

УДК 543.25.257.1

**О.И.Юрченко, Н.П.Титова, Т.В.Черножук, М.А.Добряня, В.И.Ларин**

**АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ГРУНТАХ И ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИМЕДОНАТА РТУТИ (I) В КАЧЕСТВЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА**

Показано, что применение димедоната ртути (I) позволяет улучшить метрологические характеристики методик анализа. Определено общее содержание ртути в природных водах и почвах атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами. Проведено сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами. Установлено, что расхождение средних значений незначимо и оправдано случайным разбросом.

*ВВЕДЕНИЕ.* К настоящему времени накопилось достаточно много данных о вредном воздействии тяжелых металлов на человека, животных, растений. Прежде всего к этой группе относятся ртуть, кадмий, хром, свинец и другие элементы. Источники эмиссии тяжелых металлов и пути их проникновения в окружающую среду отличаются разнообразием, но в основном имеют техногенное происхождение, являясь следствием урбанизации и индустриализации. Развитие промышленности, сельского хозяйства, энергетики и транспорта, интенсивная добыча полезных ископаемых — все это привело к поступлению в воздух, воду, почву, растительный и животный мир сотен высокотоксичных химических веществ, в том числе и “металлических” загрязнителей.

Определение ртути в природных объектах и искусственных материалах основывается на использовании разных методов, в основе которых лежат физические и химические методы анализа: атомная абсорбция и флуоресценция, химические, спектральные, гравиметрические, электрохимические, рентгеновские, масс-спектрометрические и др. [1]. Нахождению следов кадмия, свинца, ртути в природных водах придают большое значение, особенно в связи с проблемой техногенного загрязнения [2]. Растворенные и взвешенные формы элементов часто определяют атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами с электротермической атомизацией непосредственно в твердых образцах взвесей, концентратах или суспензиях, что значительно упрощает пробоподготовку [3]. Для решения задач в геологии одним из эффектив-

ных является рентгенофлуоресцентный метод анализа, который успешно применяется для определения количественного содержания большого числа элементов в различных типах горных пород, почв, отложений и растительных материалов. Успешному применению рентгенофлуоресцентного метода анализа в аналитике способствует хорошо разработанная теория, а также наличие автоматизированных систем на основе многоканальных и сканирующих спектрометров, оснащенных вычислительными комплексами [4]. Актуальными являются вопросы дальнейшего повышения качества аналитических исследований, а также вопросы объективной метрологической оценки применяемых и вновь разрабатываемых методик анализа. В значительной мере эти задачи можно решить с помощью стандартных образцов состава, которые позволяют определять метрологические характеристики различных методов количественного анализа, градуировать и поверять измерительные приборы, контролировать качество выполненных анализов, а также обеспечивать необходимую правильность измерений [5, 6].

Цель работы — определение содержания ртути в водах и почвах атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами с применением димедоната ртути (I) в качестве стандартного образца состава.

*ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* К пробе воды в кварцевый стакан добавляют раствор  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ , стакан выдерживают 30 мин при температуре  $60^\circ\text{C}$ , охлаждают, раствор количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной во-

дой. Аликвоту полученного раствора подвергают анализу. Градуировочные растворы готовят двумя способами: разбавлением неорганических образцов ГСОМ-1, ГСОМ-15 и из насыщенного раствора димедоната ртути (I) в воде. Использовали свежеприготовленные растворы сравнения и проб. Определение ртути проводили методом “холодного пара” на спектрометре Сатурн на ртутной приставке для спектрометра.

Рентгенофлуоресцентное определение ртути в почвах проводили на спектрометре VRA-30 при следующих условиях:  $R\ddot{o}Mo$ ,  $V=35$  кВ,  $I=30$  мА;  $LiF$  200,  $L_{\alpha 1} \cdot 2\theta=35.92$ . Время экспозиции 60 с. Ртуть вносили в виде димедоната ртути (I) и  $HgCl_2$ . В первом случае аналитический сигнал стабилен, а при использовании  $HgCl_2$  он линейно понижается во времени при облучении.

Место и время отбора проб воды определяют в зависимости от цели анализа в наиболее характерных точках системы водоснабжения: перед поступлением воды в распределительную сеть, в наиболее удаленных местах от насосной станции, на возвышенных и тупиковых участках сети, а также в точках, где качество воды вызывает сомнение. Пробы отбирают в емкости из химически стойкого стекла с притертыми пробками или пробками из полимерных материалов, разрешенных для контакта с водой. Объем отбираемой пробы не менее 200 мл. Незаконсервированную пробу необходимо проанализировать не позже чем за 3 ч с момента отбора. Перед отбором проб используемую посуду необходимо не менее трех раз сполоснуть отбираемой для анализа водой. Первичная подготовка проб зависит от целей дальнейшего их использования. В случае определения суммарного содержания ртути исследуют нефилтрованные пробы. Для консервирования проб природных, промышленных, сточных вод и вод, предназначенных для хозяйственно-бытовых нужд, концентрированной  $HNO_3$  устанавливают  $pH \leq 1$  [7].

Для проведения анализа почвы отбирают смешанные образцы на глубине окультуриваемого слоя. Смешанный образец составляет 15—20 индивидуальных почвенных проб, взятых равномерно по всей площади участка. Каждый смешанный образец массой 500 г упаковывают в матерчатый или полиэтиленовый мешок и маркируют. Образцы почвы высушивают на воздухе при комнатной температуре. Сухие образцы

измельчают и растирают в фарфоровой ступке. Растертый и просушенный образец пропускают через сито с диаметром отверстий 2—3 мм. Навеску почвы для анализа берут методом “средней пробы”. Для этого просеянный образец рассыпают тонким слоем (около 0.5 см) на листе бумаги в виде квадрата и делят его шпателем на мелкие квадратики со стороной 2—2.5 см. Из каждого квадратика шпателем отбирают часть образца.

Пробоподготовку образцов воды и почв проводили согласно методике, описанной в работе [5]. Градуировочные растворы готовили на основе димедоната ртути (I). Результаты атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в водохранилищах Харькова приведены в табл. 1. Проверку правильности определения общего содержания ртути в природных водах проведено методом “введено—найдено” (табл. 2).

Пробы почв отобраны в различных местах Харькова — аэропорт, окружная дорога, промышленное предприятие. Подготовку проб проводили согласно работе [6]. Предварительно было оп-

Т а б л и ц а 1

**Результаты атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в природных водах ( $n=9$ ,  $P=0.95$ )**

Проба воды (водохранилище)	Содержание ртути, мкг/л	$S_r$
Основянское	$1.02 \pm 0.05$	0.02
Безлюдовское	$0.42 \pm 0.01$	0.01
Журавлевское	$0.59 \pm 0.02$	0.01

П р и м е ч а н и е. ПДК для всех проб — 5 мкг/л.

Т а б л и ц а 2

**Проверка правильности определения общего содержания ртути в природных водах методом “введено—найдено” ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )**

Проба воды (водохранилище)	Содержание ртути	Введено	Найдено	$S_r$
	мкг/л			
Основянское	1.02	1.00	$2.03 \pm 0.03$	0.02
Безлюдовское	0.42	0.50	$0.98 \pm 0.05$	0.03
Журавлевское	0.59	0.50	$1.10 \pm 0.03$	0.02

Т а б л и ц а 3

Результаты определения содержания массовой доли ртути в модельных смесях почв с  $C_{Hg}=0.100\%$

τ*, мес	Способ пробоподготовки градуировочного образца	
	Hg <sub>2</sub> Dm <sub>2</sub>	HgCl <sub>2</sub>
0	0.099	0.100
1	0.100	0.110
2	0.098	0.120
3	0.100	0.150**
4	0.099	0.170**
5	0.100	0.180**
6	0.098	0.210**

\* τ — Время сохранения градуировочных образцов;  
\*\* результаты содержат систематическую погрешность вследствие распада HgCl<sub>2</sub> на Hg и Cl<sub>2</sub> при длительном облучении.

ределено содержание ртути в модельных смесях с использованием различных градуировочных образцов (табл. 3). Как видно из таблицы, при выполнении массовых анализов градуировочные образцы на основе димедоната ртути (I) (Hg<sub>2</sub>Dm<sub>2</sub>) стабильны на протяжении полугода, тогда как образцы с добавками HgCl<sub>2</sub> можно сохранять не более двух месяцев.

Результаты атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения общего содержания ртути в природных почвах приведены в табл. 4. Правильность атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в при-

Т а б л и ц а 4

Результаты атомно-абсорбционного (А) и рентгенофлуоресцентного (Б) определения общего содержания ртути в природных почвах (n=3, P=0.95)

Проба почвы (место отбора)	А			Б	
	Содержание Hg, мкг/л	S <sub>r</sub>	Содержание Hg, мкг/л	S <sub>r</sub>	
Окружная дорога	0.17 ± 0.01	0.02	0.22 ± 0.02	0.03	
“Коксохим”	0.44 ± 0.01	0.01	0.40 ± 0.03	0.03	
“Аэропорт”	0.34 ± 0.01	0.02	0.36 ± 0.04	0.04	

Примечание. ПДК для всех проб — 2.10 мкг/л.

Т а б л и ц а 5

Проверка правильности атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в природных почвах методом “введено – найдено” (n=5, P=0.95)

Проба почвы (место отбора)	Hg	Введено	Найдено	S <sub>r</sub>
	мкг/л			
Окружная дорога	0.17	0.02	0.39 ± 0.01	0.02
Коксохим	0.44	0.40	0.90 ± 0.01	0.01
Аэропорт	0.34	0.30	0.65 ± 0.02	0.02

Т а б л и ц а 6

Сопоставление результатов атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения общего содержания ртути в природных почвах

Проба почвы (место отбора)	F <sub>эксп</sub>	F <sub>табл</sub>	t <sub>эксп</sub>	t <sub>табл</sub>
Окружная дорога	3.65		0.34	
Коксохим	3.00	9.01	0.39	2.36
Аэропорт	2.00		0.16	

родных почвах проверяли методом “введено–найдено” (табл. 5). Проведено сопоставление результатов определения общего содержания ртути в природных почвах, полученных двумя независимыми методами по F- и t-критериям (табл. 6). Показано, что дисперсии однородны, расхождение средних значений незначимо и оправдано случайным разбросом.

**ВЫВОДЫ.** Впервые показана возможность применения димедоната ртути (I) в качестве стандартного образца состава при градуировке рентгенофлуоресцентных и атомно-абсорбционных определений ртути в грунтах и природных водах. При применении для градуировки димедоната ртути (I) результаты более прецизионны, чем при градуировке неорганическими соединениями. Димедонат ртути (I), предназначенный для градуировки аналитических приборов и контроля правильности результатов анализа, аттестован как “Стандартный образец предприятия” 6 предприятиями Украины.

---

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що використання димедонату ртуті (I) дозволяє покращити метрологічні характеристики методик аналізу. Визначено загальний вміст ртуті в природних водах і ґрунтах атомно-абсорбційним і рентгенофлуоресцентним методами. Проведено співставлення результатів, одержаних двома незалежними методами. Встановлено, що розбіжність середніх значень є незначимою і виправдана випадковим розкидом.

**SUMMARY.** The application of mercury (I) dimedonate allows improving the metrological characteristics of the analytical procedures. The total contents of mercury in natural waters was detected by atomic absorption and roentgen-fluorescent methods. The results obtained by the two above independent methods were critically compared. It was revealed that discrepancy of the median values was statistically invalid and caused by stochastic scattering.

Харьковский национальный университет  
им. В.Н.Каразина

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Лапердина Т.Г.* // Ртуть, проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сб. тр. ГЕОХИ РАН. -М., 2005. -С. 62—97.
2. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Сливка М.В., Чундак С.Ю.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 2. -С. 109—113.
3. *Орешкин В.Н., Цизин Г.И.* // Журн. аналит. химии. -2009. -64, № 12. -С. 1251—1255.
4. *Ревенко А.Г., Худогонова Е.В.* // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 9. -С. 39—45.
5. *Юрченко О.И., Юрченко Л.А., Титова Н.П., Бланк Т.А.* // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 8. -С. 800—803.
6. *Юрченко О.И., Холин Ю.В., Шевцов Н.И., Гришина Е.В.* // Вісн. Харк. націон. ун-ту. -2008. -Вип. 16(39), № 820. -С. 155—161.
7. *Методические указания.* МУК 4.1.1469-03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в питьевой, природных и сточных водах, 2003.
8. *Методические указания.* МУК 4.1.1471-03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в почвах и твердых минеральных материалах, 2003.

Поступила 16.07.2012