

УДК 546.49:556.536

**Методические особенности пробоподготовки
и инструментального определения ртути
в донных отложениях, взвешенном веществе речных вод**

Е.В. Валерьева¹, С.С. Эйрих², Е.Г. Ильина¹, Т.С. Папина²

¹ Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

² Институт водных и экологических проблем СО РАН (Барнаул, Россия)

**Methodical Features of Sample Preparation
and Instrumental Determination of Mercury
in Freshwater Sediments, Suspended and Particulate Matter**

E.V. Valeryeva¹, S.S. Eyrikh², E.G. Ilina¹, T.S. Papina²

¹ Altai State University (Barnaul, Russia)

² Institute for Water and Environmental Problems, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences (Barnaul, Russia)

Выбраны оптимальные условия пробоподготовки для разложения твердых проб объектов окружающей среды, таких как донные отложения, взвеси, твердые частицы снежного покрова, в микроволновой печи MARS-5. Правильность результатов определения подтверждена анализом ГСО СДПС-1. Показано, что при данных условиях микроволнового разложения и параметрах инструментального определения атомно-флуоресцентная спектрометрия является более предпочтительным методом определения ртути по сравнению с атомной абсорбцией. Анализ проб донных отложений (ДО) показал, что в настоящее время уровень содержания ртути в Бердском заливе в различные гидрологические периоды не превышал фоновых значений для пресноводных водоемов, максимальные концентрации ртути в ДО наблюдались в октябре в точке отбора проб на выходе из Бердского залива. Выявление значительного матричного влияния при определении ртути в пробах ДО указывает на необходимость использования стадии концентрирования на золотом сорбенте независимо от концентрации ртути в пробах. Для проб взвешенного вещества и твердых частиц снежного покрова с меньшим содержанием органической составляющей дополнительное концентрирование не требуется.

Ключевые слова: ртуть, донные отложения, взвешенное вещество, твердые частицы, снежный покров, пробоподготовка, микроволновое разложение, атомно-флуоресцентный анализ, атомно-абсорбционный анализ.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.2-27

Введение. Ртутная безопасность — одна из приоритетных экологических, медицинских и социальных проблем [1, с. 1]. Ртуть поступает в воздух,

Optimal conditions of sample preparation based on Analytik-Jena and Berghoff applications have been chosen for microwave decomposition of solid environmental samples such as bottom sediments, suspended and solid particles of snow cover in microwave MARS-5. The validity of mercury determination was confirmed by GSO SDPS-1 (State Reference Standard Samples of sod-podzolic sabulous soil) analysis. It has been shown that under studied parameters of microwave decomposition and instrumental determination atomic fluorescence spectrometry is a more preferable method for the determination of mercury in comparison with the atomic absorption method. The analysis of sediment samples has shown that the current level of mercury in Berdsky Bay does not exceed background values for freshwater sediments for all studied hydrological periods. The highest mercury concentration (0,045 µkg/g) was observed in October at the sampling point at the exit of Berdsky Bay. Significant matrix influence causes the necessity to use the stage of concentration on gold sorbent, regardless of mercury concentration in the samples. Additional concentration step is not required for the samples of suspended and particulate matter of snow cover with less organic component content.

Key words: mercury, sediments, suspended and particulate matter, snow cover, sample preparation, microwave decomposition, atomic-fluorescence spectrometry, atomic-absorption spectrometry.

но также она попадает из различных источников непосредственно в воду и донные отложения [2, с. 25]. Поступление, распределение, транспорт и трансфор-

мация ртути в экосистемах требуют особого внимания. Важное свойство ртути в природных водных объектах — способность к превращению исходного токсиканта в более опасные формы. Химическое и биохимическое метилирование приводит к образованию ртутьорганических соединений, которые отличаются высокой биоусвояемостью и токсичностью [3, с. 13–15]. Ртуть способна к биоаккумуляции по пищевым цепям водных и наземных экосистем и достигает опасных концентраций с летальными последствиями для рыбы, животных и даже человека [4, с. 331–335].

Поскольку взвеси и донные отложения являются важнейшими аккумуляторами ртути, то ее определение в них имеет важное значение при оценке уровня загрязненности водных объектов. Снежный покров, являясь естественным накопителем химических элементов за зимний период, представляется информативным объектом для оценки загрязнения атмосферы. Определение ртути в твердых частицах снежного покрова дает количественную характеристику поступления ртути из атмосферы, в первую очередь с антропогенными выбросами при сжигании угля и отходов, пылевыми выпадениями и т.д.

Для получения достоверных данных о содержании ртути в объектах окружающей среды необходима адаптация современных методов пробоподготовки и определения ртути к имеющемуся инструментальному оснащению.

Цель данной работы — выявить методические особенности пробоподготовки и определения ртути в твердых пробах объектов окружающей среды, таких как донные отложения, взвеси, твердые частицы снежного покрова.

Экспериментальная часть. Предварительными исследованиями в Химико-аналитическом центре Института водных и экологических проблем СО РАН показано, что микроволновое разложение является адекватной заменой ранее применявшемуся кислотному разложению на водяной бане, улучшает воспроизводимость, сокращает время пробоподготовки, расход реактивов и трудозатраты. Однако методически необходимо оптимизировать параметры разложения, величину навески, объем реагентов. Подбор и апробация методики проводились на пробах донных отложений Бердского залива. Карта-схема точек отбора проб на Новосибирском водохранилище представлена на рисунке 1. Описание точек отбора приведено в таблице 1. В каждой точке в указанный период отобрано по одной пробе.

Пробоподготовка. Определение общего содержания ртути в донных отложениях требует предварительной процедуры деструкции ее связанных органических и неорганических форм и их перевода в аналитически определяемые формы. Разложение проб проводилось с использованием микроволновой системы Mars-5 (модель 907510, США), предназначенной для разложения объектов с органической и не-

органической матрицами при подготовке проб к инструментальному анализу.



Рис. 1. Карта-схема отбора проб в Бердском заливе Новосибирского водохранилища

Таблица 1

Описание точек отбора проб донных отложений, взятых на химический анализ

Шифр	Место отбора	Дата отбора
Т. 8.2	Ниже впадения р. Коев	5–8 июнь 2013 г. 7–9 октября 2013 г. 18–19 февраля 2014 г.
Т. 11	Пляж	5–8 июнь 2013 г.
Т. 9.2	Ниже п. Речкуновка (выход из Бердского залива)	7–9 октября 2013 г. 18–19 февраля 2014 г.

Эффективность микроволнового разложения обусловлена сочетанием возможности кислотного разложения с СВЧ воздействием при высоких температурах и давлении. Главной сложностью микроволнового метода является тщательная подготовка системы (контейнеров) и подбор оптимальных параметров для разложения образцов. В данной работе разложение проб донных отложений проведено по методике микроволнового разложения, адаптированной в соответствии с applications от Berghof и Analytik Jena [5, с. 1; 6, с. 1]. Нами выбраны следующие параметры микроволнового разложения:

- 1) температура 140 °C;
- 2) давление 300 psi (21 кгс/см²);
- 3) мощность 1989 Вт;
- 4) время разложения 15 мин.;
- 5) время удерживания 8 мин.

Реагенты (на 0,5 г пробы), используемые в анализе: HNO₃ — 1,2 мл; HCl — 3,5 мл. Объем пробы — 25 мл.

Инструментальный анализ. Для определения ртути в донных отложениях (ДО) использован анали-

затор ртути Mercur Duo Plus (Analytik Jena, Германия). Его преимуществом является возможность работы в двух режимах: атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном. Mercur Duo Plus объединяет атомную флуоресценцию или абсорбцию с методом «холодного пара», что позволяет использовать достоинства обоих методов. Нашей задачей было сравнить эти методы и выбрать более предпочтительный.

Концентрации ртути в ДО позволяли проводить прямое определение ее содержания (без стадии концентрирования). Концентрирование на золотом коллекторе не использовалось с целью сокращения времени анализа, объемов пробы, экономии реактивов. Параметры атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного анализов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Условия атомно-абсорбционного (AAS) и атомно-флуоресцентного (AFS) анализов, выбранные для определения ртути в донных отложениях

Параметр	AAS	AFS
Line (линия поглощения), нм	253,7	253,7
PMT (мощность по концентрации), В	214	390
AZ time (автоноль), с	5	5
Delay (накопление), с	—	—
Rump speed (скорость насоса)	4	3
Sample load time (время загрузки образца), с	10	10
Reaction time (время реакции), с	6	6
Waiting time AZ (время ожидания), с	15	5
Purge time (выдувание), с	35	32
Integr. time (время интегрирования), с	35	27
Wash time acid (промывка кислотой), с	15	10
Soaking time (время выдержки), с	20	20

Калибровочные стандарты приготовлены из стандартного образца состава водных растворов ионов ртути (II) ГСО 8004-93-:-8006-93. Из основного стандартного раствора ртути (100 ppb) методом разбавления получены рабочие калибровочные растворы. Для стабилизации и увеличения срока хранения стандарты готовили с добавлением раствора BrCl.

Результаты и обсуждение. При оценке достоверности аналитических данных нужно учитывать погрешности, возникающие на различных стадиях исследования. Для успешного проведения работ и уверенности в правильности полученных результатов по возможности необходимо минимизировать вклад погрешностей, что и было учтено в данной работе: на стадии пробоотбора — тщательная подготовка и очистка посуды, соблюдение рекомендаций по отбору, доставке и хранению проб, исключающих их загрязнение; на стадии пробоподготовки — проведение всех процедур пробоподготовки (взвешивание, высушивание, фильтрование) в условиях «чистой комнаты». Пробы ДО хранили до анализа в замороженном состоянии и анализировали влажные навески, поскольку стадия высушивания для ртути может быть критична с точки зрения как возможных потерь, так и загрязнения проб. На стадии инструментально-

го анализа важны выбор стандартных образцов сравнения и учет фона реактивов и всех стадий пробоподготовки проведением «холостого» опыта.

Критериями выбора оптимальных параметров разложения служат полнота извлечения, отсутствие внесимого загрязнения, небольшой расход реагентов, минимальные временные и трудовые затраты. Для контроля правильности результатов анализа и условий разложения проб использован ГСО СДПС-1 (государственный стандартный образец состава дерновоподзолистой супесчаной почвы). Аттестуемая характеристика содержания ртути данного образца составляет $0,013 \pm 0,002$ мкг/г. Определяемая характеристика содержания ртути — $0,0128 \pm 0,0002$ мкг/г (рис. 2).

Таким образом, выбранные условия разложения признаны удовлетворительными и могут быть применимы к объектам окружающей среды с близкой матрицей (ДО, взвешенное вещество).

Донные отложения неоднородны, поэтому для определения среднего содержания ртути в пробе и ошибки единичного определения анализировали три параллельные пробы. На рисунке 3 представлены средние значения концентраций ртути при трех параллельных определениях в различных точках отбора донных отложений и стандартные отклонения.

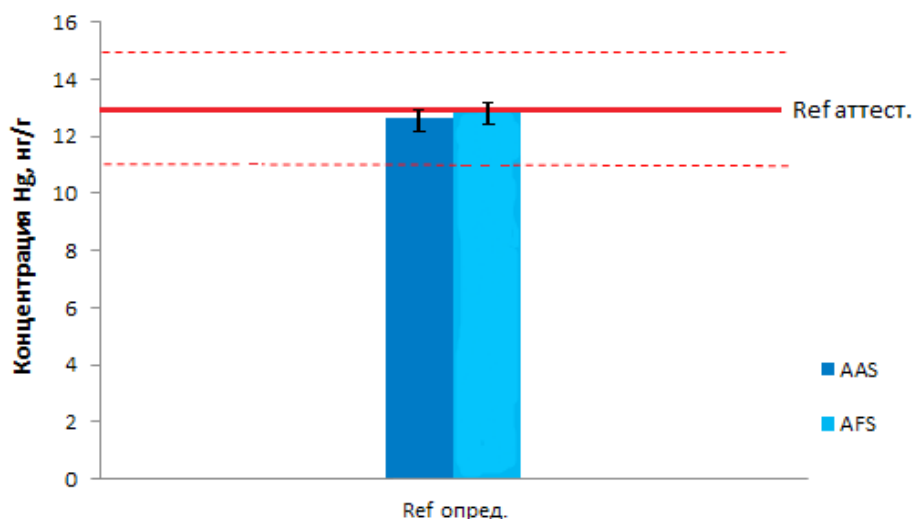
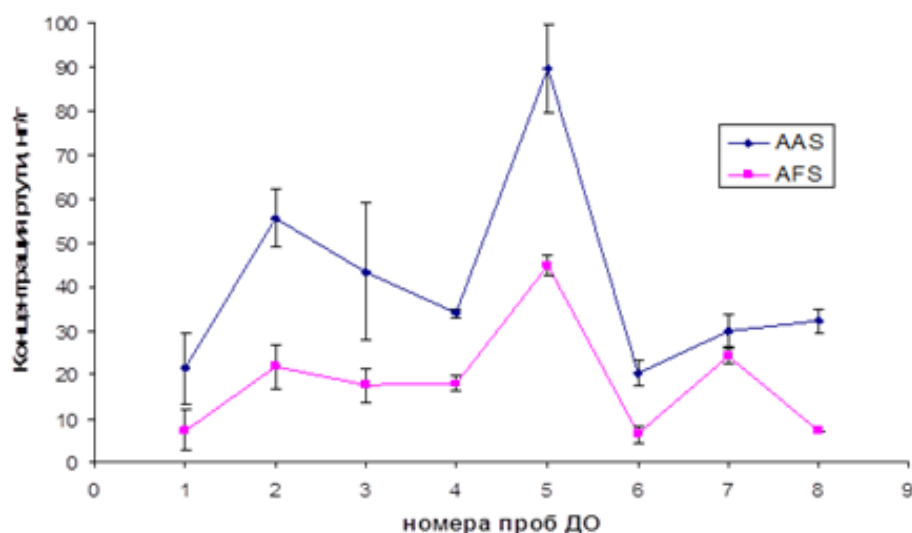


Рис. 2. Содержание ртути в образце состава СДПС-1, определяемое атомно-абсорбционным (AAS) и атомно-флуоресцентным (AFS) методами



	1	2	3	4	5	6	7	8
средние С ртути, нг/г	8.2 febr.14	9.2 febr.14	8.2a oct.13	8.2b oct.13	9.2 oct.13	8.2a june 13	8.2b june13	11.2 june13
AAS	21,37	55,55	43,39	33,90	89,63	20,41	29,98	32,25
AFS	7,28	21,67	17,51	17,98	44,90	6,45	24,22	7,03

Рис. 3. Средние значения концентраций ртути в трех параллельных пробах в различных точках отбора донных отложений

Сравнение результатов анализа, полученных атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами, показало, что определение ртути в ДО в режиме атомно-абсорбционной спектроскопии происходит с завышением результатов в 2–2,5 раза и с большими стандартными отклонениями. Именно поэтому при данных условиях предпочтителен метод атомно-флуоресцентного анализа.

Оценка загрязнения ДО различными веществами, включая тяжелые металлы, затруднена, так как от-

сутствуют утвержденные нормативы. Оценивать ДО по нормативам, разработанным для почв, не вполне корректно, поскольку почвы и ДО отличаются по условиям формирования, накопления и миграции.

Типичные фоновые уровни валовой ртути в ДО рек и пресноводных водоемов и водотоков составляют, по разным оценкам, 0,05–0,1 мкг/г [2, с. 6] или даже ниже — 0,004–0,051 мкг/г [7, с. 1–12]. Временная динамика содержания ртути в ДО Бердского залива для двух точек отбора представлена на рисунке 4.

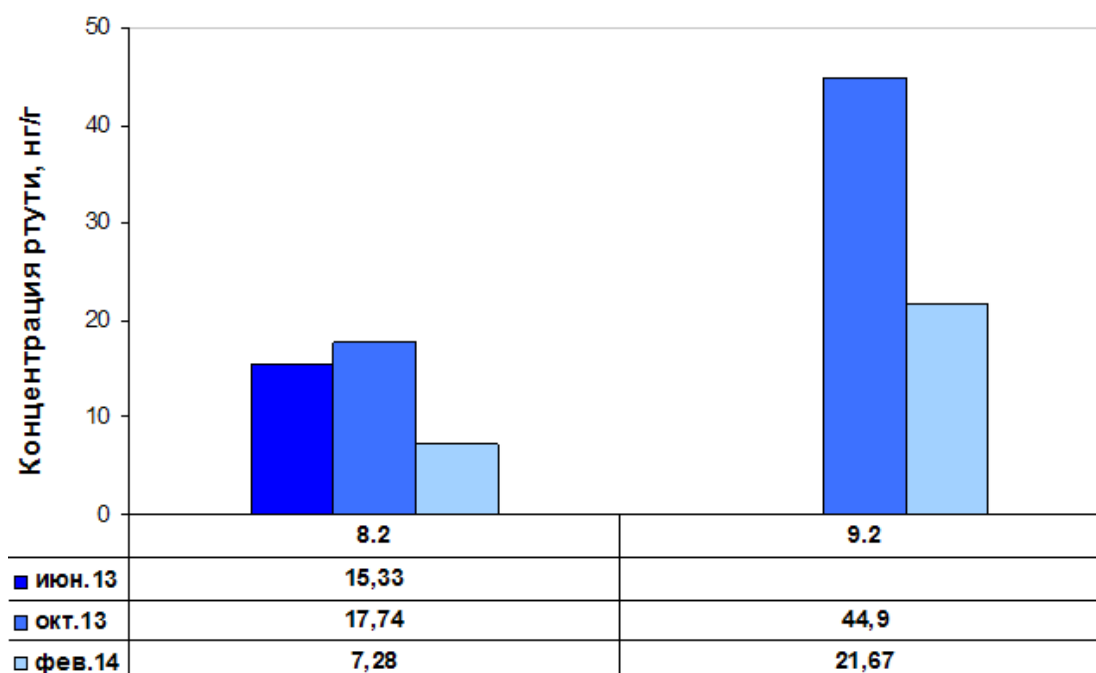


Рис. 4. Временная динамика содержания ртути в донных отложениях Бердского залива

В настоящее время содержание ртути в ДО Бердского залива не превышает фоновых значений и в разные гидрологические периоды не достигает пороговой величины $TEL = 0,174$ мкг/г (Threshold Effects Level) [7, с. 1–12]. Следует отметить, что максимальная концентрация ртути наблюдается в октябре в точке отбора проб 9.2, расположенной на выходе из Бердского залива, ниже п. Речкуновки. Вероятнее всего, это связано с поступлением ртути в ДО детрита бентосных организмов, накопивших ртуть в течение летнего вегетационного периода. В работе [8, с. 79–83] показано, что максимальные концентрации ртути на взвешенном веществе по всем створам р. Катунь и Чемальского водохранилища приходились на период осенне-зимней межени (октябрь — ноябрь), что связано с отмиранием и попуском по реке в составе взвешенного вещества детрита бентосных организмов, которые, участвуя в процессе перевода ртути в органические формы, достигают максимума своей численности в сентябре.

В связи с этим даже при невысоком содержании общей ртути в ДО Бердского залива существуют предпосылки накопления в рыбе ртути по трофической цепи до опасных концентраций, что может создать, в свою очередь, проблемы со здоровьем у жителей, потребляющих рыбу из водохранилища.

Выводы

1. Выбраны оптимальные условия пробоподготовки для разложения проб донных отложений в микроволновой печи MARS-5. Правильность результатов определения подтверждена анализом ГСО СДПС-1.

2. Установлено, что определение ртути в донных отложениях в атомно-абсорбционном режиме происходит с завышением результатов в 2–2,5 раза. При данных условиях микроволнового разложения и параметрах инструментального определения атомно-флуоресцентная спектрометрия является предпочтительным методом определения ртути.

3. Выявление значительного матричного влияния при определении ртути в иловых пробах донных отложений указывает на необходимость использования стадии концентрирования на золотом сорбенте для проб с высоким содержанием органического вещества независимо от концентрации ртути в пробах.

4. Уровни содержания ртути в донных отложениях Бердского залива не превышали фоновых значений для пресноводных водоемов, максимальные концентрации (0,045 мкг/г) наблюдались в октябре в точке отбора проб на выходе из Бердского залива. Необходима современная оценка уровня содержания ртути в бентосных организмах и рыбе Новосибирского водохранилища и риска накопления ртути по трофической цепи.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность всем членам экспедиционной команды, участвовавшим в получении натурных данных.

Библиографический список

1. Ecology of technology economy [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.ecoteco.ru/id718/>.
2. Янин Е.П. Ртуть, человек, окружающая среда. — М., 2005.
3. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. — Новосибирск, 2000.
4. Pracheil B.M., Snow D.D., Pegg M.A. Distribution of Selenium, Mercury, and Methylmercury in Surficial Missouri River Sediments // Bull Environ Contam Toxicol. — 2010. — Vol. 84.
5. Berghof [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.berghof.com/produkte/laborgeraete/aufschlusstechnik/mikrowellenaufschluss/speedwave-four/>.
6. Analytik Jena [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.analytik-jena.de/ru/analiticheskoe-oborudovanie/produkcija/analizatory-rtuti-mercur.html>.
7. NOAA SQuiRTs. Screening Quick Reference Tables // Hazmat report 99-1 [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.itrcweb.org/ism-1/references/SQuiRTs.pdf>.
8. Эйрих С.С. Особенности распределения и миграции ртути в водных экосистемах бассейнов рек Катунь и Томи : дис. ... канд. хим. наук. — Барнаул, 1999.