

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/дм³ 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.

Оборудование и реактивы: ртуть йодистая HgI₂ (чда); Co(NO₃)₂•6H₂O (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 Labwaver LA 621 DV 25 Purelab Option. Для приготовления раствора Hg²⁺ концентрации 10-2 моль/л в 3,0 мл царской водки растворяется навеска HgI₂ 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 Hg²⁺ концентраций (моль/л) 10-3; 10-4; 10-5; 10-6; 10-7; 10-8. Реперный раствор Co(NO₃)₂ концентрации 10-2 моль/л готовится по навеске реактива Co(NO₃)₂•6H₂O в воде высокой степени очистки Elga в мерной колбе 100,0 мл. Затем в колбе 200мл готовится раствор Co(NO₃)₂ концентрации 10-5 моль/л на воде Elga. Далее в колбах 25,0 мл готовятся серии рабочих растворов Hg²⁺ с диапазонами концентраций 910-5÷110-5; 910-6÷110-6; 910-7÷110-7; 910-8÷110-8 моль/л в присутствии 2,5 мл реперного раствора Co(NO₃) 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 Hg²⁺ построены графики функции I=CHg²⁺ (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 $9 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ Рис. 3 - График зависимости интенсивности сигнала ртути от концентрации в диапазоне $9 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ Рис. 4 - График зависимости интенсивности сигнала ртути от концентрации в диапазоне $9 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ При объединении всех четырех диапазонов получили общий график, по которому можно определить концентрацию ртути в водных растворах 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 рС 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 $(2,24 \pm 0,66) \times 10^{-7}$ 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 $5,0 \times 10^{-8}$ 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	Исход-ная	С добав-кой	Расчетная	Экспериментально полученная
10-8	1,00	1,00	$0,98 \pm 0,06$ (5,7%)	0,50
0,50	0,50	$0,38 \pm 0,07$ (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	Исход-ная	С добав-кой	Расчетная	Экспериментально полученная
2,24	5,00	$7,24 \pm 0,62$ (12%)	1,00	3,24
3,82	$3,82 \pm 0,63$ (17%)	0,50	2,74	$2,38 \pm 0,18$ (7,5%)
0,10	2,34	$2,13 \pm 0,07$ (3,2%)		

Закключение 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 – $1,0 \times 10^{-5}$ – $9,0 \times 10^{-5}$ моль/л.; II – $1,0 \times 10^{-6}$ – $9,0 \times 10^{-6}$ моль/л; III – $1,0 \times 10^{-7}$ – $9,0 \times 10^{-7}$ моль/л; IV – $1,0 \times 10^{-8}$ – $9,0 \times 10^{-8}$ моль/л. 2. В результате проведенных экспериментов получены метрологические характеристики и разработаны технические требования к методике определения ртути в водных растворах 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 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. 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 $5,0 \times 10^{-8}$ 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 рС 8 – 11 приемлемым является определение по [1].