

ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА РА-915* С ЗЕЕМАНОВСКОЙ КОРРЕКЦИЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

*Н.Р.Машьянов, С.Е.Погарев, В.В.Рыжов, С.Е.Шолупов**
 С.-Петербургский государственный университет,
 199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9
 * НПФ аналитического приборостроения "ЛЮМЭКС"
 198005, С.-Петербург, Московский пр., 19
 hg@lumex.ru

Поступила в редакцию 13 августа 2001 г.

Показаны возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915* с зеемановской коррекцией неселективного поглощения при определении ртути в пробах различного состава. Высокая селективность используемого метода дифференциального абсорбционного анализа (метод зеемановской модуляционной поляризационной спектрометрии с высокочастотной модуляцией) позволяет определять содержание ртути практически без пробоподготовки даже в нефтях и биопробах при наличии существенного неселективного поглощения.

Машьянов Николай Романович – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией геоэлектрохимии НИИ Земной Коры СПбГУ.

Область научных интересов: геохимия ртути, проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами.

Погарев Сергей Евгеньевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ земной коры СПбГУ.

Область научных интересов: методы определения ртути в биопробах.

Рыжов Владимир Вениаминович – научный сотрудник НИИ земной коры СПбГУ.
 Область научных интересов: геохимия ртути в углеводородах.

Шолупов Сергей Евгеньевич – доктор физико-математических наук, начальник отдела НПФ Аналитического Приборостроения "ЛЮМЭКС" (Санкт-Петербург), главный конструктор ртутного анализатора РА-915*.

Область научных интересов: атомно – абсорбционная спектрометрия.

В настоящее время для определения содержания ртути в различных средах (воздух, вода, почва, продукты питания и т.д.) наибольшее распространение получили атомно-абсорбционные и атомно-флуоресцентные анализаторы, различающиеся как оптическими схемами, так и способами концентрирования ртути. В большинстве случаев традиционная схема анализа включает этапы пробоподготовки (минерализация проб с кислотами) и концентрирования ртути на сорбенте (чаще всего используется золото). Применение сорбента позволяет снизить предел обнаружения и увеличить селективность анализа (за счет избирательного поглощения сорбентом ртути из газовой фазы). Недостатком этого метода является существенное влияние мешающих компонент на величину поглощающей способности сорбента. Подобная зависимость приводит к необходимости постоянного контроля коэффициента сорбции при помощи стандартных образцов и чистки сорбента через каждые 8–10 циклов измерений (наш опыт работы с сорбентами показал, что при анализе биопроб с содержанием органических веществ происходит непрерывное уменьшение плотностной способности золотого сорбента), что значительно усложняет процедуру анализа.

рательного поглощения сорбентом ртути из газовой фазы). Недостатком этого метода является существенное влияние мешающих компонент на величину поглощающей способности сорбента. Подобная зависимость приводит к необходимости постоянного контроля коэффициента сорбции при помощи стандартных образцов и чистки сорбента через каждые 8–10 циклов измерений (наш опыт работы с сорбентами показал, что при анализе биопроб с содержанием органических веществ происходит непрерывное уменьшение плотностной способности золотого сорбента), что значительно усложняет процедуру анализа.

Этих недостатков лишен атомно-абсорбционный спектрометр РА-915^{*}: в котором для коррекции неселективного поглощения света использован метод зеemanовской модуляционной поляризационной спектрометрии с высокочастотной модуляцией поляризации света [1].

Зеemanовский ртутный спектрометр РА-915^{*}

Анализатор РА-915^{*} выпускается фирмой аналитического приборостроения "Люмэкс". Принцип метода измерений показан на рис. 1. Источник излучения помещен в постоянное магнитное поле, под действием которого резонансная линия ртути с длиной волны 254 нм расщепляется на ряд зеemanовских компонент. При определенном значении магнитного поля часть компонент остается в области максимального поглощения ртути и является аналитической линией, а другая часть, выходящая за пределы контура поглощения, выполняет роль линии сравнения. Разделение этих линий во времени происходит с помощью поляризационного модулятора. В отсутствие ртути в анализируемом пространстве интенсивности линий равны. При появлении атомов ртути происходит поглощение резонансного излуче-

ния на длине волны аналитической линии, что приводит к возникновению разностного сигнала, пропорционального концентрации анализируемых атомов. Величина спектрального смещения зеemanовских компонент значительно меньше ширины молекулярных полос поглощения и спектров рассеяния, поэтому появление неселективной помехи, до 500 раз ослабляющей излучение, приводит к одинаковому ослаблению опорной и аналитической линий. Отношение их интенсивностей при этом не меняется, и чувствительность прибора остается практически постоянной. Поэтому степень обеспечения селективности в данном приборе существенно выше, чем у атомно-абсорбционных спектрометров с дейтериевым корректором неселективного поглощения. В методическом плане это приводит к устранению или существенному упрощению этапа пробоподготовки. В данной схеме используется один источник излучения для формирования аналитического и опорного излучения, распространяющихся по одному и тому же оптическому пути, благодаря чему удается полностью устранить влияние фликкер-шумов источника света на результаты измерений. Предел обнаружения определяется исключительно дробовыми шумами.

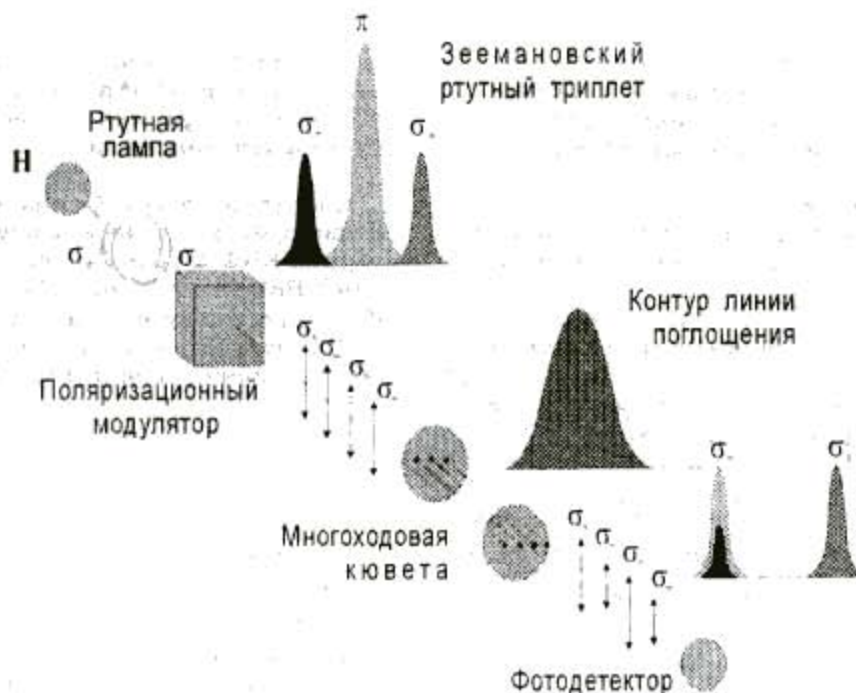


Рис.1. Оптическая схема и принцип действия анализатора РА-915^{*}

Портативность, небольшой вес (8 кг, включая встроенные аккумуляторы) и автономность питания анализатора позволяют использовать его не только в лабораторных, но и полевых условиях. Другим существенным преимуществом дан-

ного прибора перед его прежними модификациями является новый интерфейс, позволяющий выводить и обрабатывать информацию в реальном времени с помощью компьютера в среде Windows.

Зеemanовский ртутный спектрометр РА-915⁺ прошел метрологическую аттестацию и включен в реестр измерительных средств Госстандарта РФ (№ 18795-99). Разработаны и аттестованы методики по выполнению измерений (МВИ) содержания ртути в различных объектах окружающей среды и биопробах (воздух, природные воды,

моча, кровь, волосы и др.) [2].

Рабочие аналитические характеристики анализатора РА-915⁺ при рутинных прямых (без пробоподготовки) определениях валового содержания ртути в различных образцах представлены в таблице.

Рабочие аналитические характеристики РА-915⁺ при рутинном определении содержания ртути в различных пробах

Ртуть в биологических материалах					
N п/п	Объект анализа	Предел обнаружения	Объем пробы	Метод атомизации	Производительность за час
1	Моча	0,1 мкг/л	5 мл	Холодный пар	12
2	Ткани	5 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
3	Волосы	5 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
4	Кровь	5 мкг/л	0,05 мл	Пиролиз	8
5	Растения	20 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
6	Продукты питания	5 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
Ртуть в объектах окружающей среды					
1	Атмосферный воздух	5 нг/м ³	20 л/мин	Без атомизации	Непрерывно
2	Технологические газы	100-500 нг/м ³	1-10 л/мин	Без атомизации	Непрерывно
3	Вода	0,05 мкг/л	10 мл	Холодный пар	15
4	Нефть и конденсат	50 мкг/кг	0,01 г	Пиролиз	6
5	Твердые пробы	5-10 мкг/кг	0,05 г	Пиролиз	8

Достигнутые пределы обнаружения и производительность методик позволяют решать широкий спектр экологических и геолого-геохимических задач.

Экологические и геолого-геохимические исследования

Аналитические возможности РА-915⁺ позволяют выполнять любые исследования, связанные с картированием загрязнения и изучением воздействия ртути на окружающую среду. Техногенные ореолы ртути в атмосферном воздухе и поиски источников выбросов ртути исследовались при помощи авиационной, автомобильной и пешеходной съемки [3, 4].

С.-Петербург служит примером индустриального города, не имеющего крупных производств, связанных с ртутью. Но и в этом случае ртуть является приоритетным загрязнителем городской среды. Так, например, многолетние исследования, выполненные на территории С.-Петербурга Региональным геоэкологическим центром ГПП "Невскгеология" и С.-Петербургским университе-

том [3], показали, что ртуть вносит существенный вклад в величину коэффициента суммарного загрязнения почв. По данным 8000 анализов средняя концентрация ртути в верхнем горизонте городских почв составляет 0,36 мг/кг, что в 12 раз выше регионального фонового уровня. В центральных районах города степень загрязнения ртутью почв намного превышает загрязнение другими токсичными химическими элементами как по величине коэффициента концентрации, так и по площади загрязнения. В то же время автомобильная съемка показывает наличие только локальных ореолов загрязнения атмосферного воздуха, связанных со шлейфами выбросов некоторых промышленных предприятий, свалками и местами разливов металлической ртути (рис. 2).

Для осуществления контроля за степенью воздействия ртути на здоровье человека нами были разработаны методики экспрессного определения концентрации ртути в биосредах. Наличие таких методик позволяет осуществлять скрининговые исследования населения, определять уровень воздействия ртути на человека, контролировать ход

лечения ртутной интоксикации [5]. О степени реального воздействия ртутного загрязнения на здоровье можно судить по данным массового обследования населения С.-Петербурга, выполненного нами за последние годы [6]. Следует отметить, что у 20% даже фоновой группы концентрация ртути в моче превышает 1 мкг/л, а именно с этого значения начинает страдать иммунная система человека. Поэтому в масштабах С.-Петербурга около 1 млн. человек нуждаются в специализированном медицинском обследовании, а около 200 тыс. человек (у кого содержание ртути в моче превышает 5 мкг/л) – в лечении и реабилитации.

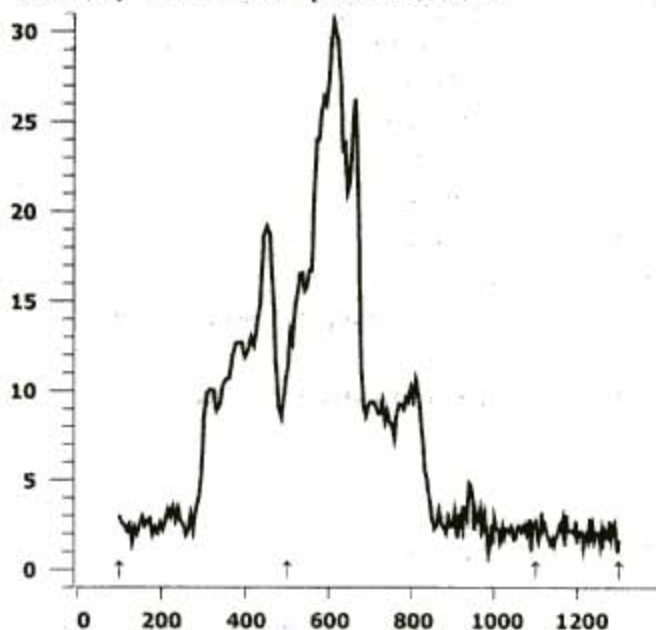


Рис.2. Пример локальной аномалии концентрации ртути в атмосферном воздухе вблизи аккумуляторного завода, выявленной при проведении автомобильной газортутной съемки Санкт-Петербурга

Высокая геохимическая информативность ртути позволяет отнести ее к одному из наиболее универсальных элементов-индикаторов месторождений полезных ископаемых, что определило активное развитие ртутно-метрических методов поисков. Природные ореолы рассеяния ртути исследуются не только в поисковых целях, они оказываются весьма информативными при изучении геотермальных и вулканических областей, при картировании активных тектонических зон в континентальных, шельфовых и океанических условиях.

С помощью зеемановских ртутных анализаторов проведены систематические работы на различных типах ртутных, золоторудных, полиметаллических, редкометальных и др. месторождениях [7]. В ходе этих исследований впервые, благодаря высокой чувствительности, селективности и производительности анализа, показано широкое развитие газовых ореолов ртути в приземной атмосфере на эндогенных рудных месторождениях, находящихся в различных ландшафтно-геохимических обстановках.

Для определения содержания ртути в углеводородных и других природных газах была разработана методика, позволяющая в полевых условиях анализировать сложные газовые смеси [8]. Исследовано около 50 месторождений природного и попутного газа в различных районах бывшего СССР. Выявлены новые месторождения газа и газоконденсата с высоким содержанием ртути, в том числе представляющие непосредственную опасность для окружающей среды и человека. Например, в газе Мирненского месторождения (Ставрополье) концентрация ртути достигает величины 39 нг/л [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганеев А.А., Сляднев М.Н., Шолупов С.Е. Зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия как вариант атомно-абсорбционного анализа. Возможности, ограничения // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, № 8. С.855 - 864.
2. Новый метод прямого и оперативного определения ртути в нефтях, газоконденсате и биопробах / А.А.Ганеев, С.Е.Погарев, В.В.Рыжов, С.Е.Шолупов, Т.В.Древаль//Эколог. химия. 1995. Т.4, № 2. С.123-128.
3. Mashyanov N.R., Reshetov V.V. Geochemical ecological monitoring using remote sensing technique// Sci.of the Total Environ. 1995, V.159. P.169-175.
4. Distribution of mercury in atmosphere over Idrija, Slovenia / S.Gosar, R.Pirc, M.Sajn, S.Bidovec, N.R.Mashyanov, S.E. Sholupov // Environmental Geochemistry and Health. 1997, V.19. P. 101-110.
5. Суточный мониторинг экскреции ртути с мочой при воздействии токсиканта на организм ребенка / Т.В.Древаль, Н.Р.Машьянов, С.Е.Погарев, В.В.Рыжов, М.Б.Соболев // Экологическая химия. 1996. Т.5, № 2. С.138-140.
6. Mercury values in urine from inhabitants of St.Petersburg / S.E.Pogarev, V.V.Ryzhov, N.R.Mashyanov, M.B.Sobolev//Water, Air and Soil Pollution. 1997. V.97. P.193-198.
7. Машьянов Н.Р. Атмохимические методы в геохимии и экологии // Методы анализа неорганических газов. СПб.: Химия, 1993. С.340-401.
8. Прямое определение ртутьорганических соединений в природном газе и воздухе с использованием пиролиза и фотолиза / А.А.Ганеев, А.Д.Майдуров, Н.Р.Машьянов, В.В. Рыжов, С.Е. Шолупов // Вестн. СПбГУ. 1996, Сер. 4. Вып. 1 (N-4). С. 78-85.