

Министерство образования и науки Украины
Севастопольский национальный технический университет

УДК 504.064



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе «Постановка задачи
физико-химического анализа в экологии на
примере обнаружения ртути» по дисциплине
«Физико-химический анализ в экологии»
для студентов специальности 7.070801
«Экология и охрана окружающей среды»
очной и заочной форм обучения

Севастополь
2005

Методические указания к лабораторной работе «Постановка задачи физико-химического анализа в экологии на примере обнаружения ртути» по дисциплине «Физико-химический анализ в экологии» /Сост. Е.А.Сигора. – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2005. -24с.

Цель методических указаний: оказание помощи студентам очной и заочной форм обучения в выполнении лабораторной работы по дисциплине «Физико-химический анализ в экологии» - постановка задачи исследования, планирование физико-химического анализа в экологии, выбор метода и методики в соответствии с задачей исследования на примере обнаружения ртути. Приведены основные теоретические сведения, даны задания, указан порядок выполнения лабораторной работы и требования к отчету.

Методические указания предназначены для студентов очной и заочной форм, обучающихся по специальности 7.070801 «Экология и охрана окружающей среды» по дисциплине «Физико-химический анализ в экологии».

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Прикладная экология и охрана труда» Севастопольского национального технического университета (протокол №5 от 28 декабря 2004 г.)

Допущено учебно-методическим центром СевНТУ в качестве методических указаний.

Рецензент: Борисова Е.А., доцент кафедры ПЭОТ



СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Теоретический раздел	4
1.1. Постановка задачи	4
1.2. Планирование анализа	5
1.3. Методы определения загрязняющих веществ	6
1.4. Пробоотбор и пробоподготовка в анализе объектов окружающей среды	7
1.5. Измерения и интерпретация результатов	9
1.6. Стоимость и другие требования к методам анализа.....	12
2. Методы обнаружения ртути и ее соединений в объектах окружающей среды	14
2.1. Общие положения	14
2.2. Методы количественного определения ртути	18
3. Порядок выполнения лабораторной работы	21
4. Содержание отчета о выполнении лабораторной работы	21
5. Контрольные вопросы	22
6. Задачи по исследованию содержания ртути и ее соединений в объектах окружающей среды	22
Библиографический список	23

Цель работы: научиться ставить задачу исследования, планировать физико-химический анализ в экологии, выбирать метод и методику в соответствии с задачей исследования на примере обнаружения ртути и ее соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ конкретного объекта – задача сложная, требующая знаний преимуществ и ограничений разных доступных методов анализа. Трудность анализа реальных объектов обусловлена, прежде всего, сложностью и разнообразием их природы и состава. Существует несколько классификаций объектов анализа: по агрегатному состоянию; по химической природе (неорганические, органические, биологические); по происхождению объекта, по степени распространенности; важности объекта.

Прежде чем рассматривать факторы, которые необходимо учитывать при выборе того или иного метода анализа, рассмотрим понятия метод и методика. *Метод* – это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу; *методика* – подробное описание всех условий и операций проведения анализа конкретного объекта.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Постановка задачи

Эта, несущественная на первый взгляд, стадия на самом деле очень важна. Предположим, нужно определить количество ртути в водоеме. А что именно подразумевается под словом «ртуть»? Это может быть вся ртуть, независимо от конкретной химической формы, или все органические соединения ртути (например, диметилртуть), или все ее неорганические соединения, или вся ртуть в определенной степени окисления, или идентификация всех ртутьсодержащих соединений и определение их количества. Аналогичным образом обстоит дело и с «водоемом». Следует ли ограничить определение растворенной ртутью или рассмотреть взвешенные в воде твердые частички, или на дне водоема, обитающих в воде животных и растения? Нужно учесть и продолжительность анализа: достаточно ли единичное определение, или потребуется рассчитать среднюю величину из результатов нескольких измерений, сделанных в течение одного дня, а может быть, и целого



года. Ответы на эти вопросы определяют характер всего анализа.

1.2. Планирование анализа

Выбирая метод и схему анализа, необходимо определить:

- 1) полный или частичный анализ проводится;
- 2) какие компоненты определяются (главные или следы);
- 3) деструктивный анализ или нет (зависит от пробоподготовки);
- 4) каково число проб (разовые или серийные определения);
- 5) какова требуемая точность;
- 6) предполагаемые затраты времени;
- 7) ожидаемую стоимость анализа.

Кроме того, необходимо знать физические и химические свойства пробы; оценить, присутствуют ли мешающие компоненты.

Так, если содержание определяемых компонентов составляет несколько сотых процента, то, как правило, можно исключить из рассмотрения гравиметрические и титриметрические методы и сосредоточить внимание на более чувствительных методах.

При низком содержании определяемого компонента необходимо предотвратить его потери, связанные с осаждением и улетучиванием; свести к минимуму загрязнения из реагентов. Количество образца, получаемое на анализ, в одних случаях может быть не лимитировано, а в других (определение вкраплений в минералах, анализ крови, биомасс и т.д.) очень мало (миллиграммы или даже доли миллиграмма).

Требуемая точность должна находиться в разумном соотношении с общей постановкой задачи. Бессмысленно добиваться получения данных с точностью, превышающей необходимую для их дальнейшего использования. Соотношение между затраченным временем и достигнутой точностью анализа не всегда линейно, для снижения погрешности определения от 2 до 0,2% может оказаться необходимым 20-кратное увеличение времени. Продолжительность и стоимость анализа определяют его эффективность и рентабельность. В экологических исследованиях, как правило, предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами должен быть не ниже 0,5 ПДК (предельно допустимая концентрация).

Планирование анализа начинают с изучения литературы, посвященной общим вопросам аналитической химии и анализу объектов данного вида. Затем следует обратиться к справочникам по определению данных элементов и периодической литературе. На основании систематизированных литературных данных с учетом конкретных целей анализа и условий намечают пути решения задачи.

1.3. Методы определения загрязняющих веществ

Для решения задачи определения загрязняющих веществ используют инструментальные методы современной аналитической химии [1], основанные на измерении различных физических свойств определяемых веществ или продуктов их химических превращений (аналитических реакций) с помощью физических и физико-химических приборов. Результат измерения, несущий химико-аналитическую информацию, часто называют *аналитическим сигналом*.

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании взаимодействия атомов или молекул определяемых веществ с электромагнитным излучением широкого диапазона энергий. Это могут быть (в порядке уменьшения энергии) гамма-кванты, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое и видимое, инфракрасное, микроволновое и радиоволновое излучение. Сигналом может быть испускание или поглощение излучения. Важнейшими для экологического мониторинга, по-видимому, являются нейтронно-активационный, рентгеноспектральный, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрический и флуориметрический методы, инфракрасная спектрометрия [2-4].

Ценную информацию в анализе вод предоставляют *электрохимические* методы анализа: потенциометрия, полярографические и кулонометрические методы.

Мощное средство контроля загрязнения различных объектов окружающей среды - *хроматографические* методы, позволяющие анализировать сложные смеси компонентов. Наибольшее значение приобрели тонкослойная, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная и ионная хроматография [5]. Будучи несложной по технике выполнения, тонкослойная хроматография хороша при определении пестицидов и других органических соединений-загрязнителей. Газожидкостная хроматография эффективна при анализе многокомпонентных смесей летучих органических веществ. Применение различных детекторов, например малоизбирательного детектора по теплопроводности - катарометра и избирательных - пламенно-ионизационного, электронного захвата, атомно-эмиссионного, позволяет достигать высокой чувствительности при определении высокотоксичных соединений. Высокоэффективную жидкостную хроматографию применяют при анализе смесей многих загрязняющих веществ, прежде всего нелетучих. Используя высокочувствительные детекторы: спектрофотометрические, флуориметрические, электрохимические, можно определять очень малые количества



веществ. При анализе смесей сложного состава особенно эффективно сочетание хроматографии с инфракрасной спектроскопией и особенно с масс-спектрометрией. В последнем случае роль детектора играет подключенный к хроматографу масс-спектрометр. Обычно приборы такого типа оснащены мощным компьютером. Так определяют пестициды, полихлорированные бифенилы, диоксины, нитрозоамины и другие токсичные вещества. Ионная хроматография удобна при анализе катионного и анионного составов вод.

1.4. Пробоотбор и пробоподготовка в анализе объектов окружающей среды

Отбор пробы - исходная стадия анализа, которая существенно влияет на результат определения. Ошибки, допущенные в процессе пробоотбора, не в состоянии исправить самый квалифицированный аналитик.

Специфика объектов окружающей среды как объектов химического анализа заключается в их изменяющемся составе, многокомпонентности и многофазности. Известным примером может быть ключевая роль оксидов азота в образовании фотохимического смога, усиливающегося под влиянием озона и углеводов [5]. Множество протекающих в природной среде химических, биохимических и биогеохимических процессов предопределяет чрезвычайную сложность химико-аналитических исследований. Это необходимо учитывать при анализе жидких сред: растворов (они могут быть истинными, коллоидными, насыщенными), суспензий, эмульсий, летучих и нелетучих твердых веществ, газов; при определении различных неорганических и органических веществ, исследовании живого вещества. Принципиально важны пробоотбор, сохранение и консервация проб и пробоподготовка, необходимая для перевода всех компонентов пробы в форму, удобную для проведения анализа. Для этого используют все способы, применяемые в химическом анализе: измельчение твердых образцов, растворение, обработку различными химическими реактивами, нагревание, один из наиболее современных приемов - микроволновое и ультразвуковое облучение - все для полного извлечения определяемых компонентов. Например, при учете всех форм нахождения металлов в водах можно определить растворимые металлы (в фильтрате пробы, подкисленном азотной кислотой), суспендированные металлы (после кислотного озоления - "мокрого сжигания" кислотами-окислителями осадка на фильтре), общие металлы (после мокрого сжигания всей пробы), экстрагирующиеся металлы (анализ фильтрата после обработ-

ки пробы смесью азотной и соляной кислот). Необходимо учитывать также способность ионов тяжелых металлов к гидролизу и гидролитической полимеризации и лигандный состав природных вод - наличие гуминовых кислот и, следовательно, формы существования в них металлов.

Сложность почв как объекта анализа определяется их гетерогенным и многофазным характером. Минеральная основа, органические и биологические компоненты: гумусовые вещества, почвенные раствор и воздух - вот объекты анализа в этом случае. К ним следует прибавить еще и оказывающие наиболее сильный загрязняющий эффект минеральные удобрения, пестициды и продукты их превращений.

Пробоотбор в анализе биологических объектов должен отвечать следующим требованиям:

- программа отбора должна соответствовать постановке задачи анализа и предусматривать выборочный или обобщенный подход;
- объем пробы должен быть представительным (проба должна отражать состав всего анализируемого образца, а не его части);
- процедура отбора пробы (и ее хранение) должна исключать возможность загрязнения ее определяемыми микроэлементами, либо их потери.

Обычно элементы присутствуют в анализируемых образцах биологических объектов в малых концентрациях, они неоднородно распределены в пробе, к тому же проба может содержать вещества, мешающие определению. Нередко физическое состояние пробы не позволяет провести прямое определение микроэлементов. В связи с этим перед анализом необходима стадия подготовки.

Подготовка пробы в микроэлементном анализе наиболее длительная, многооперационная стадия. Наибольшая доля затрат приходится на две группы операций - перевод пробы разложением, растворением в форму, удобную для анализа, и концентрирование отдельных компонентов. При определении следов веществ чувствительности применяемых инструментальных аналитических методов иногда бывает недостаточно. В этом случае применяют различные способы аналитического концентрирования: экстракцию органическими растворителями, не смешивающимися с водой, сорбционное концентрирование, дистилляцию, соосаждение, использование криогенных ловушек. Например, органические загрязнители, как правило, присутствуют в питьевой воде в очень малых количествах порядка ppb (part per billion - часть на миллиард, 0,000 001 мг/л). Для выполнения определений их необходимо сконцентрировать. Летучие органические вещества извлекают из вод потоком инертного газа и улавливают твердыми адсорбен-



тами. Далее нагреванием осуществляют их термическую десорбцию и переносят сконцентрированные компоненты из ловушки в газовый хроматограф. Нелетучие органические вещества экстрагируют органическими растворителями. Экстракты анализируют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. Экстракцию веществами, находящимися в сверхкритическом состоянии (например, диоксидом углерода), упрощающую приготовление концентрата, используют при извлечении полициклических ароматических и гетероциклических углеводородов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, диоксинов из твердых образцов, например почв.

Если количественные измерения проводят в растворе, образец растворяют в подходящем растворителе; при этом концентрацию образца подбирают так, чтобы она находилась в пределах применимости метода. Иногда приходится выделять определяемое вещество из смеси, поскольку многие методы анализа неспецифичны и даже неселективны. *Специфичным* называют метод, при помощи которого определяется только конкретное вещество, а *селективным* – предпочтительный для данного вещества метод, пользуясь которым можно определять и другие вещества. Специфичных методов очень мало, селективных – значительно больше. Например, высокоселективны масс-спектрометрия и иммунологический анализ.

1.5. Измерения и интерпретация результатов

Чтобы определить количество анализируемого вещества или его состав, измеряют какую-либо его физическую величину (аналитический сигнал): количество вещества, израсходованного или образовавшегося в результате химической реакции; скорость реакции; интенсивность поглощения, испускания или рассеяния света; ток, возникающий в ходе окислительно-восстановительных процессов; количество выделившегося или поглощенного тепла и т.д. Зная связь между результатами измерений и теми величинами, которые интересуют исследователя, а также, сравнив эти результаты с соответствующими стандартами, устанавливают количество определяемого вещества или его состав.

Рабочие кривые. Рабочая кривая – это графическая зависимость, связывающая концентрацию определяемого вещества с тем параметром, который измеряется в ходе анализа (оптической плотностью, интенсивностью флуоресценции, электродным потенциалом, скоростью реакции и т.д.). Масштаб координатных осей – линейный или логарифмический – выбирается в зависимости от конкретного эксперимента. Логарифмические оси используют, в частности, при изме-

нении концентрации в широких пределах. Если нужны более точные результаты, предпочтительны линейные оси и узкие интервалы концентрации. Для построения рабочей кривой сначала готовят стандартные образцы известной концентрации. Затем для каждого из них измеряют тот или иной параметр и откладывают его значение в виде точки против соответствующей концентрации. По точкам проводят плавную кривую, на которую точки ложатся наилучшим образом. Для этого используют какую-либо подходящую математическую функцию или эмпирическую зависимость. Затем измеряют тот же параметр для исследуемого образца и по рабочей кривой определяют его концентрацию. У каждого метода есть свои рабочий диапазон, чувствительность, фон, порог обнаружения.

Рабочий диапазон – это диапазон концентраций, в пределах которого применима данная методика. Линейный участок кривой отвечает области концентраций, в которой результаты наиболее надежны. При близких к предельным высоким или низким концентрациям рабочие кривые обычно становятся нелинейными. Это обусловлено ограниченными возможностями используемых методов анализа и оборудования. Если концентрация определяемого вещества попадает в нелинейную область высоких значений, то образец следует разбавить и анализ повторить.

Чувствительность – метода или методики определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом, по данной методике. В таблице 1 приведена относительная характеристика чувствительности некоторых методов.

Таблица 1- Чувствительность инструментальных методов анализа

Метод	Предел обнаружения, г
Фотометрия	$1 \cdot 10^{-6}$
Полярография	$1 \cdot 10^{-8}$
Атомно-абсорбционный спектральный анализ	$1 \cdot 10^{-10}$
Эмиссионный спектральный анализ	$1 \cdot 10^{-10}$
Кулонометрия	$1 \cdot 10^{-10}$
Флуориметрия	$1 \cdot 10^{-10}$
Газовая хроматография	$1 \cdot 10^{-11}$
Масс-спектрометрия	$1 \cdot 10^{-12}$
Радиоизотопный анализ	$1 \cdot 10^{-15}$

Сопоставляя чувствительность различных методов и оценивая примерное содержание компонента в образце, химик выбирает тот или иной метод анализа. Например, для определения содержания натрия в



силикатных породах используют гравиметрический метод, позволяющий определять миллиграммовые и более высокие количества натрия; для определения микрограммовых количеств того же элемента в растениях и биологических образцах животного происхождения — метод пламенной фотометрии; для определения натрия в воде особой чистоты (нано- и пикограммовые количества) — метод лазерной спектроскопии.

Фон. Результат измерения часто включает составляющую, не связанную с определяемым веществом, — ее называют фоном. Наличие фона может быть связано с особенностями оборудования или влиянием матрицы, в которую включен образец (см. ниже). Чтобы оценить величину фона, проводят контрольный опыт. Для этого готовят контрольный образец, в котором нет определяемого вещества, а есть только все посторонние примеси, имеющиеся в матрице, а также реагенты, добавляемые в процессе анализа. Контрольный образец подвергают той же аналитической процедуре, что и определяемое вещество. Значение измеряемого параметра для этого контрольного образца считают равным фону.

Порог обнаружения — это наименьшая концентрация определяемого вещества, при которой сигнал заметно отличается от фона. Величина порога обнаружения зависит от чувствительности и точности метода: чем они выше, тем ниже минимальные определяемые концентрации. Химики-аналитики систематически разрабатывают способы измерения все более низких концентраций. Сегодня для многих методов анализа порог обнаружения составляет 10^{-6} – 10^{-9} М, а некоторые недавно разработанные методы позволяют измерять пиколярные концентрации (ниже 10^{-12} М), обнаруживать вещества в абсолютных количествах менее 10^{-18} молей (приблизительно несколько сотен тысяч молекул) и даже наблюдать отдельные атомы.

Матрица. Термин «матрица» относится к окружению определяемого вещества. Это все вещества, присутствующие в образце, в т.ч. и определяемые, отличные от данного. Так, хлор определяют в плазме крови, консервированной моркови, питьевой или морской воде. Эти образцы различаются по своим химическим и физическим свойствам, а, следовательно, их матрицы тоже различны. Простейшая матрица — питьевая вода: она содержит относительно немного веществ, концентрация которых к тому же невелика. Консервированная морковь — сложная матрица, главным образом потому, что в ней содержатся разные органические соединения.

Стандарты и определяемые при анализе вещества по возможности должны находиться в одинаковых или сравнимых матрицах, одна-

ко получить калиброванные матрицы удастся очень редко. Чтобы решить эту проблему, используют синтетические матрицы, метод внутреннего стандарта и т.д.

Основные источники систематических погрешностей

В процессе подготовки образца к анализу, начиная с отбора проб, возможны не только потери, но и привнесение с загрязнителями извне определяемых микроэлементов. В результате возникают заниженные или завышенные результаты анализов. Величина ошибок уменьшается в ряду: пробоотбор > подготовка пробы к анализу > определение. В связи с этим важнейшим элементом работы с анализируемым образцом является тщательный контроль за любым воздействием на него температуры, давления, растворителей, окислителей, восстановителей и т.д.

Важно не только знание предистории пробы, условий ее отбора, консервации и хранения, но и соблюдение чистоты используемых реактивов, посуды, стерильности лабораторного помещения.

Таким образом, необходимо знать основные источники систематических погрешностей и промахов, чтобы постоянно их учитывать. К ним относятся:

- пробоотбор;
- транспортировка;
- хранение;
- уровень знания природы следа и матрицы;
- реактивы и растворы;
- лабораторное помещение, включая воздух;
- неадекватность образцов сравнения и пробы;
- прибор и аналитик;
- влияние иных, не установленных факторов.

1.6. Стоимость и другие требования к методам анализа

При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет *стоимость химического анализа*, куда входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика и иногда самой анализируемой пробы.

Методы различны по стоимости аппаратного оформления. Наиболее дешевые — титриметрические, гравиметрические, потенциометрические методы. Аппаратура большей стоимости используется, например, в вольтамперометрии, спектрофотометрии, люминесценции, атомной абсорбции. Наиболее высокая стоимость аппаратуры, ис-



пользуемой в нейтронно-активационном методе анализа, масс-спектрометрии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Оценивая стоимость анализа, учитывают также стоимость и доступность реактивов; время, затрачиваемое на обнаружение или определение одного компонента; массу анализируемой пробы, особенно в тех случаях, когда дорогостоящим является сам материал анализируемого объекта (сплавы и слитки платиновых металлов, золота и т. п.). При прочих равных условиях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее дешевые метод и методику проведения анализа.

Автоматизация анализа. При проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа, которая позволяет облегчить труд аналитика, заменив многие ручные, трудоемкие операции автоматическими, снизить погрешности отдельных операций, увеличить скорость проведения анализа, снизить его стоимость, проводить анализ на расстоянии и т. д.

В современных методах анализа тенденция к автоматизации возрастает. Хотя автоматизация анализа часто требует больших затрат, ее применение обусловлено процессом автоматизации производства в целом, всевозрастающими требованиями к контролю качества продукции и мониторингу окружающей среды.

Помимо приведенных выше факторов, которые принимают во внимание при выборе метода и методики, задачи анализа могут предъявлять к методу и другие специфические требования. Например, проведение анализа *без разрушения образца* (недеструктивный анализ) необходимо при анализе произведений искусства, археологических объектов, предметов судебной экспертизы и т. п. В этом случае анализ часто проводят с применением рентгенофлуоресцентного и ядерно-физических методов.

Одна из важных задач мониторинга окружающей среды — проведение физико-химического анализа *на расстоянии* (дистанционный анализ). Такая проблема возникает при анализе космических объектов, исследовании дна Мирового океана, при анализе радиоактивных или других вредных для здоровья человека веществ. Проблему анализа на расстоянии часто решают с применением ядерно-физических, масс-спектрометрических и других методов.

Когда результаты уже получены, может возникнуть ряд вопросов: решена ли поставленная задача? как проводить дальнейшие исследования? Не исключено, что для получения более точных результатов нужно усовершенствовать методику анализа.

2. МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ РТУТИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

2.1 Общие положения

Кларк ртути в земной коре низок: $4,5 \times 10^{-6}\%$. Ртуть в природе встречается как в форме металла, так и в форме киновари (сульфида ртути). В биосфере он не концентрируется, и организмы не приспособились к повышенным концентрациям этого металла в среде. Неорганические соединения ртути применяются в настоящее время гораздо меньше, чем органические производные. Именно они являются токсикологически опасными, так как входят в земные и водные пищевые цепи. Хроническое отравление ртутью получило название *меркуриализма*. Начиная с 1953 года, это явление было зарегистрировано в ряде стран и получило громкий общественный резонанс, так как были даже летальные исходы. Трагические события отравления рыбой, пойманной в Токийском заливе, куда спускались отходы промышленного производства пластмасс, наблюдались в Японии (болезнь Минамата). В Ираке, Гватемале, Гане, Пакистане были отмечены отравления зерновыми продуктами, в которые ртуть попадала из фунгицидов, содержащих метилртуть. Ртуть легко испаряется при комнатной температуре, с повышением температуры интенсивность испарения увеличивается. Ртуть способна накапливаться в организме человека.

В организмах животных и человека этот металл идентифицируются как метилртуть - наиболее токсичное из органических соединений ртути. В природе имеет место процесс перехода неорганической двухвалентной ртути в ее органические производные типа $R - Hg - x$, где R - органический радикал, x - органическое или неорганическое вещество, содержащее диссоциированный атом. Этот переход получил название «биологическая метилизация».

Процесс биологической трансформации неорганической ртути в метиловую ртуть происходит в природе в анаэробных условиях в гуще органического вещества донных осадков морских и пресных водоемов:

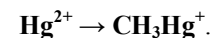


Схема биологической метилизации ртути в водной среде включает превращение ртути промышленных стоков в донных осадках, поглощение с водой и планктоном рыбами, разложение под влиянием ультрафиолетовых лучей и переход в атмосферу. На рисунке 1 отражена биологическая метилизация ртути в воде. Образующая диметилртуть



слабо растворима в воде и испаряется в атмосферу. Атмосферная циркуляция ртути носит двоякий характер. С одной стороны, воздушные массы и осадки переносят неорганическую ртуть от промышленных источников, с другой стороны, - диметилртуть, образуемую в органическом веществе водоемов и испаряемую в атмосферу с последующим образованием монометилртути.

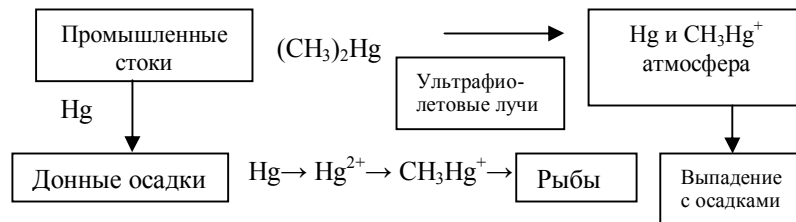


Рисунок 1 – Биологическая метилизация ртути в воде

Таким путем ртуть может выпадать с осадками в районах, весьма отдаленных от места образования. По пищевым цепям ртуть попадает в организм человека. Смотрите рисунки 2 и 3.

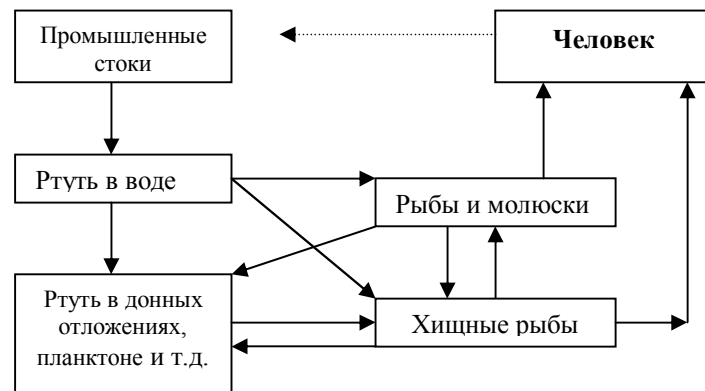


Рисунок 2 – Пищевые цепи ртути, обусловленные промышленными стоками, содержащими ртутные соединения

При ежегодном поступлении ртути в атмосферу из всевозможных природных источников в количестве около 3000 т антропогенная эмиссия с начала 1990-х годов составила 4500 т/год. С территории Ка-

нады она превышала природную эмиссию в 1,5 раза, с территории США - в 3,2, а в Европе - в 110 раз. Высокая летучесть ртути и большая продолжительность жизни ее паров в тропосфере (по разным оценкам от 0,5 до 2 лет) обеспечивают возможность переноса на большие расстояния. Поэтому ртуть с полным основанием причисляется к глобальным экотоксикантам. Ртуть – классический пример естественного компонента окружающей среды, который становится загрязнителем благодаря человеку.

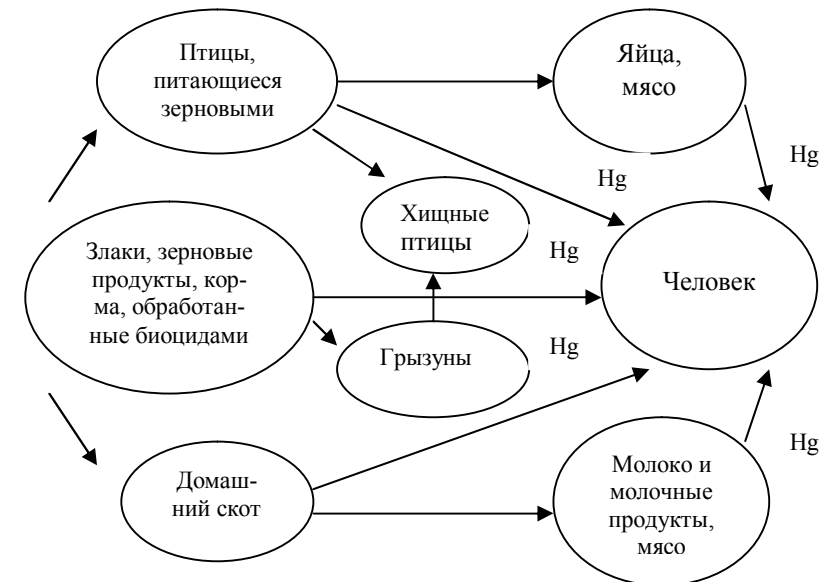


Рисунок 3 – Пищевые цепи, обусловленные применением органических производных ртути в сельском хозяйстве

При отравлениях ртутью наблюдаются поражения слизистых оболочек пищеварительного тракта, почек, печени, мозга, возбуждение, а потом угнетение центральной нервной системы, падение кровяного давления, потеря зрения, слуха, расстройство вестибулярного аппарата.

Время биологического полураспада ртути в организме человека составляет примерно 75 дней, в рыбе и моллюсках - 200 дней, т.е. ранние симптомы отравления отсутствуют, и с течением времени болезнь не проходит.



Сложность проблемы мониторинга загрязнения ртутью состоит в том, что разница между естественным содержанием ртути и токсичным уровнем очень мала. При решении вопроса об опасности загрязнения всегда должна учитываться возможность двух процессов – трансформация ртути и избирательное ее накопление живыми организмами. Ртуть и ее соединения относятся к 1 классу опасности.

В таблицах 2-3 приведены предельно допустимые концентрации ртути и ее соединений в различных средах. В таблице 4 приведены токсичные уровни ртути, вызывающие заболевания человека.

Таблица 2 – Предельно допустимые концентрации (ПДК) ртути и ее соединений в различных средах

	Предельно допустимые концентрации				
	в атмосферном воздухе, мг/м ³ , максимально-разовая/среднесуточная (пары)	в воздухе рабочей зоны, мг/м ³ (пары)	Максимальная	Среднесменная/учебных лабораторий, НИИ	в почве, мг/кг
Ртуть металлическая	0,01/0,0003	0,01	0,005/0017	0,005	2,1
Ртути оксид (в пересчете на ртуть)	0,05/0,0003	-	-	0,005	-
Ртути (II) хлорид (в пересчете на ртуть) (сулема)	0,0003	0,1	-	-	-
Диэтилртуть, Hg(C ₂ H ₅) ₂	-	-	-	0,0001	-
Hg ⁺²	-	-	-	0,0005	-

Таблица 3 – Предельно допустимое содержание ртути в пищевых продуктах, мг/кг

Зерно, мука, продовольственные крупы	0,08
Мясо, птица, мясопродукты	0,03
Рыба и рыбопродукты	0,2-0,7
Молоко и молочные продукты	0,005
Соевые белки	0,03
Продукты детского и диетического питания	0,005
Молочные продукты для детского и диетического питания	0,01

Таблица 4 – Естественное содержание металлической ртути, вызывающей заболевания человека, мг/кг по массе

Металл	В горных породах	В морской воде	В растениях (на сухой вес)	В животных (на сухой вес)
Ртуть	0,08	0,00003	0,02-0,03	0,05-1

2.2. Методы количественного определения ртути

Здесь приведены несколько, наиболее типичных, примеров методов определения ртути. Их существует значительно больше.

Колориметрический метод определения ртути основан на образовании ртутно-медной йодистой соли CuJ·HgJ₂ – вещества красного цвета. Для проведения исследования требуется шаблон для отбора проб, набор реактивов, химическая посуда. Определение концентрации ртути проводится визуально при сравнении со стандартной шкалой. Методика описана в [7].

Фотометрический метод определения ртути основывается на образовании окрашенных соединений катионов Hg (II) с кристаллическим фиолетовым, дальнейшим их экстрагированием и определением оптической плотности раствора. Для проведения исследования требуется набор реактивов, химическая посуда, бидистиллированная вода, центрифуга, фотоэлектроколориметр. Оптимальное содержание катионов ртути в пробе воды 20-50 мкг. Методика описана в [7].

Методом *инверсионной вольтамперометрии* с графитовым электродом определяют содержание ртути в природных водах. При предварительном концентрировании ртути можно определить ее содержание в воде в концентрациях менее 1·10⁻⁹ г/л [9]. Для проведения исследования требуется набор реактивов, химическая посуда, баллон с азотом, полярограф, электролитическая ячейка с графитовым электродом.

Методом *полярографии* можно определить нанограммовые количества ртути, серебра и золота в природных водах. Сущность методики – в экстракционном отделении ртути, серебра и золота от остальных примесей металлов в воде, рекстракции ртути и серебра и раздельном определении золота, серебра и ртути методом инверсионной вольтамперометрии на твердом электроде [9]. Для проведения исследования требуется набор реактивов, химическая посуда, баллон с азотом, полярограф, электролитическая ячейка с графитовым электродом.

Методом *инверсионной хронопотенциометрии* с графитовым электродом определяют концентрацию ртути при достаточно высоком содержании ее в воде. Нижняя граница определения составляет 0,1 г/л, относительная ошибка определения составляет ±10%. Для проведения



исследования требуется набор реактивов, химическая посуда, баллон с азотом, хронопотенциометр, электролитическая ячейка с графитовым электродом [9].

Атомно-абсорбционный метод определения общей растворенной ртути в природных водах основан на способности паров ртути поглощать ультрафиолетовое излучение с длиной волны 253,7 нм, изменение интенсивности которого пропорционально концентрации ртути. Методика описана в [8] и позволяет определять общую растворенную ртуть в морских и распресненных водах и предназначена для проведения мониторинга этих вод. Она позволяет определять ртуть с пределом обнаружения 15 нг/л. Диапазон измеряемых концентраций общей растворенной ртути равен 15-150 нг/л. Анализ не мешают никакие ионы или соединения, обычно присутствующие в морской воде. Для проведения исследования требуется набор реактивов, химическая посуда, прибор для концентрирования ртути, ртутный анализатор МАС-50 фирмы «Перкин-Элмер» (США) или прибор «Юлия-2» (Украина).

Все приборы экоаналитического контроля можно разделить на две группы: приборы общего назначения и специализированные приборы. В первую группу входят приборы, применение которых не жестко связано со спецификой контролируемого объекта или определяемого показателя, т.е. возможно их использование для большого числа методик анализа, охватывающих контроль разнотипных объектов и разнообразных показателей. К таким приборам относится большинство хроматографов, спектрофотометров, спектрографов, спектрофлуориметров, полярографов и масс-спектрометров. До недавнего времени концепция аналитического приборостроения основывалась именно на создании данной группы приборов, которые в равной степени предназначались для аналитического контроля в различных областях.

Вторая группа включает приборы, предназначенные для определения конкретного компонента в конкретном объекте контроля (пример – анализатор SO_2 в промышленных выбросах или анализатор нефтепродуктов в водах).

Рассмотрим характеристики нескольких наиболее распространенных на территории СНГ анализаторов ртути.

Прибор: Юлия-5K, анализатор ртути

Краткое описание:

Для измерения массовой концентрации общей ртути в жидких пробах, для измерения содержания ртути в природных и сточных водах, в питьевой воде, в вытяжках различных объектов (пищевая и парфюмерно-косметическая продукция, почвы, биологические объекты и т.д.). Диапазоны измерения массовой концентрации ртути от 0,10 до

1,00 мкг/дм³. Пределы допускаемой относительной погрешности от ± 10 до $\pm 15\%$. Ориентировочная стоимость около 2 тыс. долларов США. Метод - непламенный атомно-абсорбционный.

Прибор: УКР-1МЦ, анализатор ртути

Краткое описание:

Для определения валового содержания ртути в воздухе, природных и сточных водах, питьевой воде, пищевых продуктах, биосредах, почвах, грунтах, отходах, проведения измерений фоновое загрязнение. Метод - атомная абсорбция холодного пара. Ориентировочная стоимость около 6 тыс. долларов США.

Таблица 5 - Основные метрологические характеристики прибора УКР-1МЦ

Объект	Диапазон измерения	Погрешность
Воздух	0,00001-0,1 мг/м ³	20% отн
Воздух	0,0001- 0,1 мг/м ³	25% отн
Воздух	0,001-1,0 мг/м ³	-
Вода	от 0,00005 мг/дм ³	20% отн
Вода	от 0,00005 мг/дм ³	25% отн
Вода	0,00001-0,0001 мг/дм ³	43% отн
Вода	0,0001-0,01 мг/дм ³	19% отн
Биосреды (моча)	от 0,0005 мг/дм ³	25% отн
Минерализаты	от 0,00005 мг/дм ³	20% отн
Почвы	0,02- 2,0 мг/кг	39% отн
Отходы	0,000002 - 0,001 %	20% отн

Прибор: Универсальный комплекс ртутметрический УКР-1МЦ (переносной комплект)

Краткое описание:

Измерение концентрации ртути в атмосферном воздухе, воздухе закрытых помещений и воздухе рабочей зоны. Поиск скрытых источников паров ртути в помещениях и на местности, химико-аналитическое сопровождение демеркуризационных работ. Диапазон измеряемых концентраций ртути от 0,00001 до 0,05 мг/м³ Погрешность 20% , Масса анализатора 4,6 кг. Ориентировочная стоимость около 3,5 тыс. долларов США.

Прибор: РА-915+ , анализатор ртути

Краткое описание:

Для измерений массовой концентрации паров ртути в атмосферном воздухе, воздухе жилых и производственных помещений в полевых и лабораторных условиях; используются для непрерывного измерения массовой концентрации паров ртути в воздухе с движущегося носителя (автомобиль, вертолет, речное или морское судно); при ре-



шении экологических задач, поиске рудных и газонефтяных месторождений, контроле технологических процессов, в производственной санитарии и научных исследованиях. Диапазон измерения массовой концентрации паров ртути в воздухе от 20 до 20000 нг/м³. Погрешность $\pm 20\%$. Ориентировочная стоимость около 9 тыс. долларов США.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

- 3.1. Ознакомиться с теоретическим разделом работы – постановкой задачи, схемой планирования анализа, методами определения загрязняющих веществ, пробоотбором и пробоподготовкой, измерением и интерпретацией результатов.
- 3.2. Ознакомиться с воздействием загрязнений ртутью и ее соединениями на окружающую среду, с предельно допустимыми концентрациями в различных средах.
- 3.3. Ознакомиться с методами количественного обнаружения ртути и ее соединений в объектах окружающей среды, описанных в данных методических указаниях.
- 3.4. Провести литературный поиск других методов обнаружения ртути и ее соединений.
- 3.5. Рассмотреть задачи по исследованию содержания ртути из раздела 6 и, в зависимости от цели исследования, расписать схему планирования анализа, подобрать метод определения.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА О ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

- 4.1. В лабораторном журнале должно быть написано: название работы, цель, теоретическая схема планирования анализа.
- 4.2. Написано условие каждой из задач исследования (раздел 6), схема планирования выполнения данного исследования и, выбранный в соответствии со схемой, метод или несколько методов исследования.
- 4.3. Методы выбираются как из приведенных в данных методических указаниях, так и из найденных в литературном поиске. В последнем случае обязательно приводится ссылка на источник.
- 4.4. При защите лабораторной работы устно обосновывается причина выбора того или иного метода.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 5.1. Чем руководствуются, выбирая метод и схему анализа?
- 5.2. Как пробоотбор и пробоподготовка влияют на результат исследования?
- 5.3. Каким требованиям должен отвечать пробоотбор в анализе биологических объектов?
- 5.4. Что такое рабочая кривая, диапазон, чувствительность, фон, порог обнаружения, матрица?
- 5.5. Какие основные источники систематических погрешностей вы знаете?
- 5.6. На чем вы основывались, выбирая данный метод обнаружения ртути в каждой из задач исследования?
- 5.7. Какие методы исследования ртути, кроме описанных в данных методических указаниях вы знаете?

6. ЗАДАЧИ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Задача 1.

Определить содержание ртути в смывах со стен и рабочем оборудовании в гальваническом цехе. Контроль содержания сорбировавшейся на стенах цеха и оборудовании ртути проводить раз в месяц с целью предотвращения отравления парами ртути в воздухе рабочей зоны.

Задача 2. Определить содержание катионов ртути в сточных водах предприятия. Контроль содержания катионов ртути проводить раз в неделю.

Задача 3. Проводить мониторинг содержания общей растворенной ртути в бухтах города.

Задача 4. Определить в воде озера, расположенном недалеко от завода, содержание ртути, серебра и золота.

Задача 5. Определить содержание ртути в сливных водах ртутного производства. Контроль содержания ртути проводить при каждом сбросе сточных вод.

Задача 6. Проведение научных исследований и подготовка диссертации на тему: «Природные аномалии ртути в водах Украины и их экологическое значение».

Задача 7. Организация собирается заниматься газортутным мониторингом производственных объектов окружающей среды.

Задача 8. В санитарно-гигиенической лаборатории проводятся ис-



следования готовой продукции всех пищеперерабатывающих предприятий района на содержание тяжелых металлов. Задача на будущее - приобретение дополнительного оборудования для определения содержания ртути в пищевых продуктах и воде. Ваши рекомендации.

Задача 9. Проводить мониторинг содержания паров ртути в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе и воздушной среды помещений жилых и общественных зданий в диапазоне концентраций 0,00001 – 0,05 мг/м³.

Задача 10. Организация собирается заниматься демеркуризацией помещений, территорий и утилизацией ртутьсодержащих отходов производства. Какое оборудование ей следует приобрести?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии/Под ред. Ю.А.Золотова. В 2-х т.– М., Высш.шк.- 2002.
2. Золотов Ю.А. Окружающая среда - вызов аналитической химии /Ю.А.Золотов// Вестн. РАН.-1997.-Т.67.-№ 11.-С. 1040-1041.
3. Богдановский Г.А. Химическая экология/Г.А.Богдановский.- М.: Изд-во МГУ,1994.-237 с.
4. Кузнецов В.В. Химические основы экологического мониторинга/ В.В.Кузнецов//Соровский образовательный журнал.-1999.-№3.- С.6-12.
5. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию/ Ю.И.Скурлатов, Г.Г.Дука, А.Мизити. - М.: Высш. шк., 1994. -398 с.
6. Безуглова О.С. Биогеохимия /О.С.Безуглова, Д.С.Орлов. – Ростов н/Д: «Феникс», 2000. – 320 с.
7. Білявський Г.О.Основи екології: теорія та практикум/ Г.О.Білявський, Л.І.Бутченко.– К.:Лібра, 2004. – 368 с.
8. Рябинин А.И. Инструментальные методы анализа в экологии/ А.И.Рябинин, С.А.Шибеева.– Севастополь:СИЯЭиП, 2002.-168 с.
9. Захаров М.С. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод/М.С.Захаров, Н.Ф.Захарчук.–Новосибирск: Наука, 1985. – 221 с.

