УДК 543.

А. Г. Кириллова, С. Г. Смердова, С. А. Бахтеев,
Р. А. Юсупов,

ОЦЕНКА ДИАПАЗОНА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РФА НА ПРИБОРЕ S2 Picofox

Ключевые слова: концентрация, водные растворы, ионы ртути, рентгенофлуоресцентный анализ.

Предложен метод определения концентрации Hg^{2+} в водных растворах на рентгенофлуоресцентном спектрометре марки S2 Picofox. Данная методика предназначена для определения концентрации ионов ртути в природных водоемах для регистрации фактов превышения ПДК ртути в воде.

Keywords: concentration, aqueous solutions, mercury ions, X-ray fluorescence analysis.

It has been suggested the method for determining the concentration of mercury ions in aqueous solutions by the X-ray fluorescence spectrometer brand S2 Picofox. This methodology used for the analyisis of mercury ions in natural water bodies for registration of cases of the maximum permissible concentration of mercury in water.

Введение

Анализ природных и сточных вод на содержание ртути является одним из самых массовых анализов при контроле загрязнения окружающей среды. Фоновые концентрации ртути в природных водах находятся на уровне единиц нг/л [1]. В настоящее время для анализа ртути в водах используется атомно-адсорбционное определение методом холодного пара. Методика основана на минерализации пробы, восстановлении различных форм ртути до элементного состояния под действием восстановителя, переводе ртути в газовую фазу и последующем количественном определении ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Такая методика весьма трудоемка и определению ртути в пробе ниже 0,005 мг/дм^3 мешают ионы йода и хлора. К неоспоримым достоинствам предложенной нами методики является экспрессность, широкий диапазон определяемых концентраций и простота пробоподготовки. Методика может быть использована для регистрации фактов превышения ПДК ртути в водах.

Эксперимент

Оборудование и реактивы:

ртуть йодистая HgI_2 (чда); $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (чда); сверхчистая вода; мерные колбы 25,0 мл, 100,0 мл, 200,0 мл; пипетки стеклянные 1,0 мл, 5,0 мл, 10,0 мл; автоматические микропипетки объемом 25-250 мкл; лабораторные стаканы 50,0 мл, 100,0 мл; воронка стеклянная; весы аналитические марки OHAUS Adventurer Pro AV264; рентгенофлуоресцентный спектрометр марки S2 Picofox (Bruker); очиститель воды ELGA Labwawer LA 621 DV 25 Purelab Option.

Для приготовления раствора Hg^{2+} концентрации 10^{-2} моль/л в 3,0 мл царской водки растворяется навеска HgI_2 0,4550 г, после чего объем доводится до метки водой высокой степени очистки Elga в колбе 100,0 мл. Далее методом последовательного разбавления в колбах 200 мл готовятся растворы Hg^{2+} концентраций (моль/л) 10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5}; 10^{-6}; 10^{-7}; 10^{-8}. Реперный раствор $Co(NO_3)_2$ концентрации 10^{-2} моль/л готовится по навеске реактива $Co(NO_3)_2{*}6H_2O$ в воде высокой степени очистки Elga в мерной колбе 100,0 мл. Затем в колбе 200мл готовится раствор $Co(NO_3)_2$ концентрации 10^{-5} моль/л на воде Elga.

Далее в колбах 25,0 мл готовятся серии рабочих растворов Hg^{2+} с диапазонами концентраций $9*10^{-5} \div 1*10^{-5}$; $9*10^{-6} \div 1*10^{-6}$; $9*10^{-7} \div 1*10^{-7}$; $9*10^{-8} \div 1*10^{-8}$ моль/л в присутствии 2,5 мл реперного раствора $Co(NO_3)$ концентрации 10^{-5} моль/л.

Подготовка образцов к анализу осуществляется «методом высушенной капли». С помощью автоматической микропипетки последовательно отбирается 50 мкл раствора и помещается на подложку из кварцевого стекла. Далее капля высушивается в изолированном объеме. Время подготовки образца к измерению составляет 15 минут. Время измерения каждого образца составляет 300 секунд.

На основе зависимости сигналов от концентрации Hg^{2+} построены графики функции $I=C_{Hg2+}$ (моль/л) см. рис.1 - 4.

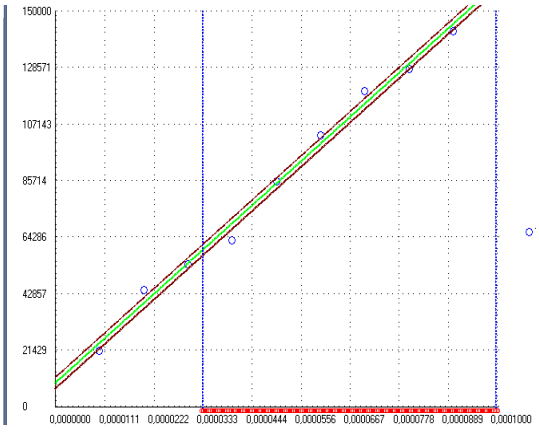

Рис. 1 - График зависимости интенсивности сигнала ртути от концентрации в диапазоне $9*10^{-5} – 1*10^{-5}$

Параметры рентгеновской трубки были следующими: 50 кВ, 1 мА в стандартной

конфигурации или 50 кВ, 0,75 мА для высокоэффективного модуля.

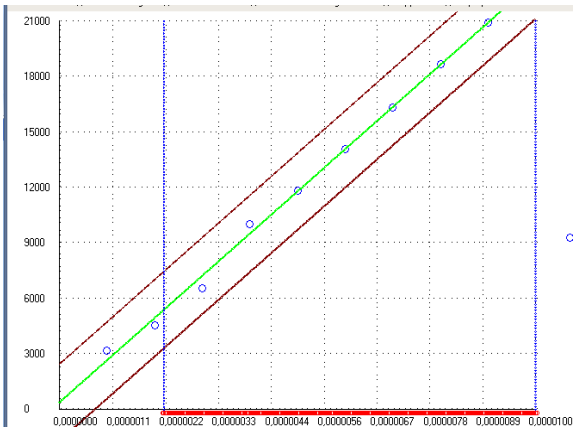

Рис. 2 - График зависимости интенсивности сигнала ртути от концентрации в диапазоне $9*10^{-6} – 1*10^{-6}$

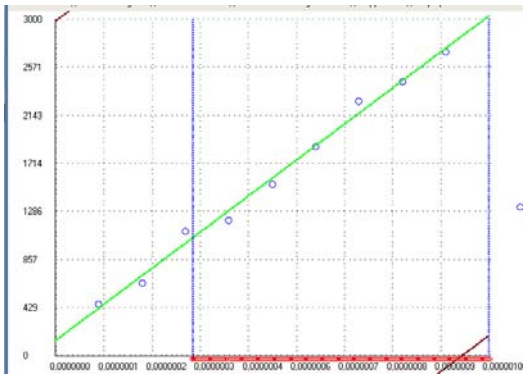

Рис. 3 - График зависимости интенсивности сигнала ртути от концентрации в диапазоне $9*10^{-7} – 1*10^{-7}$

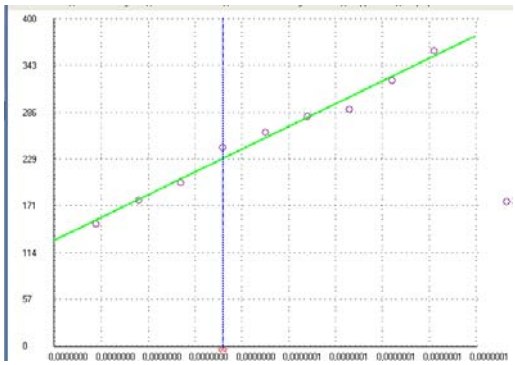

Рис. 4 - График зависимости интенсивности сигнала ртути от концентрации в диапазоне $9*10^{-8} – 1*10^{-8}$

При объединении всех четырех диапазонов получили общий график, по которому можно определить концентрацию ртути в водных растворов в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-8} моль/л (рис.5).

Для расчета областей рабочих концентраций была использована программа СТ 5Ю на основе Microsoft Visual Basic. Область рабочих концентраций на графике выделена красной линией.

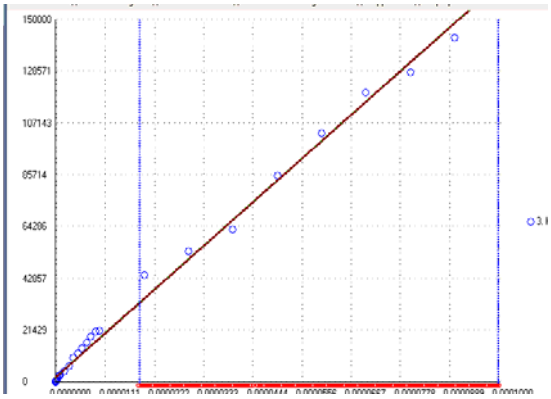

Рис. 5 - График зависимости интенсивности сигнала ртути от концентрации в диапазоне pC 5 - 8

Для оценки качества природных вод были получены и проанализированы спектры проб воды из различных водоемов. Список взятых проб приведен на слайде.

Пробы природных вод для анализа на содержание ртути были отобраны из 10 различных источников:

а) р. Волга(в черте г.Казань);
б) р. Волга (вблизи г.Чебоксары);
в) р.Казанка (район строительства стадиона);
г) р.Зай (район сброса стоков Заинской ГРЭС);
д) р.Кукшум (вблизи Чебоксарской городской свалки бытовых отходов);
е) р. Цивиль (Чувашская Республика);
ж) р. Вятка;
з) ручей в п.Самосырово (вблизи Казанской свалки бытовых отходов);
и) родник в районе Чебоксарской ГЭС;
к) колодезная вода (в районе Чебоксарской ГЭС).

В результате анализа в одной из десяти отобранных проб было зафиксировано содержание ртути. Концентрация ртути в пробе воды р.Зай вблизи сброса стоков Заинской ГРЭС составляет $(2,24±0,66)×10^{-7}$ моль/л или 50 мкг/л. Это превышает ПДК водных объектов хозяйственно-питьевого и культурного водопользования примерно в 100 раз.

Для оценки влияния других ионов на определение ртути по данной методике были приготовлены и проанализированы модельные растворы с заданной концентрацией ртути, приготовленные на реальных водах из рек Казанки и Зай, взятой вблизи стоков ЗГРЭС. Полученные результаты представлены в табл.1,2.

Проведенный анализ этих растворов показал, что методика является пригодной для определения концентрации ртути выше $5,0×10^{-8}$ моль/л. При таких концентрациях наблюдается хорошая сходимость результатов анализа.

Таблица 1 – Результаты анализа пробы воды р.Казанка с введением добавки раствора ртути с заданной концентрацией

Концентрация ртути в пробе воды $\times 10^7$, моль/л			
Исходная	С добавкой	Расчетная	Экспериментально полученная
$< 10^{-8}$	1,00	1,00	0,98±0,06 (5,7%)
	0,50	0,50	0,38±0,07(18%)

Таблица 2 – Результаты анализа пробы воды р.Зай с введением добавки раствора ртути с заданной концентрацией

Концентрация ртути в пробе воды $\times 10^7$, моль/л			
Исходная	С добавкой	Расчетная	Экспериментально полученная
2,24	5,00	7,24	5,05±0,62(12%)
	1,00	3,24	3,82±0,63(17%)
	0,50	2,74	2,38±0,18(7,5%)
	0,10	2,34	2,13±0,07(3,2%)

Заключение

На основании проделанной работы были сформулированы выводы:

1. В ходе эксперимента были получены данные для построения градуировочного графика функций $J=A+B\times C_z$ в диапазонах концентрации:

I – $1{,}0\times10^{-5} – 9{,}0\times10^{-5}$ моль/л.;

II – $1{,}0\times10^{-6} – 9{,}0\times10^{-6}$ моль/л;

III – $1{,}0\times10^{-7} – 9{,}0\times10^{-7}$ моль/л;

IV – $1{,}0\times10^{-8} – 9{,}0\times10^{-8}$ моль/л.

2. В результате проведенных экспериментов получены метрологические характеристики и разработаны технические требования к методике определения ртути в водных раствора с использованием прибора S2 Picofox (Bruker).

3. Сушить нанесенную каплю образца следует без использования нагревательных приборов, так как ртуть обладает большой летучестью, поэтому предлагаем сушить каплю в изолированном объеме. Для анализа следует использовать кварцевые подложки фирмы Bruker. В качестве внутреннего стандарта (репера) был использован раствор $Co(NO_3)_2$.

4. Анализ проб воды местных водоемов показал, что в природных реках и водоемах содержание ртути находится на уровне нормативов качества природных вод. Значительное превышение ПДК ртути, а именно в 100 раз наблюдается лишь вблизи сбросов сточных вод Заинской ГРЭС.

5. Для оценки влияния других ионов на определение ртути по данной методике проведен анализ модельных растворов с заданной концентрацией ртути на реальных водах. В растворах с содержанием ртути выше $5{,}0\times10^{-8}$ наблюдается хорошая сходимость результатов анализа.

6. Прибор S2 Picofox (Bruker) удобен и прост в использовании. Для разработки методики определения более низких концентраций (на уровне ПДК) необходимо создать в лаборатории специальные условия (чистые комнаты, кондиционирование воздуха), использовать воду высшей степени очистки и реактивы марки о.с.ч. Также необходимо повышение инструментальной чувствительности, предварительное концентрирование или сорбирование растворенной ртути.

Методика может быть использована для регистрации факта превышения ПДК ртути в водах.

Результаты данной дипломной работы будут в дальнейшем использованы для будущей аккредитации лаборатории ЦКП по анализу вод и пищевых продуктов на токсичные элементы.

При диапазоне концентраций pC 8 – 11 приемлемым является определение по [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по государственному контракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Методика М 01-51-2012 Определение массовой концентрации ртути в пробах природных, поверхностных, морских, питьевых, минеральных и сточных вод ПНД Ф 14.1:2:4.271-2012 ISO 12846-2012.
2. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Смердова С.Г. Расчет областей существования осадков в системах ион металла – H_2O – комплексообразующий агент с учетом растворимости интермедиатов // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №7. С.1391-1393.
3. Габидуллина Э.И., Юсупов Р.А., Смердова С.Г., Бахтеев С.А. Разработка метрологических и технических требований при анализе ионов свинца, ртути и кадмия в водных средах с использованием спектрометра S2 PICOFOX (Bruker) // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №15. С.41-43.

© **А. Г. Кириллова** – студ. каф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; **С. Г. Смердова -** канд. хим. наук, доц. той же кафедры, sgsm2003@rambler.ru; **С. А. Бахтеев -** канд. хим. наук, асс. той же кафедры, said-bah@yandex.ru; **Р. А. Юсупов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.