

УДК 543.31

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБО НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РТУТИ И ИОНОВ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Канд. биол. наук

Г.Д. Садыкова

*Описан метод определения особо низких концентраций ртути, пригодный для анализа природных поверхностных вод, атмосферных осадков, питьевой воды.*

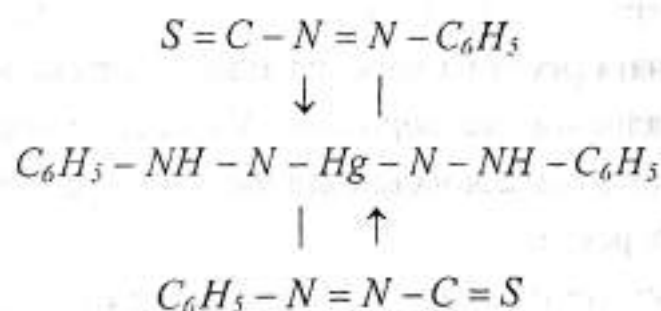
Ртуть является одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Особая опасность присутствия соединений ртути в природных водах заключается в способности многих микроорганизмов накапливать ее в очень высоких концентрациях и далее передавать по трофическим цепям, что может приводить к отравлению рыб и теплокровных, в том числе и человека. Микроорганизмы образуют метилртутные соединения, которые во много раз токсичнее неорганических солей ртути. Ртуть также хорошо сорбируется различными взвешенными частицами, которые всегда присутствуют в природных водах. Ртуть поступает в водоемы со сточными водами, особенно от предприятий, перерабатывающих полиметаллические руды, она входит в состав многих инсектицидов и фунгицидов и далее попадает в водоемы с сельскохозяйственных площадей. Много ртути попадает в окружающую среду от крупных населенных пунктов, так как она используется в различных бытовых и промышленных приборах [6]. Соли ртути и большая часть органической ртути абсорбируется в растворимых формах из воды организмами и сохраняется в тканях. Птицы абсорбируют неорганическую ртуть, хотя органическая ртуть гораздо токсичнее. Растения в основном чувствительны к токсическому эффекту соединений ртути. Высокие концентрации ртути найдены в некоторых видах грибов и плесеней. Метилртуть отравляет центральную нервную систему, изменяя сенсорные и координационные функции, может тормозить перинатальное развитие. Химические и эпидемиологические исследования показали, что дети более чувствительны к токсическому эффекту, чем взрослые люди. Интоксикация кожи человека ртутью наблюдалась в Японии и была названа болезнью Минамата. Интоксикация кожи может быть обусловлена употреблением в

пищу зерновых продуктов с алкилртутными фунгицидами, наиболее характерный случай такого отравления населения был зарегистрирован в Ираке в 1971-1972гг. Мониторинг продуктов из ряда стран показывает, что население в основном не подвержено риску. Проблема, однако состоит в тенденции возрастания употребления морских продуктов, увеличения использования угля в качестве источника энергии (с выбросом ртути). Повышение кислотности окружающей среды увеличивает подвижность ртути и в результате этого она может мигрировать в водоемы из почвы и подземных вод. [6].

В связи с вышеназванными причинами предельно допустимые концентрации (ПДК) для ртути в большинстве стран очень низкие. В нашей стране ПДК для рыбохозяйственных водоемов  $0,01 \text{ мкг/дм}^3$ , для питьевой воды  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ , среднесуточное ПДК для воздуха населенных мест  $0,3 \text{ мкг/м}^3$  [3]. Определять такие низкие концентрации ртути в окружающей среде довольно сложно. Концентрирование водных образцов выпариванием при определении ртути может приводить к значительным ошибкам, поэтому во многих странах приняты методики, исключаящие этот этап. Наиболее приемлимым для таких концентраций является атомно-абсорбционный спектральный анализ, предел его определения  $0,2 \text{ мкг/дм}^3$  при фактически прямом внесении пробы в атомизатор без предварительного концентрирования. Атомно-абсорбционный метод пригоден при определении ртути в питьевой воде [1]. Метод инверсионной вольтамперометрии в интервале концентраций от  $0,2 - 1000 \text{ мкг/дм}^3$  имеет очень высокую погрешность до 50 %, кроме того он включает в себя концентрирование выпариванием пробы, что может приводить к значительной неспецифической сорбции ртути, а следовательно искажению результатов [2]. Фотометрическое определение ртути с дитизоном с образованием окрашенного комплекса – дитизоната ртути имеет ряд преимуществ и недостатков в сравнении с вышеназванными методами. Он не требует дорогостоящего оборудования, при определении нет этапа концентрирования выпариванием. Концентрация ионов ртути достигается избирательной экстракцией в виде дитизоната в органический растворитель в присутствии трилона Б и роданида калия. Но предел определяемых концентраций  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ , что делает этот метод непригодным для определения ртути в природных водах [5]. В литературе описаны методы определения микропримесей металлоорганических соединений анализом посредством капиллярной газовой хроматографии с атомно-эмиссионными или масс-спектрометрическими детекторами. Эти методы пригодны для

определения органических соединений свинца, ртути, олова и мышьяка в интервале концентраций от 0,001 мкг/дм<sup>3</sup> и выше, что дает возможность применять их для анализа природных вод. В основе этих высокочувствительных методов лежит экстракция ионов металлов комплексообразующими органическими реактивами дитиокарбаматом диэтилнатрия или трополоном. Далее металлоорганические соединения переводят в органическую фазу с концентрированием. Недостатком анализа капиллярной газовой хроматографией является необходимость перевода металлоорганических соединений в легко летучие тетраалкилзамещенные производные реактивом Гриньяра, что значительно усложняет анализ увеличивая погрешность определений [4].

Предлагаемый способ значительно увеличивает чувствительность известного метода основанного на экстрагировании ртути в виде дитизоната с дальнейшим количественным определением дитизоната ртути методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Дитизонат ртути - окрашенное соединение желто-оранжевого цвета, имеет в своей структуре 4 бензольных кольца и являясь сильным хромофором поглощает в УФ и видимой области излучения. Структурная формула дитизоната ртути.



Пробы воды объемом от 250-500 мл обрабатываются согласно стандартной методике [5]. Полученные конечные хлороформные экстракты дитизоната ртути упаривают насухо при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,2 см<sup>3</sup> хлороформа и далее анализируют методом ВЭЖХ на хроматографе HP 1100 фирмы "Hewlett-Packard" с УФ-детектором с постоянной длиной волны 254 нм и программным обеспечением «Chemstation». Для разделения веществ использовалась колонка Zorbax RX-C18, в качестве подвижной фазы - градиент растворителей ацетонитрил-вода или этанол-вода.

Предлагаемый метод пригоден для определения различных форм ртути, встречающихся в природных водах: в виде органических и неорганических соединений, в растворенной и нерастворенной форме. При определении общего содержания, вся ртуть, присутствующая в воде, перево-

дится в неорганическую форму окислением перманганатом калия в кислой среде при нагревании. Если необходимо определить нерастворенные формы ртути, то пробы воды предварительно фильтруют и далее сухой остаток экстрагируют раствором сильных кислот. При определении метилртутных соединений пробы воды предварительно экстрагируют гексаном, упаривают, гидролизуют сильной кислотой и далее экстрагируют дитизоном. Экстракцию дитизоном проводят в присутствии роданистого калия и трилона Б для удаления маскирующих ионов металлов. Хотя в последующем при хроматографическом разделении дитизонаты различных металлов имеют разное время удерживания на колонке поэтому наличие в пробах воды других ионов металлов не мешает ходу определения. Дитизонаты ртути концентрируют при необходимости. Сама экстракция дитизоном является концентрирующей стадией, из 500 см<sup>3</sup> воды экстракция проводится 5 см<sup>3</sup> 0,04 % раствора дитизона в хлороформе. Далее экстракты можно упаривать при комнатной температуре до 0,2 см<sup>3</sup>, если это необходимо. На колонку нанесят 20 мкл конечных хлороформных дитизоновых экстрактов. В качестве подвижной фазы используют градиент этанола в воде или ацетонитрила в воде. Хроматографию проводят при температуре 30 °С. Хлороформ и дитизон отделяются от дитизоната ртути в самом начале хроматографии. Время удерживания дитизоната ртути на колонке зависит от скорости потока подвижной фазы и градиента растворителя. Удалось полностью разделить смесь – хлороформ, дитизон, аскорбиновая кислота, и дитизонаты металлов – цинка, меди, свинца, ртути.

Для количественного определения строят калибровочную прямую с использованием стандартных растворов ртути, обработанных аналогично природным образцам воды. Калибровочный коэффициент возможно устанавливать при хроматографии образцов на содержание ртути через программное обеспечение "Chemstation", которым обеспечен хроматограф HP 1100. Программное обеспечение позволяет регистрировать выход веществ по времени до тысячных долей минуты, рассчитывает высоту и площади пиков и относительное процентное содержание веществ в смесях.

При анализе природных вод достоверная минимально определяемая концентрация составляла 0,0016 мкг/дм<sup>3</sup>, что более чем в 6 раз меньше ПДК для водоемов рыбо-хозяйственного водопользования и более чем в 300 раз меньше, чем ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого и коммунально-бытового водопользования. Поэтому предлагаемый метод дает возможность определять концентрации ртути от 0,002 мкг/дм<sup>3</sup> и более.

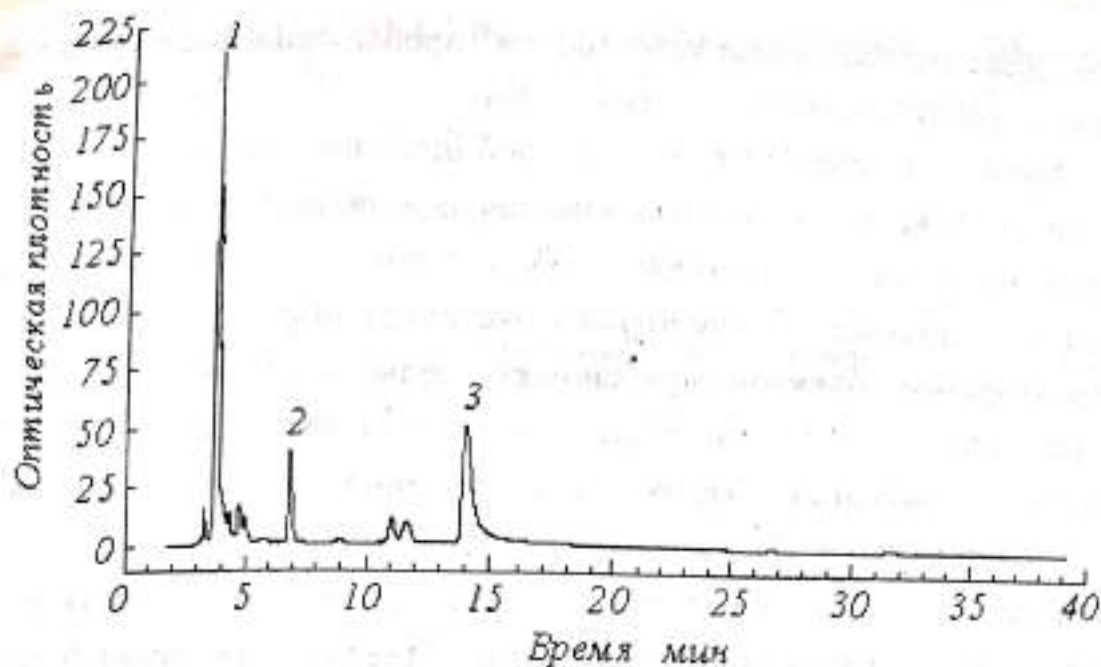


Рис. 1. Хроматограмма дитизоната ртути. 1 – хлороформ, 2 – избыток дитизона, 3 – дитизонат ртути.

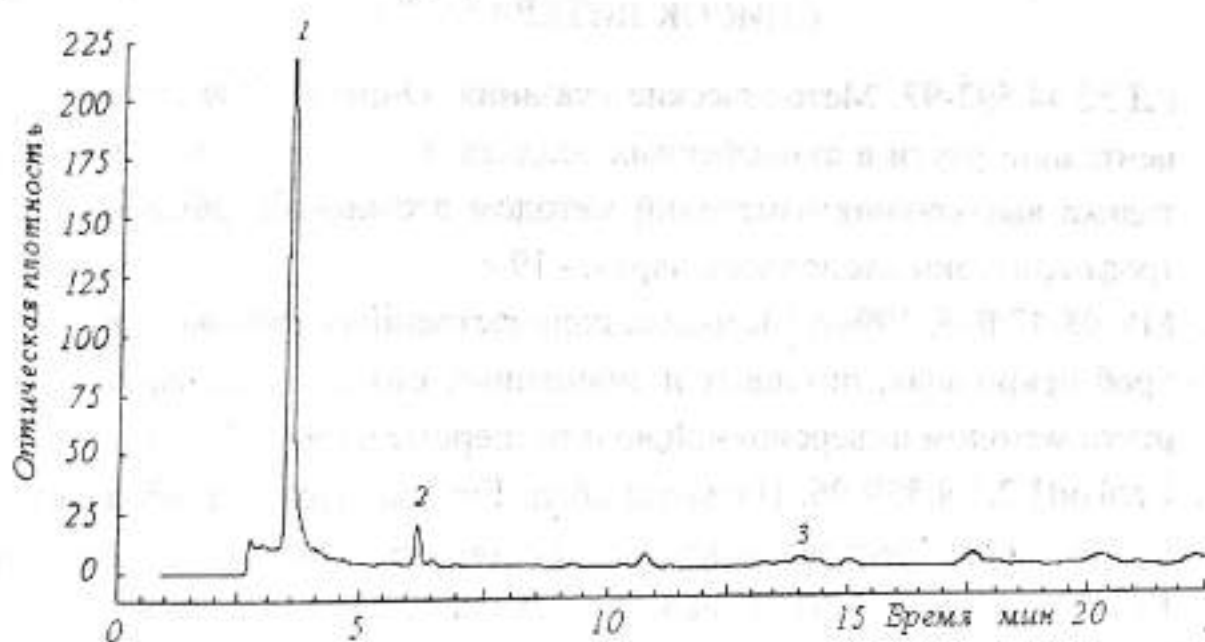


Рис. 2. Хроматограмма воды оз. Балхаш. Условные обозначения см. на рис. 1.

В работе были использованы стандартные образцы растворов ртути 9К-3 с концентрациями  $0,1 \text{ г/дм}^3$  и  $1 \text{ мг/дм}^3$ . Было проведено более 200 анализов стандартных образцов растворов ртути. Воспроизводимость результатов при концентрациях  $0,0004 \text{ мкг/дм}^3$  очень высока, абсолютная погрешность  $0,00001 \text{ мкг/дм}^3$ , относительная погрешность  $0,05 \%$ , средняя квадратичная погрешность  $0,0066$ , относительное стандартное отклонение  $0,165 \%$ . При концентрациях  $0,0016 \text{ мкг/дм}^3$  абсолютная погрешность  $0,000001 \text{ мкг/дм}^3$ , относительная погрешность  $0,062 \%$ , средняя квадратичная погрешность  $0,0011$ , относительное стандартное отклонение

0,75 %. Для анализа достаточно 100 см<sup>3</sup> пробы природных вод, где, как правило концентрации ртути очень низкие.

Метод пригоден для анализа проб атмосферных осадков, питьевой воды, природных и сточных вод. При анализе почв и проб воздуха требуется дополнительная подготовка проб, которая в конечном итоге должна приводить к получению кислотного экстракта образцов. Он необходим при мониторинге объектов окружающей среды на урбанизированных территориях в связи с постоянным наличием источников загрязнения ртутью. Метод дает возможность быстрого и достоверного определения изменения концентраций ртути в объектах окружающей среды.

Предложенный метод даст возможность контролировать содержание такого особо токсичного вещества в объектах окружающей среды не только городов, но и сельскохозяйственных регионов, поскольку при полевых работах применяются ртуть содержащие пестициды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РД 52.44.592-97. Методические указания. Определение массовой концентрации ртути в атмосферных осадках и поверхностных водах. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии «холодного пара». - 19 с.
2. МУ 08-47/036. 1994г. Методика количественного химического анализа проб природных, питьевых и очищенных сточных вод на содержание ртути методом инверсионной вольтамперометрии. С. 7 - 19.
3. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М., Госкомсанэпиднадзор России. 1996. - 26 с.
4. Ризве Сониясси, Пат Сандра, Клаус Шлетт. Анализ воды: Органические примеси. Практическое руководство. Hewlett-Packard Company, 1994. - С. 166 - 183.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. - Л. - Гидрометиздат. - 1977. - С. 171 - 175.
6. Chemical pollution: A global overview. Earthwatch, Geneva, UNEP 1992. P. 7 - 11.

Республиканское государственное предприятие «Казгидромет»  
Центр мониторинга загрязнения природной среды

# ҚОРШАҒАН ОРТА ОБЪЕКТЛЕРІНДЕГІ СЫНАП ЖӘНЕ БАСҚА ДА МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНЫҢ АСА ТӨМЕН КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРЫН АНЫҚТАУ

Биол. ғылымд. канд. Г.Д.Садықова

*Жер үсті суларының, атмосфералық жауын-шашындардың, ауыз судың талдауына қолайлы сынаптың аса төмен концентрацияларын анықтау әдісі суреттелген.*