

# Ozono interferencijos tyrimas gyvsidabrio halogenidų atmosferos ore matavimuose

## Investigation of ozone interference for the detection of mercury halides in the atmospheric air

Andriejus Urba<sup>1</sup>, Darius Valiulis<sup>1</sup>, Jonas Šarlauskas<sup>2</sup>, Jelena Tamulienė<sup>3</sup>, Evaldas Naujalis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius

<sup>2</sup>Vilniaus universitetas, Biochemijos institutas, Saulėtekio al. 7, LT-10257 Vilnius

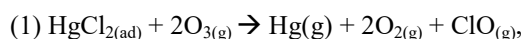
<sup>3</sup>Vilniaus universitetas, Teorinės fizikos ir astronomijos institutas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

[andriejus.urba@ftmc.lt](mailto:andriejus.urba@ftmc.lt)

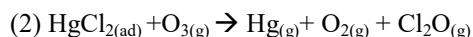
Pastaraisiais metais gyvsidabrio aplinkoje tyrimų tematika išgyvena naują pakilimą, nes, nepaisant per 20 metų daugiau nei dvigubai sumažintų pramoninių gyvsidabrio emisijų išsivysčiusiose šalyse, pastarąjį dešimtmetį stebimos naujos metilo gyvsidabrio didėjimo tendencijos tiek jūrinėse, tiek ir gėlavandenėse žuvelyse, įskaitant ir Europą [1].

Oksiduotosios gyvsidabrio formos, o tai yra visų pirma gyvsidabrio halogenidai  $\text{HgCl}_2$  ir  $\text{HgBr}_2$  - svarbiausios gyvsidabrio globalios apykaitos požūriū ir toksiškiausios dujinio gyvsidabrio formos atmosferos ore, tačiau būdo jas patikimai matuoti iki šiol nėra. Pagrindinė problema yra drėgmės ir ozono interferencija, kuri trukdo kiekybiškai sukaupti oksiduotąsias gyvsidabrio formas automatiniam metode naudojamais kietais sorbentais, tokiais kaip kalio chlorido sorbentu, taip pat ir kitais bandytais sorbentais. Mes pasiūlėme ir išbandėme cirkonio dioksido sorbentą. Pastarasis puikiai adsorbuoja gyvsidabrio halogenidus, praleidžia elementinį gyvsidabrį ir visai nereaguoja į drėgmę, tačiau ozono interferencija vis dar išliko. Tai reiškia, kad cirkonio dioksido paviršiuje adsorbuotos gyvsidabrio halogenidų molekulės reaguoja su atmosferos ozonu ir bandinys yra prarandamas elementinio gyvsidabrio pavidalu.

Ozono interferencijos mechanizmas ir jį lemiančios cheminės reakcijos iki šiol nėra žinomos. Šiuos mechanizmus supratus, būtų galima efektyviau ieškoti būdų kaip interferencijos išvengti. [2] pasiūlė reakciją:



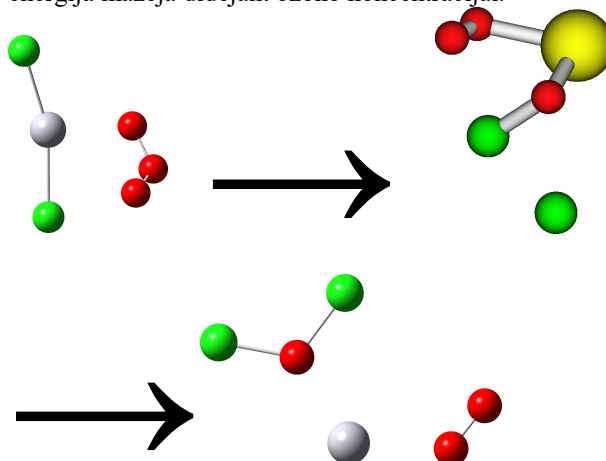
tačiau nenurodė mechanizmo kaip ši reakcija galėtų vykti ir jos nepatvirtino eksperimentiškai. Šios paviršiuje vykstančios reakcijos eksperimentinio bandymo iššūkis – labai mažas reaktantų kiekis (pikogramų eilės). Mes siūlome kitą reakciją:



Tokios reakcijos galimybė išnagrinėta atlikus struktūrinį modeliavimą (panaudotas DFT metodas (density functional theory), Gaussian programa). Modeliavimo pagrindinės išvados tokios:

Pasiūlyta (2) cheminė reakcija dujinėje fazėje yra egzoterminė ir gali vykti savaime esant įprastoms aplinkos sąlygoms. Ši reakcija vyksta keliom pakopom, pavaizduotom 1 pav. Modeliavimo metu nustatyta, kad

$\text{ZrO}_2$  ir  $\text{O}_3$  molekulės veikia kaip katalizatoriai sumažindamos reakcijos aktyvacijos energiją. Ši energija mažėja didėjant ozono koncentracijai.



Žaliai pavaizduoti Cl atomai, raudonai – deguonies, pilkai ir geltonai – Hg atomai. Pasiūlyta gyvsidabrio chlorido ir ozono reakcijos eiga. Reakcija vyksta praeinant kelias tarpines pakopas, kol galiausiai susidaro stabilūs reakcijos produktai.

Išvada: pasiūlyta ozono ir gyvsidabrio chlorido reakcija gali vykti įprastinėmis aplinkos sąlygomis tiek ore, tiek prie  $\text{ZrO}_2$  paviršiaus,  $\text{ZrO}_2$  ir ozonui veikiant kaip katalizatoriams (didėjant ozono koncentracijai katalitinis aktyvumas didėja). Pranešime aprašytas būdas, kaip tokią reakcijos eigą patvirtinti eksperimentiniu būdu.

*Reikšminiai žodžiai: gyvsidabris, ozonas, atmosfera, tarša*

### Literatūra

- [1] Drevnick Paul E., Carl H. Lamborg and Martin J. Horgan, Increase in mercury in Pacific yellowfin tuna. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 34, No. 4, pp. 931–934, 2015.
- [2] Lyman, S.N., Jaffe, D.A., Gustin, M.S., 2010. Release of mercury halides from KCl denuders in the presence of ozone. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8197–8204.
- [3] Urba A., D. Valiulis, J. Šarlauskas, K. Kvietkus, J. Šakalys, A. Selskis. A pilot study of different materials applied for active sampling of gaseous oxidized mercury in the atmospheric air. *Atmospheric Pollution Research*, 8 (2017) 791-799.