

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАЗРАБОТОК В ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Орешкин В.Н.¹, Цизин Г.И.², Митенко Г.В.¹

¹Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино, Россия

²Московский государственный университет, Химический факультет,
Москва, Россия

*sergei_alekseev@rambler.ru, tsisin@analyt.chem.msu.ru,
gen.mitenko@yandex.ru*

Рассмотрена эффективность применения новых разработок в электротермическом атомно-абсорбционном анализе для контроля следов тяжёлых металлов – кадмия и свинца в речной воде (и в составе взвешенного вещества). Обсуждаются тренды в изменении концентраций этих элементов во времени в воде и взвеси при использовании различных вариантов анализа.

Ключевые слова: **речная вода, пробоподготовка, тяжёлые металлы, электротермический атомно-абсорбционный анализ.**

Введение. Информация о распространённости в природных водах ряда тяжёлых металлов (кадмий, свинец, ртуть и др.) на уровне ультрамалых фоновых концентраций ограничена и часто противоречива [1-5]. Так, оценки среднего содержания растворённых форм кадмия и свинца в речных водах могут отличаться в 10 раз и более [1, 4]. В геоэкологических исследованиях широко используют высокочувствительные методы анализа: атомно-абсорбционную спектроскопию с электротермической атомизацией, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой [1-3, 6-8, 10]. Но определение ультрамалых количеств металлов остаётся сложной задачей. Аналитический цикл включает обычно продолжительный этап химической пробоподготовки с предварительным концентрированием элементов. На этом этапе, как известно, велики риски загрязнения образцов или потерь элементов (химические реактивы, посуда, инструменты, оборудование и др.) [6, 12]. Влияние стадий предварительной пробоподготовки вероятно недооценивается и нередко выявляется только при эколого-геохимической интерпретации результатов анализа [1, 2]. Различные способы пробоподготовки применяют в электротермическом атомно-абсорбционном (АА) анализе. В настоящем сообщении показана эффективность новых

технологий предварительной подготовки образцов с отделением/концентрированием элементов непосредственно в электротермическом тигельном атомизаторе [9-11].

Экспериментальная часть. В работе использовали АА-спектрофотометр «Сатурн-2», оборудованный специальным блоком атомизации, позволяющим устанавливать различные типы графитовых тигельных электротермических атомизаторов твёрдых образцов [9-11]. Отбор воды (р. Ока, район Приокско-террасного заповедника) проводили полиэтиленовыми сосудами вдали от берега (гор. 0-0,5 м). Взвеси выделяли мембранной ультрафильтрацией (фильтры с размером пор 0,45 мкм) в соответствии с методиками, применяемыми в геохимических исследованиях [1, 2]. Для определения кадмия и свинца применяли различные варианты прямого и сорбционно-АА анализа с предварительным концентрированием на ДЭТАТА-сорбенте (полистирольный сорбент с конформационно подвижными аминокарбоксильными группировками [6]). Концентрирование элементов из вод и растворов после разложения взвеси осуществляли в статических (вне атомизатора) и динамических условиях (непосредственно в тигельном атомизаторе). При анализе твёрдой взвеси и концентратов применяли низко- и высокотемпературную термообработку с отделением элементов селективным фракционным испарением в атомизаторе и последующей атомизацией конденсата. Реализация этих подходов упрощает пробоподготовку и снижает риски загрязнения образцов и потерь элементов [9-11].

Результаты и их обсуждение. С применением различных вариантов АА-анализа получены данные о содержании кадмия и свинца в речной воде и взвеси с мая по сентябрь в разные годы (Рис. 1, 2). Таким образом, можно проследить временную изменчивость концентрации этих элементов. Прежде всего, отметим, что содержание кадмия в образцах воды изменяется в пределах 0,005-0,2 мкг/л, а свинца – 0,05-0,6 мкг/л. В материале взвеси содержание элементов колеблется в пределах 0,1-1,6 мкг/г (кадмий) и 10-50 мкг/г (свинец). Эти результаты сопоставимы с данными для незагрязнённых или слабо загрязнённых речных вод [1-5]. Как видно, удовлетворительно согласуется большая часть результатов, полученных с применением различных технологий подготовки образцов. Однако в двух образцах воды и образце речной взвеси данные определений существенно различаются (кадмий – июнь, июль 2008 г.; свинец – сентябрь 2013 г.). Поэтому тренды в изменении концентрации элементов в воде и взвеси не всегда совпадают и могут быть противоположны. Так содержание кадмия в образцах воды (2008 г.) слабо изменяется в период май-июль и заметно возрастает в сентябре (динамическое концентрирование в атомизаторе). Другая тенденция – значительное увеличение содержание элемента в июне и резкое падение в июле выявляется при

использовании другой технологии пробоподготовки (концентрирование в статических условиях вне атомизатора). Содержание свинца в образцах воды (2013 г.) возрастает в период май-сентябрь (динамическое концентрирование в атомизаторе). Эта закономерность не подтверждается, если использовать результаты полученные с применением стадии концентрирования в статических условиях: в сентябре, содержание свинца уменьшается и значительно ниже, чем в июне и мае. Однако эксперимент с дополнительным введением элементов в образцы воды показал, что вероятно, на стадии концентрирования в статических условиях произошло загрязнение концентрата кадмием и потери свинца. Таким образом, не существует ни резкого увеличения концентрации кадмия в воде (июнь 2013 г.), ни падения концентрации свинца (сентябрь 2013 г.).

Различные выводы могут быть сделаны об изменчивости концентрации кадмия в материале взеси (2008 г.). Содержание кадмия увеличивается в период май-июль и уменьшается в сентябре (термическое разложение твёрдого образца и селективное фракционное концентрирование элементов в атомизаторе). Другая закономерность – резкое уменьшение концентрации в июле и увеличение в сентябре выявляется при использовании стадии химической пробоподготовки (разложения взеси и концентрирование в статических условиях вне атомизатора). Такие тренды не подтверждаются экспериментом с введением элемента в образцы взеси (рис. 2). На стадии химической пробоподготовки взеси, по-видимому, произошла потеря кадмия. Таким образом, экспериментальный материал свидетельствует, что трудноконтролируемые потери элементов или загрязнение образцов на стадиях химической пробоподготовки возможны и могут сильно исказить существующие закономерности распределения и динамики содержания тяжёлых металлов водах и взвесах.

Заключение. В геоэкологических исследованиях микроэлементного состава вод и взвесей перспективно использовать варианты электротермического АА-анализа, в которых упрощена пробоподготовка (нет стадии растворения концентратов и взвесей), а предварительное концентрирование элементов осуществляется непосредственно в атомизаторе. На примере кадмия и свинца показано, что достигается снижение рисков загрязнения или потерь элементов. Следовательно, могут быть получены данные о содержании следов тяжёлых металлов в воде и взвеси более соответствующее истинным природным значениям.

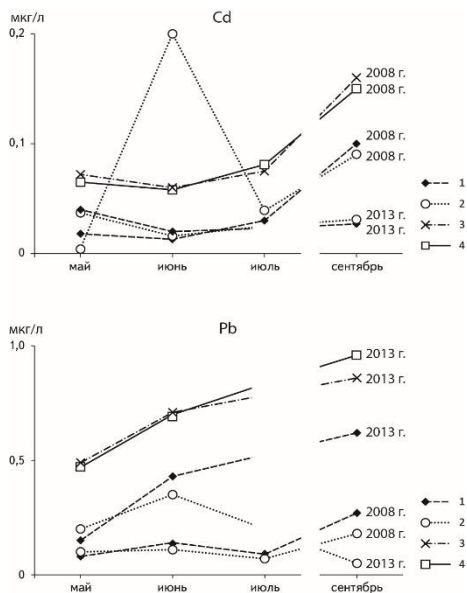


Рисунок 1. Применение АА-метода для контроля содержания кадмия и свинца в речной воде (р. Ока, Приокско-Террасный Заповедник).

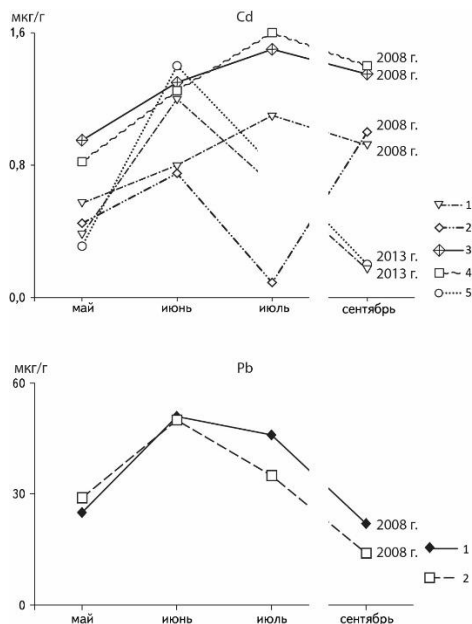


Рисунок 2. Применение АА метода для контроля содержания кадмия и свинца в речной воде (р. Ока, Приокско-Террасный Заповедник).

Способ пробоподготовки фильтрата: 1 – динамический вариант сорбционного концентрирования элементов на ДЭТАТА-сорбенте в атомизаторе, 2 – статический вариант концентрирования элементов на ДЭТАТА-сорбенте вне атомизатора, 3 – тоже, что и 1, но с дополнительным введением в образец элементов (Cd 0,05 мкг/л, Pb 0,3 мкг/л), 4 – тоже, что и 2, но с дополнительным введением в образец элементов (Cd 0,05 мкг/л, Pb 0,3 мкг/л).

Способ пробоподготовки твёрдой взвеси: 1 – термическое разложение и селективное фракционное концентрирование элементов в атомизаторе, 2 – растворение и статический вариант концентрирования элементов на ДЭТАТА-сорбенте вне атомизатора, 3 – тоже, что и 1, но с дополнительным введением в образец кадмия (0,5 мкг/г), 4 – тоже, что и 2, но с дополнительным введением в образец кадмия (0,5 мкг/г), 5 – растворение взвеси и динамический вариант концен-трирования кадмия на ДЭТАТА-сорбенте в атомизаторе.

Список литературы

1. Гордеев В.В. Геохимия системы река-море. М., ИП Матушкина, 2012. 452 С.
2. Гордеев В., Орешкин В.Н. Серебро, кадмий и свинец в водах реки Амазонки, ее притоков и эстуария // Геохимия. 1990, №2. С.244-256.
3. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 С.
4. Gaillardet, J.; Viers, J.; Dupre, B Trace Elements in River Waters / Treatise on Geochemistry, Vol. 5. Editor: James I. Drever. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 605. ISBN 0-08-043751-6. Elsevier, 2003., p.225-272.
5. Савенко В. С. Химический состав материкового стока твердых веществ // Геохимия. 2007. № 8. С. 889–897.
6. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 С.
7. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. 2009, М.: Техносфера, 2009. 784 С.
8. В.Н. Майстренко, В.И. Сафарова. Аналитический контроль объектов окружающей среды в Российской Федерации // Жур. аналит. химии. 2011, Т. 66, № 11. С. 1218-1227.
9. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Электротермическое атомно-абсорбционное определение элементов в природных водах и взвесьях после выделения концентратов на мембранных фильтрах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013, Т. 79, № 3. С. 18-20.
10. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Опыт конструирования и применения тигельных электротермических атомизаторов для атомно-абсорбционного анализа твердых образцов // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 3. С. 307-315.
11. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Пробоподготовка в тигельных атомизаторах при атомно-абсорбционном определении кадмия и свинца в природных водах // Вест. Мос. Ун-та. Серия 2: Химия, 2015. Т. 56, № 4. С. 205-211.
12. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010, 243 С.

**APPLICATIONS OF NEW ANALYTICAL
APPROACHES TO GEOECOLOGICAL STUDIES OF
MICROELEMENT COMPOSITION OF NATURAL
WATER**

Oreshkin V.N.¹, Tsisin G.I.², Mitenko G.V.¹

¹Institute of Basic Biological Problems, Pushchino, Russia,

²Moscow State University, Moscow, Russia

sergei_alekseev@rambler.ru, tsisin@analyt.chem.msu.ru,

gen.mitenko@yandex.ru

The efficiency of new electrothermal atomic absorption analysis approaches to the control of heavy metal traces (Cd, Pb) in river water is considered. Time-dependent trends in the concentration of these elements in water and suspended matter do not necessarily coincide for the data of different variants of the analysis

Keywords: river water, water samples preparations, heavy metals, electrothermal atomic absorption analysis.