka (wytwarzane przez atomizer, który stanowi kuweta grafitowa).

Technika ICP-MS umożliwia identyfikację zjonizowanych cząsteczek rozdzielanych w polu magnetycznym na podstawie stosunku ich masy do ładunku. Próbkę zasysana jest przez układ nebulizera, utworzony aerozol przenoszony jest przez gaz nośny, a następnie w gorącej plazmie ulega jonizacji. Jony kierowane są do kwadrupolowego analizatora, gdzie następuje ich rozdział według ładunku i masy. Detektorem jest powielacz elektronowy.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pyłe PM10

Dokumentem odniesienia w tych pomiarach jest norma PN-EN 15549:2011 „Jakość powietrza. Standardowa metoda oznaczania stężenia benzo(a)pirenu w powietrzu atmosferycznym”. Pomiary WWA w pyłe PM10 wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy po-

stępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – filtry małe o średnicy 47 mm dzielone są na połowę (jedna połówka przeznaczona do oznaczania WWA), z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 połówek filtrów o średnicy 47 mm lub 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- ekstrakcja (ciągła, w aparacie Soxhleta, przyśpieszona ekstrakcja rozpuszczalnikiem, ultradźwiękowa lub mikrofalowa);
- oznaczenie techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC, ang. *High-Performance Liquid Chromatography*) lub techniką chromatografii gazowej – spektrometrii mas (GC-MS, ang. *Gas Chromatography - Mass Spectrometry*). Techniki te polegają na rozdzieleniu substancji znajdującej się w mieszaninie niesionej przez fazę ruchomą (ciecz lub gaz) dzięki wymianie między fazą ruchomą a fazą stacjonarną, wypełniającą kolumnę chromatograficzną (ciecz lub ciało stałe). W chromatografii cieczowej fazą ruchomą jest ciecz, a w chromatografii

gazowej – gaz. W technice GC-MS do identyfikacji substancji rozdzielonych techniką chromatografii gazowej używa się jako detektora spektrometru masowego.

Aniony w pyle PM_{2,5} (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)

Dokumenty odniesienia przy badaniu anionów zawartych w pyle stanowią: Raport techniczny CEN/TR 16269:2011 "Ambient air – Guide for the measurement of anions and cations in PM_{2,5}" oraz "EMEP Manual for Sampling and Analysis".

Pomiary anionów w pyle PM_{2,5} wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- ekstrakcja (np. łaźnia ultradźwiękowa w wodzie dejonizowanej);
- oznaczenie techniką chromatografii jonowej, która jest oparta na rozdziale substancji na kolumnach jonowymiennych.

Procesy rozdziału wykorzystują reakcję wymiany jonowej, a standardowy detektor stanowi konduktometr. Fazą stacjonarną są wymiennicze jonowe – jonity (substancje wielkocząsteczkowe o budowie jonowej, które posiadają zdolność do wymiany własnych jonów na inne jony występujące w roztworze), a fazą ruchomą rozcieńczone roz-

twory kwasów, zasad oraz soli. Aniony w formie kwasowej po rozdzielaniu na kolumnach są wykrywane w detektorze przewodności elektrolitycznej. Identyfikacja poszczególnych jonów na chromatografie opiera się na czasie ich retencji, porównywanym z roztworami wzorcowymi.

Kationy w pyle PM_{2,5} (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)

Dokumenty odniesienia przy pomiarach zawartości kationów w pyle stanowią: Raport techniczny CEN/TR 16269:2011 "Ambient air – Guide for the measurement of anions and cations in PM_{2,5}" oraz "EMEP Manual for Sampling and Analysis". Pomiary kationów w pyle PM_{2,5} wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- ekstrakcja (np. łaźnia ultradźwiękowa w wodzie dejonizowanej);
- oznaczenie techniką chromatografii jonowej lub techniką plazmowej spektrometrii atomowej (ICP-OES, ang. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*); NH₄⁺ - oznaczanie metodą spektrofotometryczną. Zastosowanie odpowiednich wymienniczy jonowych umożliwia wykonanie oznaczeń kationów metodą chromatografii jonowej, opisaną

wcześniej dla anionów. Technika ICP-OES wykorzystuje emisję przez szereg pierwiastków (wzbudzonych w wysokiej temperaturze) charakterystycznych dla danego pierwiastka linii spektralnych, które odpowiadają przejściu z wyższych poziomów energetycznych na niższe. Wzbudzenie o wysokiej temperaturze uzyskuje się dzięki indukcyjnie wzbudzonej plazmie argonowej o temperaturze ok. 10000 K. Metoda spektrofotometryczna polega na przeprowadzeniu oznaczanego składnika w substancję barwną. Pomiar stężenia wykorzystuje absorpcję światła o określonej długości fali przy przechodzeniu przez zabarwioną próbkę. Wielkość absorpcji jest proporcjonalna do stężenia oznaczanej substancji.

Węgiel organiczny i elementarny w pyle PM_{2,5}

Dokumenty odniesienia w badaniach zawartości węgla w pyle stanowią: Raport techniczny CEN/TR 16269 "Ambient air – Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters" i "EMEP Manual for Sampling and Analysis". Pomiary węgla organicznego i elementarnego w pyle PM_{2,5} wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- wycinanie z filtrów fragmentów prostokątnych o powierzchni 1-1,5 cm²;
- oznaczenie metodą termooptyczną (z korektą TOT).

Do badań materii węglowej (EC, OC) w powietrzu stosuje się następujące metody:

- metoda termiczna z korektą optyczną transmitancji TOT (ang. *Thermal Optical Transmittance*) lub reflektanci TOR (ang. *Thermal Optical Reflectance*) – służy do wyznaczania udziału OC i EC w próbkach PM pobieranych na filtry kwarcowe. Metoda ta jest metodą referencyjną, polegającą na termicznym rozkładzie próbki pobranej na filtr kwarcowy i badaniu gazowych produktów uwalnianych z podgrzewanej próbki, przekonwertowanych katalitycznie do metanu lub dwutlenku węgla. Proces przebiega w kontrolowanym reżimie temperaturowym i w zmiennym środowisku gazowym (obojętnym i utleniającym).

- metoda bazująca na absorpcji światła, wykorzystywana w etalometrach; polega na pomiarze w czasie rzeczywistym osłabienia wiązki światła transmitowanej przez filtr, na którym osadzone są cząstki pyłu; metodę tę stosuje się również w innych przyrządach, takich jak PSAP (ang. *Particle Soot Absorption Photometer*) i MAAP (ang. *Multi Angle Absorption Photometer*); pozwala ona na pomiar koncentracji węgla cząsteczkowego, wyrażanego jako BC (EBC).

Literatura

[1] Praca zbiorowa pod redakcją K. Judy Rezler i B. Toczko. 2016. Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.