

**А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Г.В. Кашкан, Н.Г. Мельников**

### **РТУТНЫЙ МОНИТОРИНГ**

Дана оценка актуальности проблемы ртутного мониторинга. Обобщены сведения о типичных значениях концентрации ртути в различных объектах. Описаны принцип действия и конструкция зеемановского атомно-абсорбционного анализатора ртути. Анализатор и методики определения ртути в атмосфере, воде, почве и в биообъектах аттестованы Госстандартом РФ. Возможности ртутного мониторинга иллюстрируются рядом примеров.

Цель нашей работы заключалась в создании методов и средств измерения содержания ртути в атмосфере, воде, почве и в биологических объектах для решения задач контроля технологических процессов с участием ртути и ее соединений, а также в экологическом мониторинге обеспечения оперативных измерений и систематического контроля содержания ртути в средах от фоновых до предельно допустимых концентраций.

Металлическая ртуть и ряд ее соединений относятся к 1-й группе чрезвычайно токсических веществ. Они поступают в атмосферу в составе газообразных выделений и дымов, в виде техногенной пыли, попадают со сточными водами в водоемы, а из воды и атмосферы переходят в почву, где их миграционные процессы существенно замедляются. Содержание ртути в природной среде представлено ниже.

#### **Содержание ртути в природной среде (по литературным источникам)**

##### *Атмосфера*

Средняя концентрация	20 нг/м <sup>3</sup> (фоновый уровень 5 нг/м <sup>3</sup> )
В атмосфере городов:	
Чикаго	3–39 нг/м <sup>3</sup>
Сан-Франциско	0,5–50 нг/м <sup>3</sup>
Над обогащенными ртутью почвами	20–200 нг/м <sup>3</sup>
Вблизи рисовых полей, где использовались ртутные фунгициды	до 10000 нг/м <sup>3</sup>
Около оживленной автомагистрали (Япония)	до 18000 нг/м <sup>3</sup>
В деревне, около большой шахты по добыче руды (Испания)	до 800000 нг/м <sup>3</sup>
При 24°C атмосфера, насыщенная парами ртути, содержит	1800000 нг/м <sup>3</sup>
ПДК в свободной атмосфере	300 нг/м <sup>3</sup>
ПДК рабочей зоны	
среднесменная	5000 нг/м <sup>3</sup>
разовый выброс	10000 нг/м <sup>3</sup>

##### *Вода*

Среднее содержание ртути в океанических водах (как правило, ниже 300 нг/л)	50 нг/л
Естественное содержание в речной воде	до 200 нг/л
Реки в долинах Западной Европы, впадающие в Северное море залив Минамата	400–700 нг/л до 600 нг/л
Растворимость паров ртути в воде, свободной от воздуха	
при комнатной температуре	20 мкг/л
в присутствии кислорода	40 мкг/л
ПДК в воде (США)	1000 нг/л

*Почва, горные породы*

Средняя концентрация ртути в земной коре	0,08 мг/кг ( $8 \cdot 10^{-6}\%$ )
В минералах рудных месторождений	от $8 \cdot 10^{-6}$ до 2%
В минералах, служащих сырьем для добычи ртути	до 85%
В газовых месторождениях Днепровско-Донецкой впадины	от 0,01 до 110 мкг/м <sup>3</sup>
Фоновое содержание (США)	0,1 мг/кг
ПДК для почвы	2 мг/кг

*Растения и продукты питания*

Растения	0,001–0,04 мг/кг сухой массы
ПДК для растений	0,5–1 мг/кг
Овощи	0,001–0,033 мг/кг сырого вещества
ПДК для овощей	0,02 мг/кг
Фрукты	0,001–0,012 мг/кг « «
ПДК для фруктов	0,01 мг/кг
Ягоды	0,001–0,017 мг/кг « «
Зерно	0,001 – 0,06 мг/кг « «
ПДК для зерна	0,01 мг/кг
Картофель	0,001–0,015 мг/кг « «
Лишайники	0,05–0,2 мг/кг

*Рыбы*

Бентофаги	0,2 мкг/г
Рыбы, питающиеся планктоном и беспозвоночными	0,2–0,5 мкг/кг
Хищные рыбы	более 1 мкг/кг

Помимо производителей ртути и ее соединений наиболее крупными потребителями ртути, ответственными за загрязнения среды, являются:

- электротехническая промышленность (люминесцентные лампы),
- производство хлора и каустика,
- производство и рафинирование цветных металлов,
- сельское хозяйство (фунгициды),
- оборонная промышленность.

Применение детонаторов из гремучей ртути при добыче полезных ископаемых с помощью взрывов повышает концентрацию паров ртути в забое до уровня 28 – 100 ПДК. В последнее время интенсивно ведутся разработки систем для извлечения ртути из огромного количества отработавших люминесцентных ламп. Технологические и экологические службы этих и многих других производств, а также многочисленные региональные экологические службы сегодня крайне нуждаются в средствах надежного оперативного и текущего контроля содержания ртути в средах. Эти средства должны быть обеспечены специальными аналитическими методиками. Особо отметим, что и средства и методики должны быть обязательно сертифицированы Госкомитетом по стандартизации, метрологии и сертификации.

На сегодняшний день технологические и экологические службы не располагают универсальными методами и средствами для надежного оперативного и текущего контроля содержания ртути в окружающей среде. Так, средства, обладающие высокой портативностью (Jerome-411), имеют недостаточные чувствительность и селективность, а высокочувствительные и высокоселективные приборы (Zeeman-6000) относятся к классу стационарного лабораторного оборудования.

КТИ <Оптика> СО РАН разработал и выпускает малыми сериями анализатор ртути РГА-11. Прибор, обладающий более высокими, чем у отечественных и зарубежных аналогов, оперативностью, селективностью и чувствительностью, внесен в Госреестр средств измерений РФ. Габаритные размеры анализатора 700×365×100 мм, масса 10 кг, питание – от источника постоянного тока напряжением 12 В, мощностью 12 Вт.

При анализе газовых сред и почв не требуется пробоподготовки и предварительного концентрирования ртути на сорбентах. Малогабаритный анализатор может быть использован при пешеходной съемке, а также с применением разного рода носителей (автомобиль, мотодельтоплан, вертолет), легко может быть включен в состав как стационарных, так и

мобильных комплексов технологической аппаратуры. Уровень автоматизации обеспечивает свободное подключение к вычислительным сетям и комплексам предприятий и отраслей.

Принцип действия газоанализатора РГА-11 основан на методе дифференциального поглощения с использованием эффектов Зеемана и изотопического расщепления спектральной линии с длиной волны 253,7 нм (рис. 1).

Атмосферная ртуть представляет собой смесь нескольких изотопов. Вследствие различия массы ядер линия поглощения такой смеси расщепляется на ряд спектральных компонент. Цифры от 196 до 204 соответствуют атомной массе изотопов, а высота вертикальных линий – относительной интенсивности соответствующей компоненты изотопического расщепления линии ртути. При атмосферном давлении каждая из изотопических компонент испытывает столкновительное уширение (для  $^{202}\text{Hg}$  показано кривой 1), а суммарный контур линии поглощения 253,7 нм принимает форму, показанную кривой 2. Источником излучения в анализаторе служит высокочастотная безэлектродная лампа типа ВСБ-1, заполненная изотопом  $^{204}\text{Hg}$ .

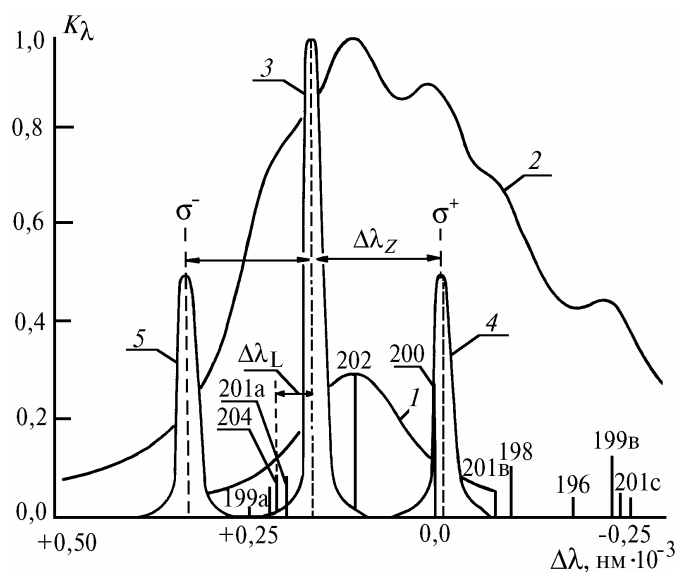


Рис. 1. Спектральные характеристики атомов ртути в области 254 нм: 1 – контур линии поглощения изотопа  $^{202}\text{Hg}$ , уширенный столкновениями при атмосферном давлении; 2 – суммарный контур линии поглощения смеси изотопов, содержащихся в атмосферной ртути; (196–204)–массы ядер изотопов, высота вертикальных линий под цифрами соответствует относительной интенсивности спектральных линий изотопов; 3 – контур линии, излучаемой ртутной лампой низкого давления, заполненной изотопом  $^{204}\text{Hg}$ ; 4,5 – компоненты зеемановского расщепления линии 3 при помещении лампы в продольное магнитное поле;  $\Delta\lambda_z$  – сдвиг линии поглощения столкновениями при атмосферном давлении

В отсутствие магнитного поля доплеровский контур 3 линии излучения такой лампы попадает на склон суммарного контура. Накладывая продольное магнитное поле, линию 3 расщепляют на две зеемановские спектральные компоненты  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  с различной круговой поляризацией. На рис. 1 приведено расщепление  $\Delta\lambda_z$ , соответствующее максимуму дифференциального поглощения компонент суммарным контуром.

На рис. 2 приведена оптическая схема, реализующая описанный метод. 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 из исландского шпата 5. Фотоупругий модулятор состоит из пластины плавленого кварца и склеенного с ней кварцевого резонатора. Колебания, возбуждаемые пьезокварцем на резонансной частоте 50 кГц, создают в пластине плавленого кварца механические напряжения, приводящие к модулированному на этой частоте двойному лучепреломлению в пластине. Изменением амплитуды электрического сигнала, прикладываемого к пьезо кварцу, и поворотом призмы Глана добиваются того, чтобы линейно поляризованные  $\sigma^+$ -и  $\sigma^-$ -компоненты поочередно с частотой модуляции выходили из излучателя. Далее излучение проходит через оптическую

кювету и попадает на фотоприемник (ФЭУ). Отметим, что все спектроскопические эффекты, используемые для модуляции, наблюдаются в спектральном диапазоне шириной всего 0,004 нм. Дополнительные приставки к газоанализатору обеспечивают возможность определения содержания ртути в жидкостях, почвах и биологических объектах.

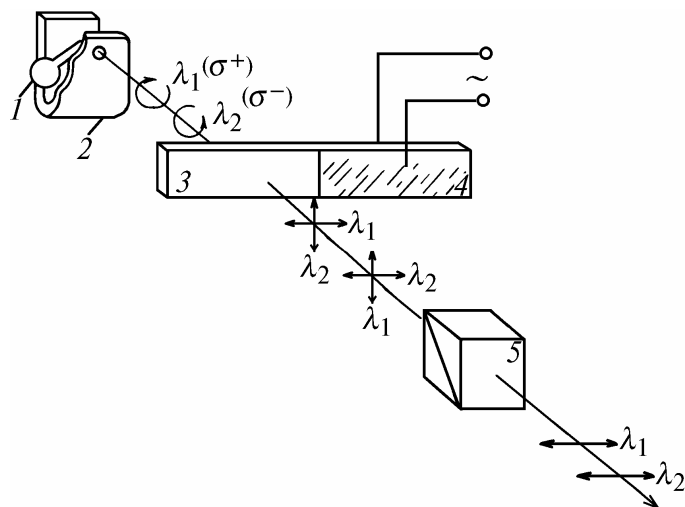


Рис. 2. Схема разделения во времени  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компонент зеемановского расщепления линии ртути  $\lambda=254$  нм, излучаемой лампой ВСБ-1, заполненной изотопом  $^{204}\text{Hg}$ : 1 – лампа, 2 – постоянный магнит, 3,4 – резонансный модулятор поляризации, 5 – призма Глана,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – длина волны излучения  $\sigma^+$ -и  $\sigma^-$ -компонент зеемановского расщепления

Диапазон измеряемых концентраций паров ртути в атмосферном воздухе – от 30 до 10000 нг/м<sup>3</sup> при времени анализа 5 с. Определение неорганической ртути в водных средах ведется из объема 2 мл, диапазон измеряемых содержаний – от 0,1 до 50 нг при времени анализа 180 с. Для определения органических форм ртути в воде или биообъектах существует несколько способов: разложение сильными окислителями или использование щелочной среды в присутствии катализатора и др.

Определение ртути в твердых образцах ведется путем отжига образца при температуре 700°C в герметичном приборе УВ-1, предел обнаружения – 0,001 мг/кг при времени определения 20 с. При анализе почвы в районе стрелкового стенда обнаружена концентрация ртути, в 40 раз превышающая фоновые значения концентрации в почве окружающих стенд полей. Источник ртути – гремучая ртуть, содержащаяся в капсюлях-воспламенителях охотничьих патронов.

Методика определения ртути в воздухе, почве, воде, рыбе, мясе с помощью РГА-11 метрологически аттестованы в Госстандарте РФ. Методики определения ртути в природных, сточных, питьевых водах и в сельскохозяйственной продукции готовятся к аттестации.

Номер пробы	Концентрация ртути в мышечной ткани рыб, мкг/кг	
	РГА-11	<PERKIN ELMER>
1	0,26	0,26
2	0,16	0,15
3	0,26	0,22
4	0,30	0,33
5	0,22	0,21
6	0,22	0,19
7	0,42	0,35
8	0,35	0,35

В таблице представлены результаты сопоставительных анализов мышечной ткани рыбы на содержание Hg, полученные с помощью РГА-11 и атомно-абсорбционного спектрометра фирмы <PERKIN ELMER>. Расхождение в результатах не более 5%.

Применение газоанализатора РГА-11 для контроля загрязнения ртутью помещений иллюстрируется рис. 3. Газоанализатор был установлен в переходе между корпусом микроэлектроники и оптическим корпусом КТИ <Оптика>. Источником паров ртути служил капсюль Жевело. За начало отсчета времени принят момент выстрела, произведенного в

комнате на первом этаже оптического корпуса. На рис. 3 показано изменение концентрации паров ртути в точке наблюдения. В выходной день при выключенной вытяжной вентиляции максимум концентрации паров ртути в этой же точке достигал  $2500 \text{ нг/м}^3$ . Представленные на рис. 3 данные демонстрируют возможность использования паров ртути в качестве трассера при оценке работы систем приточной и вытяжной вентиляции в помещениях.

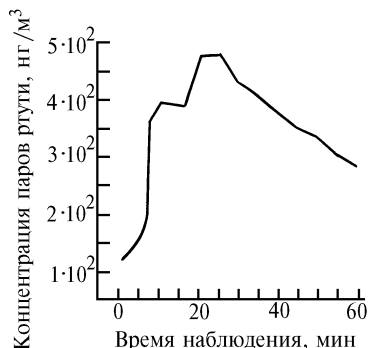


Рис. 3. Изменение концентрации паров ртути после выстрела

1. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Л.: Химия, 1980, 343 с.
2. К р и т е р и и санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Ч. 1. Ртуть: Совместное издание ВОЗ и Программы ООН по окружающей среде. М.: Медицина, 1979, 149 с.
3. И л ь и н В. Б., Ю д а н о в Л. А. // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналитический обзор. Ч. 2. Процессы биоаккумуляции и экотоксикология. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989. 154 с.
4. С а н и т а р н ы е правила при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением. М.: ПИК ВИНТИ, 1989. 50 с.

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

Поступила в редакцию  
15 июля 1994 г.

A. B. Antipov, E. Yu. Genina, G. V. Kashkan, N. G. Mel'nikov. **Mercury Monitoring.**  
An actuality of mercury monitoring is estimated. The information about typical values of mercury concentrations in various objects is summarized. The principle of operation of Zeeman atomic absorption analyzer is described. The analyzer and techniques for determination of mercury content in atmosphere, water, soil and biological objects have been tested by National service of legal metrology. The possibilities of mercury monitoring are illustrated by number of examples.