

А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Ю.А. Головацкий

Газоанализатор РГА и его применение для ртутного мониторинга окружающей среды

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 12.11.2001 г.

Представлены разработанный атомно-абсорбционный анализатор ртути с зеемановской коррекцией неселективного поглощения и методики определения ртути для различных сред. Показана возможность его широкого использования для организации многоцелевого ртутного мониторинга окружающей среды. В качестве примера приведены результаты исследования торфоболотных экосистем.

Введение

Локальные, региональные и даже глобальные загрязнения окружающей среды под воздействием антропогенных факторов в последние десятилетия приобретают все возрастающие темпы. В сложившейся ситуации их контроль, прогноз и регулирование выходят за рамки пожеланий и становятся необходимостью. В рамках этой большой проблемы ртутный мониторинг занимает одно из ведущих мест, так как ртуть относится к наиболее токсичным металлам, содержание которых в окружающей среде, продуктах питания и т.д. строго нормируется. Проблемы ртутного мониторинга включают три аспекта: определение фоновой и антропогенной составляющих, что представляет интерес для санитарных и экологических служб; оценка величины выбросов ртути промышленными предприятиями и путей ее дальнейшей миграции; исследование глобальных процессов переноса, что предполагает стыковку большого количества результатов, получаемых различными приборами с применением разнообразных методик [1–6]. Таким образом, для решения задач современного ртутного мониторинга требуются переносная аппаратура с широким динамическим диапазоном, высокой чувствительностью, а также методики, позволяющие определять содержание ртути в различных средах без концентрирования, консервирования и хранения образцов. Такой прибор, удовлетворяющий перечисленным требованиям, был разработан в Институте оптического мониторинга (ИОМ) СО РАН. Из всех разработок ИОМ СО РАН он первым прошел государственные приемочные испытания и был внесен в Госреестр средств измерений.

Принципиальные технические решения

В основу разрабатываемого прибора был положен метод атомно-абсорбционной спектроскопии с зеема-

новской коррекцией неселективного поглощения [7, 8] как наиболее чувствительный, быстродействующий и пригодный для создания переносного прибора. Однако при его реализации на практике возникли проблемы, которые стимулировали проведение дополнительных исследований и расчетов. Так, на основе литературных данных нами были рассчитаны интегральный профиль линии поглощения ртути с длиной волны 253,7 нм и его изменение при снижении атмосферного давления [9], исследованы линии излучения ламп, заполненных различными четными изотопами ртути, измерена ширина линий излучения [10]. Также были рассчитаны зависимости величины дифференциального сигнала от величины прикладываемого магнитного поля для разных изотопов. Наши расчеты были подтверждены данными экспериментальных измерений, представленными в [7]. В результате проведенных исследований удалось оптимизировать параметры излучателя в анализаторе для достижения максимальной чувствительности.

Далее был рассмотрен механизм формирования дифференциального сигнала в зеемановском атомно-абсорбционном анализаторе [11], так как оказалось, что в реальном приборе, даже при отсутствии ртути, сигнал, названный нами паразитным, был ненулевым. Анализ показал, что появление паразитного сигнала может быть обусловлено как оптическими причинами, так и шумами электронных устройств, ФЭУ и т.д. Поскольку шумы электронных устройств можно скомпенсировать электрически, и это вполне решаемая задача, подробно были исследованы оптические шумы, возникающие вследствие искажения круговой поляризации σ^{\pm} -компонент за счет оптической анизотропии стенок капилляра лампы (σ^{\pm} -компоненты в общем случае представляют собой набор компонент с различными эллиптическими поляризациями). Как было показано расчетами в [9], при искажении круговой поляризации через призму Глана проходит не одна σ -компонента, но и та часть другой σ -компоненты, колебания светового вектора которой лежат в главной плоскости призмы.

Это и приводит к появлению паразитного сигнала на выходе приемника излучения и делает невозможным установку нулевых показаний анализатора даже в отсутствие ртути. Как один из возможных способов компенсации паразитного сигнала было предложено ввести в оптическую схему анализатора, приведенную в [12], оптический компенсатор – кварцевую пластинку, в которой посредством винта создается механическое напряжение, приводящее к вынужденному двулучепреломлению. Было показано расчетами и подтверждено экспериментально [9], что можно подобрать величину двулучепреломления и угол поворота компенсатора так, чтобы излучение на его выходе стало циркулярно-поляризованным. Оптическая схема с компенсатором была использована в модели РГА-11.

За период с 1986 по 2000 г. в ИОМ СО РАН были разработаны три модификации анализатора. Первым был РГА-10, изготовленный в 10 экземплярах и предназначенный для измерения содержания ртути в воздухе. Он имел большие габариты, массу 18 кг и использовался на борту вертолета или автомобиля. Каждый прибор из этой серии при передаче заказчику проходил государственную метрологическую аттестацию (ГМА). Следующей моделью стал анализатор РГА-11, имеющий меньшие, по сравнению с РГА-10, габариты и более широкую область применения. Так, с помощью дополнительной приставки стало возможным определять содержание ртути в твердых и жидких средах. Поскольку анализатор РГА-11 выполнен в ранцевом варианте, то его можно применять при пешеходной съемке. Разработанный анализатор РГА-11 прошел государственные приемочные испытания и внесен в Госреестр средств измерений за № 13083-91. Следует отметить, что после разработки и изготовления РГА-11 появились приборы (РА-915, АПП-01М), предназначенные для измерения содержания ртути во всех средах, характеристики которых сравнимы с характеристиками нашего прибора. Третьим в серии анализаторов РГА стал анализатор РГА-11М, который в настоящее время находится в стадии доработки. По сравнению с РГА-11 он имеет меньшие габариты и массу, более низкий предел обнаружения ртути и более широкий диапазон измерений.

Метрологическое обеспечение

Метрологическое обеспечение анализаторов типа РГА было одним из наиболее важных этапов при их разработке и последующей аттестации. В отличие от анализаторов с предварительным накоплением ртути на сорбенте метрологическое обеспечение атомно-сорбционных анализаторов с зеемановской коррекцией неселективного поглощения имеет некоторые особенности. При калибровке прибора для работы с жидкими и твердыми образцами можно использовать Государственные стандартные образцы растворов металлов (ГСОРМ), в нашем случае ртути, для жидкостей и стандартные образцы массовой доли ртути для

твердых проб [13]. Более сложной задачей является поверка анализаторов для определения ртути в газах. Трудность заключается в том, что сорбционные свойства ртути не позволяют создать поверочную газовую смесь (ПГС) со стабильной во времени микроконцентрацией ртути в баллоне, которая затем используется для поверки. Поэтому на первых этапах разработки анализатора были использованы методики, применяемые для ртутных анализаторов с накоплением ртути на сорбенте [13] и основанные на применении динамических дозаторов, импульсных дозаторов, на термической возгонке ртути из порошка стандартного образца массовой доли ртути.

Чтобы избавиться от имеющихся недостатков в перечисленных методиках поверки, была предложена новая методика, основанная на постоянстве давления насыщенных паров ртути при фиксированной температуре в замкнутом объеме [14]. В качестве замкнутого объема были использованы тонкие кюветы, схематическое изображение которых дано на рис. 1. Кювета представляет собой два кварцевых окна 2, разделенных

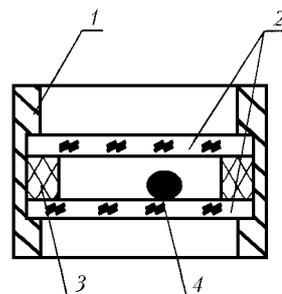


Рис. 1. Кювета с насыщенными парами ртути

фторопластовой прокладкой 3 известной толщины (от десятков до сотен микрон), герметично вклеенных в оправу 1. Между окнами помещается капля ртути 4, дающая насыщенный пар за счет испарения ртути с ее поверхности. Для проведения калибровки кюветы разной толщины устанавливаются в анализатор РГА-11 (с длиной хода луча 2,7 м) и определяется величина их пропускания, т.е. имитируется сигнал от атмосферной ртути с разной концентрацией [15].

Для обоснования новой методики поверки были проведены экспериментальные измерения зависимости сигнала РГА-11 от температуры рабочей кюветы [16], а также оценена зависимость давления насыщенного пара ртути от радиуса ртутной капли, помещенной между окнами, для кювет толщиной от 0,01 до 0,6 мм, входящих в калибровочный набор. Полученные результаты подтвердили, что:

- 1) пар внутри кювет является насыщенным и его давление (концентрация) подчиняется хорошо известным эмпирическим законам;
- 2) давление паров ртути равномерно распределено по объему кюветы;
- 3) сигнал от кювет воспроизводится с высокой точностью в течение периода времени, значительно превышающего периодичность поверки, и, следовательно, тонкие кюветы с насыщенными парами ртути

могут использоваться в качестве стандартных образцов при проведении поверки и калибровки атомно-абсорбционных анализаторов с зеемановской коррекцией неселективного поглощения.

Методики измерений для различных сред

Методики определения содержания ртути в воздухе и воде [15] были разработаны в нашем институте, а методики определения содержания ртути в почвах [17] и биологических объектах (мясе, рыбе) [18] разработаны совместно с лабораторией контроля окружающей среды химического факультета ТПУ. При разработке методик исследовались такие факторы, как влияние скорости продувки на высоту и площадь пика сигнала, влияние степени разбавления образца на величину выходного сигнала, влияние типа окислителя для органических проб.

Как уже упоминалось ранее, к достоинствам разработанного метода определения содержания ртути в воздухе относится то, что анализ производится без прокачки анализируемого образца и концентрирования ртути на сорбенте. Результаты измерений отображаются на цифровом табло РГА-11, время измерений составляет 5 с. Анализ твердых и жидких проб осуществляется с помощью приставки, изображенной на рис. 2.

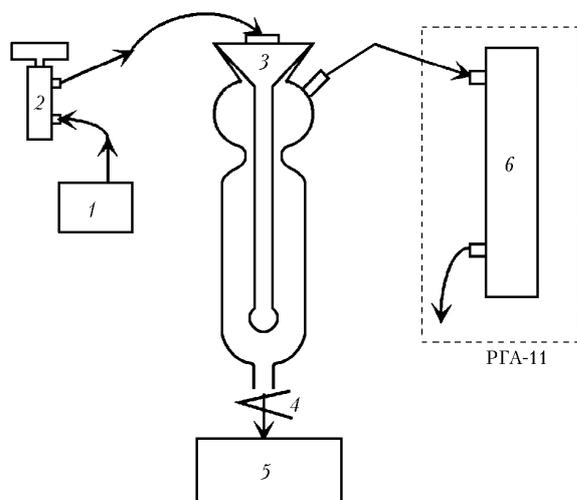


Рис. 2. Схема определения содержания ртути в жидких пробах: 1 – микрокомпрессор; 2 – ротаметр; 3 – реакционный сосуд; 4 – зажим; 5 – склянка для отработанной пробы; 6 – аналитическая кювета

Методика работы с жидкими пробами подробно описана в [15]. При определении содержания ртути в твердых пробах реакционный сосуд 3 (рис. 2) заменяется атолизатором. Атолизатор представляет собой специальную печь, в которую помещается проба (20 мг), предназначенную для отжига пробы с целью перевода содержащейся в ней ртути в атомарную форму. Калибровочная кривая строится согласно [17] по стан-

дартным образцам и по ней определяется содержание ртути в пробах. В последнее время методика анализа твердых проб была доработана и применена для определения содержания ртути в торфе. Предел обнаружения ртути анализатором составляет 1 нг/г.

С помощью специально разработанных программ процессы калибровки газоанализатора и анализа воздуха, жидких и твердых проб автоматизированы. Все разработанные методики по определению содержания ртути сертифицированы и используются санитарными и экологическими службами.

Ртутный мониторинг торфоболотных систем

Для иллюстрации возможностей разработанного и метрологически обеспеченного ртутного газоанализатора типа РГА приведем некоторые результаты исследований содержания ртути в торфоболотных системах. Эти исследования проводятся в рамках интеграционной программы по комплексному изучению Большого Васюганского болота, объединяющей исследователей из разных областей науки.

Как известно, в геохимических циклах ртути большую роль играет ее атмосферный перенос. Значительная часть ртути из техногенных источников загрязнения поступает в атмосферу и может переноситься на гигантские расстояния [19]. Из атмосферы ртуть в газообразной, аэрозольной форме или с осадками осаждается на земную поверхность, поэтому особую роль приобретает изучение природных объектов, которые могут быть индикаторами атмосферной эмиссии ртути. В этом отношении особый интерес представляют торфяные месторождения, которые в биосфере служат гигантскими природными фильтрами. Благодаря своей высокой сорбционной способности, торф поглощает микроэлементы и очищает атмосферу. Поэтому слои торфа можно использовать как архивы атмосферного депонирования ртути [20].

С этой целью проводилось исследование содержания ртути в торфе болот Бакчарского и Томского районов. Бакчарский район характеризуется экологической чистотой из-за удаленности от антропогенных источников загрязнения. Все исследованные объекты в Бакчарском районе являются отрогами Васюганского болота. Торфяное месторождение «Таган», расположенное в 13 км на юго-запад от центра г. Томска, можно рассматривать как экосистему, подверженную непосредственному воздействию городских загрязнений атмосферного характера. На всех исследованных объектах исключены другие формы загрязнения ртутью, кроме атмосферного переноса. Объекты исследования представлены в таблице.

Экспедиционные работы в Бакчарском районе проводились на базе научно-исследовательского стационара «Васюганье» СибНИИ торфа в пос. Польшанка. На торфяном месторождении «Таган» выбраны два участка – естественный и выработанный [21].

Объекты исследования

Объект	Мощность торфяной залежи, м	Характеристика	Место расположения
<i>Ландшафтный профиль р. Ключ, верховое болото</i>			
Пункт 1	0,2	Заболоченный лес	Бакчарский район
Пункт 2	1,0	Высокий рям	
Пункт 3	3,0	Низкий рям	
Пункт 4	2,7	Открытая топь	
<i>Торфяное месторождение «Васюганское», верховое болото</i>			
Естественный	2,5	Низкий рям	Бакчарский район
Осушенный	2,8	Низкий рям (лесомелиорация)	
Торфяное месторождение «Самара»	3,7	Низинное болото	
<i>Торфяное месторождение «Таган», низинное болото</i>			
Естественный	3,4	Смешанный лес	Томский район
Выработанный	1,0	Используется под пастбище	

На выработанном участке проведено осушение в 1975 г. и снят слой торфа. Остаточный слой торфяной залежи составляет 150 см. Пробы отбирались на типовых участках верховых и низинных болот с преобладающими видами торфяных залежей. Пункты отбора имеют топографическую привязку на местности. Отбор проб торфа проводился при помощи торфяного бура (ТБГ-1). Извлеченный керн делился на отдельные пробы. Кроме того, отбирались пробы мохового охеса с поверхности и подстилающей породы из-под торфяной залежи. Пробы упаковывались в полиэтиленовые пакеты. Дальнейшая пробоподготовка сводилась к сушке и растиранию пробы. Концентрации ртути на рисунках приведены для веса сухой пробы.

На всех объектах распределение концентрации ртути по глубине торфа выглядит идентично. Профиль концентраций имеет наиболее типичный вид на естественном участке торфяного месторождения «Таган» (рис. 3). На большинстве объектов концентрация ртути постепенно возрастает от поверхности и достигает мак-

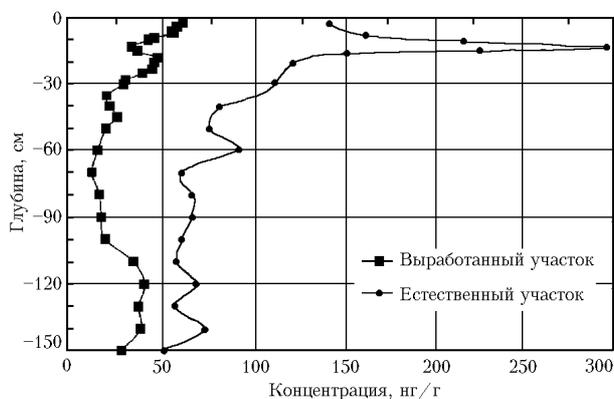


Рис. 3. Торфяное месторождение «Таган». Распределение концентрации ртути по глубине

симуму на глубине 2–25 см. На большей глубине содержание ртути уменьшается до некоторого природного фонового содержания. Подстилающая порода — глина или песок, содержит ртути меньше, чем торф в основании залежи.

Интересным объектом является торфяная залежь верхового болота бассейна р. Ключ. Эта экосистема содержит все типичные ландшафты верхового болота: заболоченный лес, высокий рям, низкий рям, открытую топь [22]. Концентрационные профили приведены на рис. 4. На примере этого болота можно проследить увеличение содержания ртути от центральной части верхового болота к его окраине, которое совпадает с направлением гидрологического стока на болоте.

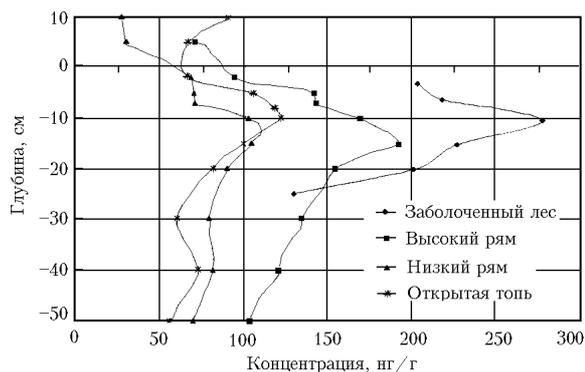


Рис. 4. Ландшафтный профиль бассейна р. Ключ. Распределение концентрации ртути по глубине

Содержание ртути в компонентах торфяной залежи для всех исследованных объектов представлено на рис. 5, из которого следует, что торф концентрирует ртуть несколько сильнее, чем моховой охес. Наибольшие содержания ртути обнаружены на окраине верхового болота р. Ключ — заболоченный лес и на естественном участке торфяного месторождения «Таган».

Можно видеть, что на естественном участке торфяного месторождения «Таган» депонирование ртути увеличивается за счет загрязнений, перенесенных из города.



Рис. 5. Содержание ртути в компонентах торфяной залежи. Торфяное месторождение «Таган»: 1 – естественный участок; 2 – выработанный участок (остаточный слой торфа 105 см); торфяное месторождение «Васюганское»: 3 – естественный участок; 4 – лесомелиорация; 5 – низинное болото «Самара»; ландшафтный профиль бассейна р. Ключ: 6 – заболоченный лес; 7 – высокий рям; 8 – низкий рям; 9 – открытая топь

По результатам проведенных исследований можно получить оценочную датировку ртутного загрязнения по зависимости концентраций ртути в торфе от глубины. Скорость роста торфяной залежи составляет приблизительно 1 мм (от 0,6 до 2,4 мм) в год [20, 23]. На наших объектах максимальная концентрация ртути находится в торфе на глубине 2–25 см. Средняя глубина положения максимума составляет 12 см. Такой профиль концентрации ртути соответствует динамике производства и потребления ртути в мире [24].

Заключение

Опыт работы с атомно-абсорбционным ртутным газоанализатором с зеемановской коррекцией фона РГА, а также с разработанными для него методиками измерений содержания ртути в воздухе, воде, почве и биологических объектах подтвердил его надежность в работе, высокие эксплуатационные качества и всестороннюю метрологическую обеспеченность, которые делают возможным его широкое использование для организации многоцелевого ртутного мониторинга.

В частности, с его помощью уже проводится определение содержания ртути как на фоновых участках, так и вблизи промышленных предприятий с целью контроля выбросов; обследование помещений и населения после чрезвычайных происшествий, связанных с разливом ртути; сертификация продуктов питания.

В полевой модификации прибор подтвердил свою эффективность для определения аномальных концентраций ртути в сейсмоактивных районах, а также при поиске полезных ископаемых. По приведенному выше примеру использования прибора для мониторинга торфоболотных систем можно судить о больших перспективах и при эксплуатации в стационарных условиях.

1. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М.: ИМГРЭ, 1992. 169 с.

- Vasiliev O.F., Obolensky A.A., Yagolnitsa M.A. Mercury as a pollutant in Siberia: sources, fluxes and regional budget // Sci. Total Environ. 1998. V. 213. P. 73–84.
- Ковалев С.И., Маликова И.Н., Аношин Г.Н., Бадмаева Ж.О., Степин А.С. Глобальная и локальная составляющие атмосферных выпадений ртути на территории Алтая // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 1. С. 104–106.
- Regional and Global Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. NATO ARW. Novosibirsk, 1995.
- Катунь: Экогеохимия / Под ред. Н.А. Рослякова, А.Н. Дмитриева. Новосибирск: Наука, 1992. 183 с.
- Кветкус К.К. Исследования концентраций ртути в атмосфере: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1986. 17 с.
- Исследование аналитических характеристик авиационного атомно-абсорбционного зеемановского анализатора для аэрогеохимической съемки по газовым ореолам ртути: Отчет по х/д 366/85. НИИ ЗК при ЛГУ. Л., 1985.
- Альтман Э.Л., Ганеев А.А., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е. Некоторые применения эффекта Зеемана к атомно-абсорбционному анализу // Ж. прикл. спектроскопии. 1979. Т. XXX. Вып. 6. С. 987–990.
- Генина Е.Ю. Особенности измерения микроколичеств ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2000. 18 с.
- Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Кучмезов Д.О. Спектральные характеристики линии ртути 253,7 нм // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 7. С. 677–685.
- Антипов А.Б., Генина Е.Ю. Формирование дифференциального сигнала зеемановского атомно-абсорбционного анализатора // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 5. С. 500–505.
- Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Кашкан Г.В., Мельников Н.Г. Ртутный мониторинг // Оптика атмосф. и океана. 1994. Т. 7. № 11–12. С. 1630–1635.
- Конопелько Л.А., Кучмезов Д.О., Морозова М.М., Шолупов С.Е. Аппаратура и метрологическое обеспечение определения концентрации ртути: Сб. материалов научно-практической конференции «Ртуть. Комплексная система безопасности». СПб., 1996. С. 52–59.
- Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
- Газоанализатор ртутный РГА-11. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АМЯ2.770.001 ТО. 1992. 41 с.
- Антипов А.Б., Генина Е.Ю. Тонкие кюветы для проверки атомно-абсорбционных анализаторов ртути: Сб. трудов // III Научно-техническая конференция «Ртуть. Комплексная система безопасности». СПб., 1999. С. 98–103.
- Свидетельство № 08-48/034 о метрологической аттестации методики количественного химического анализа почв на содержание микроколичеств ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии. 1993.
- Свидетельство № 08-47/010 о метрологической аттестации методики количественного химического анализа мышечных тканей рыб, органов человека и животных на содержание микроколичеств ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии в варианте холодного пара. 1992.
- Horvat M. Mercury analysis and speciation in environment samples // NATO ASI Series 2: Environment. Global and Regional Mercury Cycles: Sources and Mass Balances. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publisher, 1996. С. 1–30.
- Biester H., Kilian R., Hertel C., Schöler H.F. Elevated Mercury Concentrations in Southern Patagonian Peat Bogs – An Anthropogenic Signal // II th Annual International

- Conference on Heavy Metals in the Environment, Contribution #1029. University of Michigan, School of Public Health, Ann. Arbor, MI, 2000 (CD-ROM).
21. *Геологический отчет о детальной разведке и доразведке торфяного месторождения «Таган» Томской области и Томского района.* Горький: Геологоразведочная партия Горьковского ГРЭ ПГО Торфгеология, 1981.
 22. *Васюганское болото (природные условия, структура и функционирование)* / Под ред. Л.И. Инишевой. Томск: ЦНТИ, 2000. 136 с.
 23. *Бояркина А.П., Васильев Н.В., Резчиков В.И., Тюлюпо Е.Б.* Нейтронно-активационный анализ торфа как свидетеля техногенного загрязнения атмосферы. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. С. 76–81.
 24. *Ртуть в окружающей среде Сибири: Оценка вклада природных и антропогенных источников. Итоговый доклад временного научного коллектива по проекту СКОПЕ «Оценка распространения ртути и ее роли в экосистемах».* 1994–1995 гг. 30 с.

A.B. Antipov, E.Yu. Genina, Yu.A. Golovatsky. **RGA gas analyzer and its application to environmental mercury monitoring.**

Atomic absorption analyzer with Zeeman background correction and techniques for determining mercury content in different media are presented. A possibility is demonstrated to use widely the analyzer for organization of multipurpose environmental mercury monitoring. The results of investigation of peat and marsh ecosystems are presented as an example.