

А.Б. Антипов, Г.В. Кашкан

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Рассмотрены результаты измерений концентрации ряда тяжелых металлов в воде и в воздухе над акваторией верхнего течения Волги. Измерения выполнены атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами. Измерения концентрации ртути проведены с помощью малогабаритного анализатора РГА-11 с зеемановской коррекцией фона.

Рост антропогенного воздействия на окружающую среду ставит контролирующие органы перед необходимостью осуществлять постоянный или периодический контроль за состоянием воздушного и водного бассейнов, почвы, биообъектов. Одной из важнейших задач такого контроля является определение токсичных металлов в объектах окружающей среды с помощью современного экспрессного высокочувствительного оборудования. В статье рассмотрены результаты измерений концентрации тяжелых металлов в окружающей среде, полученные с 27 июня по 7 июля 1993 г. по программе экологических измерений Симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения на теплоходе <Илья Репин>.

Содержание токсичных металлов определялось атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами.

Атомно-эмиссионный метод использован для определения в воде меди, титана, свинца, цинка, хрома, марганца, железа, ванадия, бария, никеля, висмута, молибдена, таллия, стронция, галлия и германия. Для регистрации спектров применялись: спектрограф ИСП-30, генератор УГЭ-4, микрофотометр МФ-2, фотопластинки ПФС-02. Определение выполнено в аттестованной лаборатории контроля окружающей среды Томского политехнического университета после завершения экспедиции. Пробы воды были отобраны и законсервированы согласно ГОСТу в семи городах по течению Волги: Угличе, Костроме, Ярославле, Нижнем Новгороде, Плесе, Твери. Металлы определялись по аттестованной методике. Погрешность определения 25 % на уровне концентраций 0,1 – 0,001 мг/л.

Ртуть определялась атомно-абсорбционным методом с помощью анализатора РГА-11 непосредственно на борту теплохода. Разработчик и изготовитель анализатора – КТИ <Оптика> СО РАН. РГА-11 выполнен в виде небольшого моноблока, имеющего массу 9 кг, позволяющего выполнять непрерывные измерения содержания ртути в воздухе. Для определения ртути в жидких средах и в почве прибор комплектуется двумя приставками, имеющими также малые габариты и приспособленными для работы в полевых условиях. Основные характеристики анализатора приведены ниже.

### ХАРАКТЕРИСТИКИ АНАЛИЗАТОРА РГА-11

|   |                           |
|---|---------------------------|
| Диапазон измеряемых концентраций паров ртути в атмосферном воздухе, нг/м <sup>3</sup> | . . . . . 30 – 10 000     |
| Время анализа атмосферного воздуха, с   | . . . . . 5               |
| Предел обнаружения ртути:   |                           |
| в жидкостях, мкг/л  | . . . . . 0,02            |
| в рыбе, нг/г  | . . . . . 1,0             |
| в растениях нг/г  | . . . . . 2,0             |
| в почве, нг/г   | . . . . . 1,0             |
| Время анализа пробы воды или почвы, с   | . . . . . 180             |
| Потребляемая мощность, Вт   | . . . . . 15              |
| Масса, кг   | . . . . . 9               |
| Габариты, мм <sup>3</sup>   | . . . . . 700 × 365 × 100 |
| Напряжение питания, В   | . . . . . 12              |

Предельно допустимая концентрация ртути в атмосферном воздухе 300 нг/м<sup>3</sup>, в воде 0,5 мкг/л, в почве 2000 нг/г, в рыбе 500 нг/г, в растениях 20 нг/г.

Анализ воздушных проб в диапазоне от фоновых до предельно допустимых концентраций производится в условиях естественного нахождения ртути в атмосфере без предварительного концентрирования на сорбентах. Высокая устойчивость анализатора к вибрациям позволяет производить измерения при движении на любом виде транспорта. Принцип действия анализатора РГА-11 (рис. 1) основан на методе дифференциального поглощения с использованием эффектов Зеемана и изотопического расщепления линии ртути с длиной волны 254 нм. Атмосферная ртуть представляет собой смесь нескольких изотопов. Вследствие различия массы ядер резонансная линия 254 нм расщеплена на ряд спектральных компонент. Цифры от 196 до 204 соответствуют атомной массе изотопа, а высота вертикальных линий – относительной интенсивности соответствующей компоненты в спектре естественной ртути.

При атмосферном давлении каждая из изотопических компонент испытывает столкновительное уширение (для <sup>202</sup>Hg см. рис. 1, кривая 1), а суммарный контур линии поглощения 254 нм принимает форму кривой 2. Источником излучения в анализаторе РГА-11 является высокочастотная лампа ВСБ-1, заполненная изотопом <sup>204</sup>Hg. В отсутствие магнитного поля доплеровский контур линии излучения 3 такой лампы попадает на склон суммарного контура. В анализаторе лампа помещена в продольное магнитное поле, расщепляющее линию 3 на две зеемановские компоненты  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  с различной круговой поляризацией. На рис. 1 приведено расщепление, соответствующее максимуму дифференциального поглощения зеемановских компонент атмосферной ртути.

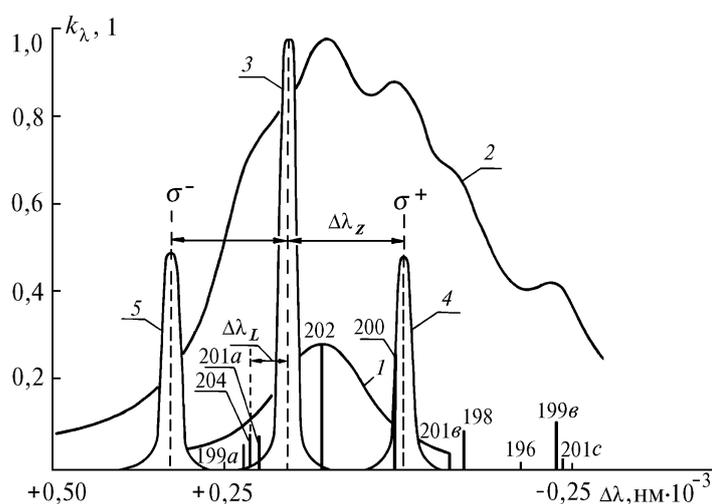


Рис. 1. Спектральные характеристики атомов ртути в области 254 нм. 1 – контур линии поглощения <sup>202</sup>Hg, уширенный столкновениями при атмосферном давлении; 2 – суммарный контур линии поглощения смеси изотопов, содержащихся в атмосферной ртути, состоящей из изотопов с массой ядер 196–204; высота вертикальных линий под цифрами соответствует относительной интенсивности спектральных линий изотопов; 3 – контур линии, излучаемой ртутной лампой низкого давления, заполненной изотопом <sup>204</sup>Hg; 4, 5 – компоненты зеемановского расщепления линии 3, когда лампа находится в продольном магнитном поле;  $\Delta\nu_L$  – сдвиг линии поглощения столкновениями при атмосферном давлении

Оптическая схема, реализующая описанный метод, приведена на рис. 2. Зеемановские компоненты, излучаемые моноизотопной ртутной лампой 1, помещенной в продольное магнитное поле, создаваемое постоянным магнитом 2, разделяются во времени с помощью резонансного фотоупругого модулятора поляризации 3, 4 и призмы Глана 5 из синтетического кальцита.

Фотоупругий модулятор состоит из пластины плавленого кварца и склеенного с ней кварцевого резонатора. Колебания, возбуждаемые пьезокварцем на резонансной частоте порядка 50 кГц, создают в пластине плавленого кварца механические напряжения, приводящие к модулированному на этой же частоте двойному лучепреломлению пластины.

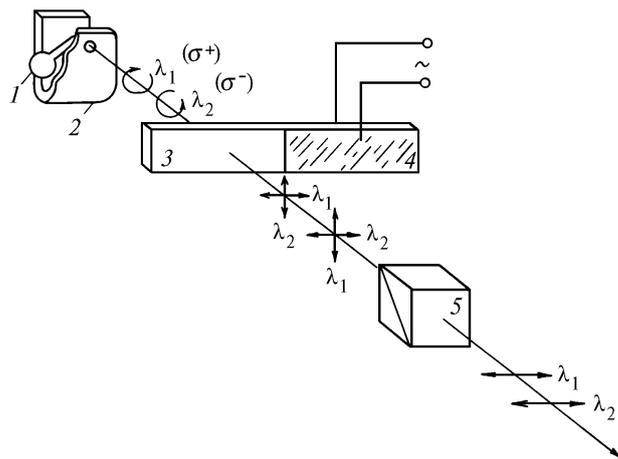


Рис. 2. Схема разделения во времени  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компонент зеемановского расщепления линии ртути  $\lambda=254$  нм, излучаемой лампой ВСБ-1, заполненной изотопом  $^{204}\text{Hg}$ .  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – длина волны излучения  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ - компонент зеемановского расщепления

Изменением амплитуды электрического сигнала, прикладываемого к пьезокварцу, добиваются того, что линейно-поляризованные  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ - компоненты поочередно с частотой модуляции выходят из излучателя. Далее излучение проходит через открытую шестиходовую кювету и попадает на фотоприемник. Все спектроскопические эффекты, используемые для модуляции излучения, имеют место в спектральном диапазоне шириной всего 0,004 нм, обеспечивая чрезвычайно высокую селективность анализа.

Содержание ртути в атмосферном воздухе фиксировалось на борту теплохода в течение дня. Содержание ртути в воде и в рыбе определялось по аттестованным методикам, сущность которых заключалась в разложении ртутьорганических соединений в щелочной среде с последующим восстановлением ионов ртути до атомов двуххлористым оловом в присутствии двухвалентного кадмия. Погрешность определения на уровне ПДК составляла не более 20 %.

Основные результаты определения токсичных металлов приведены в табл. 1 и 2. Результаты экологической экспедиции позволили сделать вывод о том, что определение ртути в объектах окружающей среды с помощью анализатора ртути РГА-11 в экспедиционных условиях представляет собой простую измерительную процедуру, лишенную систематических погрешностей. Использование атомно-эмиссионного метода для определения металлов не потеряло своей актуальности, благодаря широкому спектру определяемых элементов и достаточной для экологических задач чувствительностью.

Таблица 1

Содержание токсичных металлов в воде р. Волги с 27 июня по 7 июля 1993 г., мг/л

| N п/п | Место отбора    | Дата, время     | Cu     | Al    | Zn    | Pb     | Cr    | Mn    | Fe     | V     | Ba   | Ti    |
|-------|-----------------|-----------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|------|-------|
| 1     | Углич           | 29.06.93, 19.10 | 0,009  | 0,108 | 0,100 | 0,008  | 0,025 | 0,05  | 0,342  | 0,015 | 0,05 | 0,017 |
| 2     | Ярославль       | 30.06.93, 09.00 | 0,0047 | 0,122 | 0,121 | 0,0075 | 0,005 | 0,023 | 0,101  | 0,015 | 0,05 | 0,012 |
| 3     | Кострома        | 30.06.93, 17.00 | 0,0035 | 0,417 | 0,121 | 0,013  | 0,008 | 0,133 | 6,175  | 0,017 | 0,05 | 0,018 |
| 4     | Нижний Новгород | 01.07.93, 13.00 | 0,006  | 0,202 | 0,100 | 0,0092 | 0,005 | 0,038 | 0,167  | 0,012 | 0,16 | 0,019 |
| 5     | Нижний Новгород | 02.07.93, 19.00 | 0,004  | 0,125 | 0,108 | 0,0142 | 0,005 | 0,033 | 0,167  | 0,015 | 0,05 | 0,012 |
| 6     | Плес            | 03.07.93, 17.00 | 0,0012 | 0,125 | 0,108 | 0,0077 | 0,005 | 0,043 | 0,0083 | 0,012 | 0,05 | 0,013 |
| 7     | Тверь           | 06.07.93, 10.00 | 0,0019 | 0,095 | 0,142 | 0,0142 | 0,005 | 0,043 | 0,112  | 0,015 | 0,08 | 0,016 |
|       | ПДК             |                 | 0,001  | 0,5   | 1,0   | 0,03   | 0,1   | 10,0  | 0,5    | 0,1   | 0,1  | 0,1   |

Примечание. Ga, Ge, Mo, Tl, Sr < 0,0025 мг/л; Ni, Bi < 0,008 мг/л.

## Содержание ртути в воздухе, в воде, и в рыбе

| Место отбора проб                      | Дата     | Время | Воздух, нг/м <sup>3</sup> | Вода, мг/л | Рыба, мг/кг |
|--|----------|-------|---------------------------|------------|-------------|
| Углич (стоянка)                        | 29.06.93 | 19.00 | 20 – 40                   | 0,00024    | –           |
| Ярославль (на ходу)                    | 30.06.93 | 09.30 | 140 – 160                 | 0,00007    | –           |
|  | 30.06.93 | 11.15 | 20 – 40                   | –          | –           |
| Кострома (стоянка)                     | 30.06.93 | 19.00 | 70 – 80                   | < 0,00005  | 0,020       |
| Волгореченск (на ходу)                 | 30.06.93 | 21.00 | 100 – 120                 | –          | –           |
| Кинешма (на ходу)                      | 30.06.93 | 23.45 | 90 – 100                  | < 0,00005  | –           |
|  | 01.07.93 | 10.30 | 20 – 40                   | –          | –           |
| Нижний Новгород (стоянка)<br>(на ходу) | 01.07.93 | 20.30 | 100 – 120                 | < 0,00005  | 0,035       |
|  | 02.07.93 | 21.30 | 100 – 134                 | –          | –           |
| Плес                                   | 02.07.93 | 21.45 | 100 – 130                 | < 0,00005  | –           |
| Ярославль (стоянка)                    | 03.07.93 | 19.00 | 60 – 100                  | –          | –           |
| Рыбинск                                | 03.07.93 | 19.45 | 150 – 160                 | –          | –           |
|  | 04.07.93 | 09.00 | 140 – 150                 | –          | –           |
|  | 04.07.93 | 11.00 | 100 – 120                 | < 0,00005  | –           |
|  | 04.07.93 | 13.00 | 100 – 120                 | 0,00006    | –           |
| Новоокатово                            | 04.07.93 | 13.00 | 100 – 120                 | 0,00006    | –           |
| Тверь                                  | 04.07.93 | 19.30 | 100 – 120                 | –          | –           |
| Тверь (стоянка)                        | 05.07.93 | 09.30 | 40 – 50                   | –          | 0,092       |
|  | 06.07.93 | 09.45 | 80 – 90                   | < 0,00005  | –           |
|  | 06.07.93 | 15.15 | 130 – 150                 | < 0,00005  | –           |
|  |          |       |                           | –          |             |

Конструкторско-технологический институт <Оптика>  
СО РАН, Томск  
Томский политехнический университет

Поступила в редакцию  
17 января 1994 г.

A. B. Antipov, G. V. Kashkan. **Detection of Toxic Metals in the Environment.**

In this paper we discuss measurement results on the content of some heavy metals in water and in air above it obtained during an expedition to the upper reaches of Volga river. The measurements have been carried out using the atomic absorption and emission spectroscopic techniques. The concentration of mercury was measured with a compact RGA-11 analyzer which uses Zeeman background correction.