

УДК 543.3

*Г.В. Березуцкая*

### **Модификация метода US EPA 1631 для определения низких концентраций ртути в водных экосистемах**

*G.V. Berezutskaya*

### **Modification of the US EPA 1631 Method to Detect Low Concentrations of Mercury in Aquatic Ecosystems**

Модифицирован метод определения ртути в различных типах вод US EPA 1631 «Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor AFS». В соответствии с критериями качества метода US EPA 1631 проведена оценка модифицированного метода. Методика применена для определения ртути в бассейнах рек Чуя, Обь и Новосибирского водохранилища.

**Ключевые слова:** ртуть, предел обнаружения, методика US EPA 1631, модифицирование методики, низкие концентрации, вода.

The article describes modified method to detect mercury in various types of water using US EPA 1631 «Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor AFS». In accordance with the criteria of US EPA 1631 method quality the author evaluated the modified method. The technique was applied to the determination of mercury in the basin of the Chuya River, Ob River and the Novosibirsk Reservoir.

**Keywords:** mercury, detection limit, US EPA 1631 method, techniques modification, low concentrations, water.

Ртуть и ее соединения относятся к наиболее опасным токсичным веществам, являются веществами 1-го класса опасности, и их содержание строго лимитируется во всех компонентах окружающей среды: питьевой воде, воздухе и продуктах питания. Ртуть издавна используется в различных отраслях деятельности человека, ее токсичность известна с древних веков, но только в третьем тысячелетии появились новые сведения о глобальном ртутном загрязнении окружающей среды. Ртуть можно назвать постоянным загрязняющим веществом, которое, однажды попав в окружающую среду, в процессе своего круговорота переходит из воздуха в воду, в водные организмы, в пищу людей, и эти циклы продолжительны [1].

Существует большое количество методов определения ртути и ее соединений, таких как атомно-абсорбционные, атомно-флуоресцентные, атомно-эмиссионные, хроматографические, нейтронно-активационные, электрохимические, спектрофотометрические и др. Методы характеризуются различными пределами обнаружения, селективностью, экспрессностью, стоимостью аппаратного оформления и выполняемых анализов. Аналитические методы определения ртути выбираются в зависимости от природы образцов и в частности от уровней концентрации ртути в них. Низкие уровни содержания ртути требуют применения исключительно чувствительных методов аналитического контроля (так, в незагрязненных природных водах ее содержание не превышает 5–15 нг/л).

В российских условиях необходимы адаптация современных методов измерения ртути к имеющемуся инструментальному оснащению, поиск подходов, помогающих минимизировать погрешности на всех стадиях определения ртути: от пробоотбора до анализа и получать корректные результаты на уровне фоновых содержаний ртути в окружающей среде [2]. Наиболее перспективным и универсальным для повышения чувствительности является метод перевода ртути в газовую фазу после ее восстановления до летучей атомарной формы и последующего концентрирования на коллекторах из благородных металлов – метод «холодного пара».

Стандартным методом определения ртути в различных типах вод, принятым в США, является метод US EPA 1631 «Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor AFS» – «**Определение ртути в воде посредством окисления, барботирования, улавливания на золотом сорбенте и детекции атомно-флуоресцентной спектрометрией методом “холодного пара”**» [3]. Метод разработан Агентством США по охране окружающей среды и впервые утвержден в 1995 г. С этого времени он широко используется в мировой практике экологического контроля. Метод позволяет измерять при использовании AFS ультрамалые концентрации ртути – 0,05 нг/л, а при соблюдении определенных условий – еще более низкие (до 0,025 нг/л) [4].

В нашей работе метод модифицирован к имеющемуся оборудованию и возможностям Химико-аналитического центра ИВЭП СО РАН. В рабо-

те использовался анализатор ртути «АГП-01», детекция проводилась атомно-абсорбционным методом. Для определения ртути в растворах к анализатору сконструировали специальную приставку (склянка с барботером) и установили дополнительный компрессор, что позволило увеличить объем анализируемой пробы до 50 мл. Предварительно всю лабораторную посуду и оборудование, контактирующие с образцами, специально обработали, реактивы проверили на содержание ртути, посуду очистили с использованием монохлорида брома и до анализа хранили заполненной подкисленной дистиллированной водой, растворы реагентов (SnCl<sub>2</sub> и др.) для анализа продували аргоном для удаления следов ртути. Брли посуду марки PET (полиэтилентерифталат) ввиду удобства работы в полевых условиях, низкой проницаемости газов, прозрачности и доступности.

Согласно требованиям метода US EPA 1631 (Revision E, 2002) [3] каждая лаборатория должна продемонстрировать соответствие своих возможностей установленным критериям и характеристикам метода. Каждый раз, когда метод модифицируется, лаборатория должна повторять процедуру контроля качества, и полученные результаты тестов должны соответствовать принятым критериям метода (табл. 1). Тесты контроля качества, демонстрирующие соответствие модифицированного метода:

- 1) соответствие «холостых» проб;
- 2) минимальная 5-точечная калибровка стандартов;
- 3) анализ IPR – **начальной прецизионности и степени извлечения**;
- 4) анализ MS и MSD – метод добавок «введено-найдено»;
- 5) определение методического предела обнаружения.

Таблица 1

Критерии контроля качества метода 1631 US EPA (Revision E, 2002)

Начальная точность и степень извлечения (IPR), %	
Начальная точность (RSD)	21
Степень извлечения (Recovery)	79–121
Влияние матрицы пробы (MS и MSD)	
Степень извлечения (Recovery)	71–125
Относительный процент различия (RPD)	24

По критериям качества метода US EPA 1631 проведена оценка модифицированного нами метода по всем перечисленным выше пунктам [5]. Полученные результаты даны в таблице 2. Оценка модифицированной методики по критериям IPR показала, что IPR соответствует принятым критериям, так, относительное стандартное отклонение составило 2,2%, степень извлечения – 106%. Между MS и MSD вычисляли относительный процент различия – 4,9, что полностью соответствует принятым критериям качества. Для определения методического предела обнаружения были приготовлены в идентичных условиях 10 «холостых» проб на дистиллированной воде. «Холостой» опыт (Blank) – это критическая

величина для измерения ультранизких концентраций ртути. Blank содержит дистиллированную воду и все те реагенты, которые используются для приготовления калибровочных стандартов и анализа проб. Загрязнения, вносимые реактивами, учитывались «реактивным холостым» опытом. «Реактивный холостой» опыт – это процедура двукратного удаления ртути из пробы с последующим добавлением всех применяемых в анализе реактивов и повторным анализом пробы. Калибровочные стандарты готовились в аналогичных условиях в PET-бутылках объемом 0,5 л. Методический предел обнаружения, рассчитанный по 3σ-критерию для 10 холостых проб, равен 1 нг/л.

Таблица 2

Оценка модифицированной методики по критериям контроля качества метода US EPA 1631

Начальная точность и степень извлекаемости (IPR), %		
	Полученные результаты	Критерий метода
Начальная точность (RSD)	2	21
Степень извлечения (Recovery)	106	79–121
Влияние матрицы пробы (MS и MSD), %		
Относительный процент различия (RPD)	5	24
Степень извлечения (Recovery)	MS – 91 MSD – 87	71–125

Уровни содержания растворенных форм ртути в воде бассейнов рек Чуя, Обь и Новосибирского водохранилища

Объект исследования	Чуя (n = 37)	Обь (n = 8)	Новосибирское водохранилище (n = 9)	ПДК <sub>в</sub> [6] / ПДК <sub>вр</sub> [7]	Фоновые концентрации [8–10]
Природная вода, мкг/л	0,016–0,075	0,018–0,034	0,010–0,032	0,5/0,01	0,0001–0,015 0,03–0,07

Выводы. Результаты, полученные с помощью модифицированной методики на анализаторе АГП-01, полностью соответствуют принятым критериям качества метода US EPA 1631 «Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor AFS», и ее можно применять для измерения ртути в природных водах.

Методика применена для определения ртути в бассейнах рек Чуя, Обь и Новосибирского водохранилища. Была выбрана сеть контрольных створов наблюдения на перечисленных реках.

Концентрации ртути в воде определяли с концентрированием ртути на золотом сорбенте анализатора

«АГП-01». Предел обнаружения – 0,005 мкг/л (вычисленный как  $3\sigma$  стандартного отклонения 10 «холостых» измерений). Для построения градуировочных графиков использовали стандартные растворы ГСО. Фон реактивов и погрешность стадий хранения и пробоподготовки учитывали проведением «холостого» опыта. Полученные результаты анализа представлены в таблице 3.

В исследованных образцах воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, превышение ПДК<sub>в</sub> и ПДК<sub>вр</sub> не выявлено.

### Библиографический список

1. Эйрих С.С. Особенности распределения и миграции ртути в водных экосистемах бассейнов рек Катунь и Томи : дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 1999.
2. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. – Новосибирск, 2000.
3. US EPA Method 1631, Revision E. Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303). – Washington, 2002.
4. Эйрих С.С., Швиковски М. Опыт использования атомно-флуоресцентного анализатора «Mercur» для определения низких концентраций ртути в пробах льда и снега // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики : сб. тр. / под ред. А.Г. Волосова. – М., 2005.
5. Березуцкая Г.В., Эйрих С.С. Использование модифицированного метода US EPA 1631 для снижения предела обнаружения ртути на анализаторе «АГП-01» // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты : материалы международного симпозиума. Москва, 7–9 сентября 2010 г. – М., 2010.
6. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Госкомсанэпиднадзор РФ. – М., 2003.
7. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение : введ. 1999–04–28. – М., 1999.
8. Лапердина Т.Г. Определение форм ртути в объектах окружающей среды // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики : сб. тр. / под ред. А.Г. Волосова. – М., 2005.
9. Horvat M. Mercury analysis and speciation in environmental samples // Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. Kluwer Academic publishers, 1996.
10. Янин Е.П. Ртуть, человек, окружающая среда: краткий очерк. – М., 2005.