

Ćwiczenie 1

Oznaczanie par rtęci w powietrzu laboratoryjnym

Rtęć jest silnie toksyczna zarówno w formie metalicznej (pary rtęci) jak również w postaci soli rtęciowych, rtęciawych, w których R i R' to rodniki alkilowe lub arylowe.

Rtęć otrzymywana jest w wyniku prażenia cynobru (HgS) w temperaturze 500-600 °C w obecności powietrza.

Z uwagi na szerokie zastosowanie rtęci i jej związków zagrożenie środowiska przez rtęć jest bardzo duże (w świecie ponad 50 zawodów stwarza zagrożenie w wyniku kontaktu ze związkami rtęci).

Rtęć jest stosowana w przemyśle elektrochemicznym, do wyrobu termometrów, barometrów, pomp próżniowych, w przemyśle chemicznym (przy produkcji chloru, i ługu metodami elektrolitycznymi, przy produkcji barwników, fungicydów), w przemyśle farmaceutycznym (środki dezynfekcyjne, leki), w rolnictwie (środki owadobójcze, zaprawy nasienne), w technologii materiałów wybuchowych.

Największym jednak źródłem zanieczyszczenia środowiska przez rtęć jest jej wydobycie (25000 – 150000 ton rocznie) oraz spalanie produktów ropy naftowej i węgla. Ocenia się, że rocznie około 5000 ton rtęci wydzielą się do atmosfery na skutek spalania węgla. W sąsiedztwie elektrowni węglowej może opadać rocznie około 400 g Hg/ha.

W przyrodzie krążenie rtęci pochodzenia naturalnego w postaci pary ma istotny wpływ na jej zawartość w glebie i wodzie. Dodatkowe wprowadzenie do gleby rtęci spowodowane jest stosowaniem zapraw nasiennych oraz środków ochrony roślin.

Stężenie rtęci w powietrzu atmosferycznym wynosi średnio $2 \cdot 10^{-5}$ mg/m³.

Zawartość rtęci w wodach deszczowych i śniegu wynosi $5 \cdot 10^{-4}$ mg/dm³. Wody pitne mogą zawierać do 300 ng/dm³, a w rejonach wysoko uprzemysłowionych nawet 700 ng/dm³.

Znaczne ilości rtęci może zawierać żywność. Nagromadzenie rtęci w żywności pochodzenia morskiego i lądowego stwarza ryzyko dla człowieka, głównie przez spożywanie ryb, ślimaków i krabów oraz ptactwa łownego z terenów, gdzie stosowane są fungicydy.

Ryby wydają rtęć bardzo wolno. Okres połowicznego zaniku rtęci w rybach umieszczonych w świeżej wodzie wynosi około 200 dni, podczas, gdy u ludzi około 70 dni. Rtęć jest trwałym zanieczyszczeniem środowiska: cyrkulacja par rtęci ma zasięg globalny.

Rtęć i jej związki mogą być wchłaniane przez organizm wszystkimi drogami, a mianowicie przez skórę, błony śluzowe, przewód pokarmowy oraz drogi oddechowe. Resorpcja przez drogi oddechowe stanowi obecnie najpoważniejszy problem w toksykologii rtęci. Rtęć wchłonięta w ten sposób jest w 80% zatrzymywana w organizmie. Łatwo wiąże się z białkami zakłócając prawie wszystkie reakcje enzymatyczne. Krąży we krwi w postaci rozpuszczalnych białczanów, skąd dostaje się do wszystkich tkanek i narządów. Ulega ona kumulacji przede wszystkim w mięśniach, nerkach, wątrobie, kościach, w mózgu i tkankach płodu.

Powoduje denaturację białek, inaktywację enzymów oraz uszkodzenie tkanek (np. nerek i mózgu). Powoduje również uszkodzenia obwodowych nerwów czuciowych.

Klasyczne objawy zatrucia parami rtęci metalicznej, objawiające się drżeniem, zaburzeniami umysłowymi, zapaleniem dziąseł, mogą pojawić się po przewlekłej ekspozycji zawodowej na stężenia rtęci w powietrzu $0,10 \text{ mg/m}^3$. Objawy pobudliwości nerwowej i bezsenności obserwowane były u pracowników narażonych na stężenie rtęci w zakresie $0,01 - 0,05 \text{ mg/m}^3$.

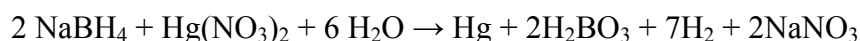
W różnych krajach wartości NDS dla par rtęci wahają się w granicach $0,05-0,10 \text{ mg/m}^3$. Największe dopuszczalne stężenie rtęci w moczu wynosi $250 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, a w krwi $60 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$.

Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez kwaśny roztwór nadmanganianu potasu w celu pochłonięcia par rtęci:



Otrzymany roztwór rtęci wprowadza się do naczynia reakcyjnego i dodaje roztworu borowodorku sodu. Pod działaniem NaBH_4 następuje redukcja jonów rtęci(II) do postaci metalicznej:



Powstające pary rtęci zostają przedmuchane gazem obojętnym do kuwety pomiarowej, umieszczonej na drodze promieniowania lampy rtęciowej. Zmierzona absorbancja odpowiada zawartości rtęci w próbce. W oznaczeniu nie przeszkadzają gazy i pary innych zanieczyszczeń występujących w powietrzu. Najmniejsza ilość rtęci, jaką można oznaczyć tą metodą wynosi $1\mu\text{g}$ w 1m^3 powietrza.

Odczynniki

Roztwór roboczy azotanu rtęciowego zawierający $5\mu\text{g Hg}^{2+}$ w 1 ml.

Roztwór redukujący: 3% NaBH_4 w 1% NaOH .

Płyn pochłaniający: 0,002M KMnO_4 w 0,2M HNO_3 (do kolbki miarowej o pojemności 1 dm^3 odmierzyć 20 ml 0,1M KMnO_4 , 100 ml 2M HNO_3 i uzupełnić wodą redestylowaną do kreski).

Aparatura

Aspirator do pomiarów gazowych zanieczyszczeń powietrza, umożliwiający prędkość zasysania powietrza z wydajnością $50\text{ dm}^3/\text{h}$.

Płuczki do pobierania zanieczyszczeń gazowych o pojemności 25 ml.

Spektrofotometr absorpcji atomowej z przystawką do pomiarów techniką zimnych par.

Pobieranie próbek powietrza

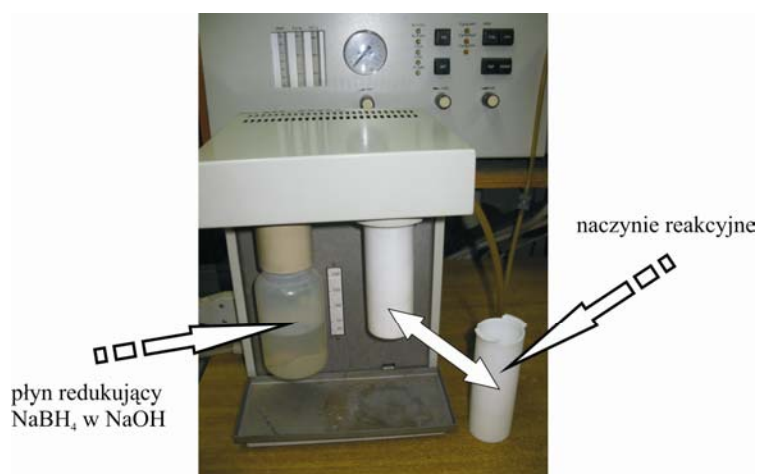
Przez 3 płuczki połączone szeregowo, zawierające po 10 ml płynu pochłaniającego, przepuszczać powietrze z szybkością $50\text{ dm}^3/\text{h}$ w ciągu 1 godziny.

Wykonanie oznaczenia

Przygotowanie skali wzorców.

Do pięciu kolbek miarowych o pojemności 50 ml dodać odpowiedni: 25; 50; 75 i 100 μl roztworu roboczego azotanu rtęciowego o stężeniu 5 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{ml}$ i uzupełnić płynem pochłaniającym do kreski. Otrzymane wzorce zawierają odpowiedni: 2,5; 5,0; 7,5 i 10,0 ng rtęci w 1 ml.

Około 100 ml płynu redukującego umieścić w przeznaczony do tego butelce i wkręcić do podzespołu analitycznego (rysunek 1).



Rysunek 1. Podzespół analityczny do pomiarów rtęci.

Zmierzyć absorbancję ślepej próby i roztworów wzorcowych

Do naczynia reakcyjnego odmierzyć pipetą 10 ml płynu pochłaniającego, naczynie reakcyjne zamocować w uchwycie podzespołu analitycznego i uruchomić pomiar przyciskiem (RUN) na klawiaturze przyrządu. Pomiar wykonywać przy długości fali 253,7 nm. Po zakończeniu pomiaru zdjąć naczynie reakcyjne, opróżnić je i dokładnie przepłukać wodą.

W ten sam sposób zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych.

Po pobraniu próbek powietrza wykonać pomiar dla każdej z płuczek niezależnie według procedury opisanej powyżej.

Opracowanie wyników

Wykreślić krzywą wzorcową w układzie $A = f(c)$.

Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać stężenie rtęci w analizowanym roztworze.

Obliczyć stężenie par rtęci w badanym powietrzu według wzoru:

$$X = \frac{c \cdot V_a}{V_{pow.}} [\mu\text{g} / \text{m}^3]$$

c – stężenie rtęci w badanej próbce, odczytane z krzywej wzorcowej [ng/ml],

V_a – objętość roztworu użyta do oznaczenia [ml],

$V_{pow.}$ – objętość pobranego powietrza [dm^3].

Wynik końcowy podać jako sumę oznaczeń wykonanych dla układu 3 płuczek połączonych szeregowo.