

УДК 543.906+614.838.7

Изучение элементного состава лечебных грязей Иркутской области

Т. В. ЖИЛЯЕВА, Н. Н. ГОНЧАРОВА, Г. М. ШПЕЙЗЕР

*Иркутский государственный университет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск 664003 (Россия)**E-mail: GUZUK@mail.ru*

(Поступила 23.11.2000; после доработки 20.03.2001)

Аннотация

Предложена схема спектрального анализа лечебных грязей на тяжелые металлы. Разработан экспрессный способ кислотного разложения проб лечебных грязей с использованием ультразвука. На его основе предложены простые и доступные в аналитической практике методики атомно-абсорбционного определения ртути, свинца, цинка и меди в лечебных грязях. Обобщены результаты мониторинга тяжелых металлов в лечебных грязях курортов и санаториев Иркутской области. Представлены результаты сезонных изменений содержания исследуемых металлов в лечебных грязях санатория "Усть-Кут".

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы, обладая способностью к биоконцентрированию, могут накапливаться в различных природных средах, в том числе и в организме человека, оказывая при этом токсичное, мутагенное и канцерогенное действие. В связи с этим ртуть, свинец, цинк, медь, кобальт, кадмий и марганец включены в число тяжелых металлов, содержание которых, согласно методическим указаниям 2000 года [1], необходимо контролировать в лечебных грязях. Проблема загрязнения природных сред этими металлами актуальна для Иркутской области, поскольку на ее территории расположены два химических комбината: "Усольехимпром" и "Саянскихимпром", а также предприятия топливно-энергетической, целлюлозно-бумажной промышленности и цветной металлургии.

В настоящее время отсутствуют унифицированные методические подходы для контроля этих металлов в лечебных грязях. Существующая методика анализа лечебных грязей по В. И. Бахман и др. [2] основана на опреде-

лении металлов в солянокислых вытяжках химическими методами.

В данной работе предложена схема исследования лечебных грязей на ртуть и другие тяжелые металлы методами атомного оптического спектрального анализа, которые занимают одно из ведущих мест в широкой аналитической практике по совокупности характеристик: информативности, экспрессности, чувствительности и точности.

На этой основе разработаны методические подходы для осуществления мониторинга ртути и других тяжелых металлов в лечебных грязях Иркутской области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мониторинг тяжелых металлов в лечебных грязях осуществляли по разработанной схеме (рис. 1). Предварительное многоэлементное определение металлов в высушенных пробах проводили атомно-эмиссионным методом введением проб в дуговой разряд воздушной струей на спектральной установке "Полус-2" и фотографированием спектров излучения ато-

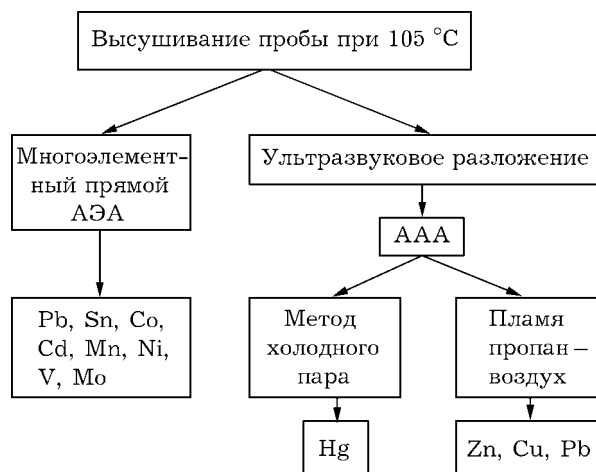


Рис. 1. Схема спектрального анализа лечебных грязей на содержание тяжелых металлов.

мов на дифракционном спектрографе ДФС-8-1. Это позволило избирательно поставить задачу количественного анализа.

Определение содержания ртути, свинца, цинка и меди выполняли атомно-абсорбционным методом после их ультразвукового последовательного извлечения в кислотный раствор: ртути – методом холодного пара на ртутном анализаторе "Юлия-2", свинца, цинка и меди – на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-1 (Германия) в пламени пропан-воздух.

В основу методики ультразвукового разложения положен способ, разработанный в Иркутском государственном университете [3]. Ультразвуковое воздействие проводили в установке типа УЗУ-0.25 с ванной (частота 18 кГц), куда помещали бюксы с пробами и

минерализатором. Были выбраны оптимальные условия ультразвукового разложения проб лечебных грязей. В качестве минерализатора предложено использовать смесь азотной и хлороводородной кислот в соотношении 3 : 1. Извлечение металлов в кислотный раствор объемом 25 мл осуществляли из навески пробы 250–500 мг при воздействии ультразвука в течение 3 мин [4]. На основе этого разработаны новые экспрессные методики атомно-абсорбционного определения ртути, свинца, цинка и меди в лечебных грязях [5].

Данные методики применены для мониторинга указанных металлов в лечебных грязях курортов и санаториев Иркутской области. Пробы были отобраны на различных этапах хранения и применения грязей: из хранилища (исходная грязь), после подготовки к процедуре, после процедуры и в процессе регенерации. Основные характеристики исходных грязей и подготовленных к процедурам, определявшиеся согласно методике [2], представлены в табл. 1. Величину рН определяли потенциометрически с помощью иономера универсального ЭВ-74 согласно ГОСТ 26483-85 (для почв и донных отложений).

Контроль правильности определения ртути осуществляли способом стандартных добавок на исследуемой лечебной грязи курорта "Усолье" (табл. 2, 3). С этой целью в пробы вводили расчетные добавки раствора ртути, затем высушивали и переводили в раствор по разработанной методике. Разность DC между введенным (C_1) и найденным (C_2) значениями концентрации добавок сопоставляли с величиной до-

ТАБЛИЦА 1

Основные характеристики исследуемых лечебных грязей

Место отбора	Тип	Проба	Влажность, %	Удельная теплоемкость, $10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{жК})$	рН	Засоренность частицами диаметром $> 0.25 \text{ мм}$, %
Санаторий "Усть-Кут"	Иловая сульфидная	I	35	2.01	7.40	1.5
		II	35	2.01	7.45	2.1
Курорт "Усолье"	Торфяно-иловая	I	21	2.47	7.75	1.6
		II	32	2.01	7.00	1.4
Санаторий "Кедр"	Торф	I	75	3.35	4.75	10.7
		II	81	3.52	5.55	2.1

ТАБЛИЦА 2

Оценка правильности результатов определения ртути способом стандартных добавок на образце исходной грязи курорта "Усолье", мкг/л

Введено C_1	Найдено		DC	S_{DC}	d_{DC}
	$C_{доб}$	C_2			
0.5	0.7	0.4	-0.1	0.09	0.14
1.0	1.3	1.0	0	0.19	0.28
2.0	2.3	2.0	0	0.34	0.50

Примечание. $C_0 = 0.3$ мкг/л, $C_2 = C_{доб} - C_0$, $DC = C_2 - C_1$.

ТАБЛИЦА 3

Оценка правильности результатов определения ртути по ГСО почв и донных отложений оз. Байкал

ГСО	Массовая доля ртути, 10^6 %	
	$C_{найд}$	$C_{атт}$
Почвы:		
СЧТ-1	4 ± 1	5 ± 2
СДПС-1	3 ± 1	3 ± 1
СДПС-2	14 ± 2	13 ± 2
СДПС-3	37 ± 8	30 ± 10
Байкальский ил		
БИЛ-1	4 ± 1	~ 3

верительного интервала d_{DC} с учетом стандартного отклонения разности содержаний S_{DC} .

Кроме того, оценку правильности определения металлов проводили по ГСО почв различного состава и донных отложений оз. Байкал (см. табл. 2-4) и сопоставлением с данными анализа солянокислых вытяжек (табл. 5).

В табл. 5 приведены значения относительной погрешности определения металлов, которые рассчитывали из обработки результа-

тов анализа согласно рекомендациям [6], для солянокислых вытяжек и растворов после ультразвукового разложения.

Результаты мониторинга ртути, свинца, цинка и меди в исходных и подготовленных к процедурам грязях представлены в табл. 6-8.

В табл. 9, 10 представлены результаты сезонных наблюдений за содержанием ртути, свинца, цинка и меди в природных грязях и из хранилища санатория "Усть-Кут" (отбор 1999 г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный способ извлечения тяжелых металлов в кислотный раствор при воздействии ультразвука позволил решить проблему атомно-абсорбционного анализа лечебных грязей, которые представляют собой сложные многокомпонентные системы с высоким содержанием органических веществ. Вследствие более эффективного разрушения органических соединений было значительно сокращено время разложения проб по сравне-

ТАБЛИЦА 4

Оценка правильности определения свинца, цинка и меди по ГСО почв и донных отложений

ГСО	Массовая доля металлов, 10^4 %					
	Pb		Zn		Cu	
	$C_{найд}$	$C_{атт}$	$C_{найд}$	$C_{атт}$	$C_{найд}$	$C_{атт}$
Почвы:						
СЧТ-1	19 ± 3	18 ± 1	53 ± 8	56 ± 5	25 ± 1	25 ± 2
СДПС-2	91 ± 15	87 ± 5	131 ± 10	140 ± 20	106 ± 4	100 ± 10
СДПС-3	256 ± 47	250 ± 20	395 ± 45	430 ± 30	264 ± 12	260 ± 10
Байкальский ил						
БИЛ-1	22 ± 4	21 ± 3	85 ± 10	96 ± 14	47 ± 3	52 ± 1

ТАБЛИЦА 5

Сопоставление результатов анализа лечебных грязей после ультразвукового разложения (УЗ) с их солянокислыми вытяжками (НС1)

Место отбора	Проба	Содержание, мг/кг					
		Pb		Zn		Cu	
		УЗ	НС1	УЗ	НС1	УЗ	НС1
Курорт "Усолъе"	I	9 ± 2	14 ± 4	35 ± 3	35 ± 6	23 ± 1	22 ± 3
	II	9 ± 2	13 ± 4	43 ± 4	46 ± 8	24 ± 1	23 ± 3
	III	8 ± 2	14 ± 4	44 ± 4	50 ± 8	25 ± 1	24 ± 3
Санаторий "Кедр"	I	4 ± 1	4 ± 1	29 ± 3	22 ± 4	9 ± 1	6 ± 1
	II	6 ± 1	5 ± 2	44 ± 4	33 ± 6	23 ± 1	15 ± 2
	III	6 ± 1	4 ± 1	41 ± 4	29 ± 5	21 ± 1	16 ± 2
Санаторий "Усть-Кут"	I	12 ± 2	16 ± 5	112 ± 10	118 ± 20	21 ± 1	21 ± 2
	II	14 ± 3	18 ± 6	307 ± 28	268 ± 45	27 ± 1	28 ± 3
	III	12 ± 2	16 ± 5	530 ± 49	400 ± 68	24 ± 1	22 ± 3
Относительная погрешность S_x		0.16	0.22	0.08	0.12	0.04	0.08

Примечание. I – из хранилища, II – подготовленная к процедуре, III – после процедуры.

ТАБЛИЦА 6

Результаты мониторинга тяжелых металлов в лечебных грязях Иркутской области

Место отбора	Год отбора	Содержание металлов, мг/кг							
		Hg		Pb		Zn		Cu	
		I	II	I	II	I	II	I	II
Санаторий "Усть-Кут"	1996	0.14	Не опр.	19	Не опр.	420	Не опр.	21	Не опр.
	1997	0.06	0.05	17	17	315	180	20	20
	1998	0.14	0.17	21	20	465	465	21	25
	1999	0.03	0.07	20	22	370	320	27	25
Курорт "Усолъе"	1996	0.03	0.22	9	13	13	54	2	18
	1997	0.03	0.33	11	9	23	50	16	25
	1998	0.04	0.04	18	15	35	34	24	22
	1999	0.04	0.03	15	13	33	41	25	26
Санаторий "Кедр"	1996	0.07	Не опр.	12	Не опр.	19	Не опр.	6	Не опр.
	1997	0.07	0.07	6	4	19	133	7	22
	1998	0.10	0.09	8	9	30	52	9	28
	1999	0.05	0.05	6	9	30	41	13	25

нию с традиционной термической деструкцией с 3–4 ч до нескольких минут. Данный способ может быть рекомендован для массовых анализов в сочетании с такими перспективными методами атомного оптического спектрального анализа, как атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией и атомно-флуоресцентный.

Преимущество данного способа состоит в том, что с его помощью можно осуществлять экспрессный аналитический контроль ртути. Как видно из табл. 5, по сравнению с солянокислыми вытяжками способ позволил не только расширить число определяемых элементов за счет ртути, но и улучшить точность анализа.

Проведенные исследования по оценке правильности (см. табл. 2–5) не выявили значи-

ТАБЛИЦА 7

Результаты мониторинга ртути в лечебной грязи курорта "Усолье"

Год отбора	Содержание ртути, мг/кг	
	Исходная	Подготовленная
1996	0.03 ± 0.01	0.22 ± 0.07
1997	0.03 ± 0.01	0.33 ± 0.05
1998	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01
1999	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01

мой систематической погрешности определения металлов.

Проведенный по разработанным методикам в течение 1996–1999 гг. мониторинг показал, что содержание ртути и свинца в лечебных грязях не превышает уровня природного фона данных территорий.

Как видно из табл. 6–8, подготовка исходных грязей к процедурам может приводить к

изменению содержания тяжелых металлов. Так, при разбавлении природным рассолом исходных грязей курорта "Усолье" в пробах 1996 и 1997 гг. наблюдалось увеличение содержания ртути (см. табл. 7). Для проб 1998, 1999 гг. отбора данный факт не подтвердился. (Возможно, это связано со снижением уровня выбросов ртути в водоемы и атмосферу в результате прекращения работы электролизного цеха по производству хлора и каустической соды на "Усольехимпром".)

Повышение содержания меди и цинка наблюдалось после приготовления к процедурам разбавлением исходных грязей санатория "Кедр" проточной водой.

Кроме того, выявлены относительно высокие и нестабильные содержания цинка в лечебных грязях санатория "Усть-Кут" (см. табл. 6). Проведенные сезонные наблюдения показали, что содержание цинка и ртути за-

ТАБЛИЦА 8

Результаты мониторинга цинка и меди в лечебной грязи санатория "Кедр"

Год отбора	Содержание, мг/кг			
	Zn		Cu	
	Исходная	Подготовленная	Исходная	Подготовленная
1997	20 ± 1	133 ± 9	7 ± 1	22 ± 2
1998	30 ± 3	52 ± 6	9 ± 1	28 ± 3
1999	29 ± 3	44 ± 4	10 ± 1	23 ± 1

ТАБЛИЦА 9

Динамика сезонного изменения содержания металлов в природной грязи санатория "Усть-Кут"

Период отбора	Содержание, мг/кг			
	Hg	Pb	Zn	Cu
Август 1999 г.	0.13 ± 0.03	15 ± 3	493 ± 56	21 ± 1
Октябрь 1999 г.	0.07 ± 0.01	17 ± 3	333 ± 31	25 ± 1
Май 2000 г.	0.03 ± 0.01	14 ± 3	130 ± 15	17 ± 1

ТАБЛИЦА 10

Динамика содержания тяжелых металлов при хранении природной грязи санатория "Усть-Кут"

Период отбора	Место отбора	Содержание металлов, мг/кг			
		Hg	Pb	Zn	Cu
Август 1999 г.	Оз. Соленое	0.13 ± 0.02	15 ± 3	493 ± 56	21 ± 1
Октябрь 1999 г.	Хранилище	0.06 ± 0.01	17 ± 4	327 ± 30	30 ± 1
Январь 2000 г.	»	0.03 ± 0.01	12 ± 2	112 ± 10	21 ± 1
Апрель 2000 г.	»	0.03 ± 0.01	15 ± 3	138 ± 16	17 ± 1

висит от времени отбора в течение года. Отмечено снижение их содержания в весенний период (см. табл. 9, 10). Это может быть обусловлено сезонными изменениями содержания ртути и цинка в минеральной воде, которая используется для заполнения природного грязеема и хранилищ на курорте "Усть-Кут". Таким образом, можно рекомендовать отбор лечебных грязей в весенний период.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены простые и доступные в аналитической практике методики атомно-абсорбционного определения ртути, свинца, цинка и меди в лечебных грязях после ультразвукового разложения.

Обобщены результаты мониторинга ртути и других тяжелых металлов в лечебных грязях курортов и санаториев Иркутской облас-

ти, проводившегося по разработанным методикам в течение 1996–1999 гг.

Показано, что аналитический контроль за содержанием ртути и других тяжелых металлов необходимо осуществлять не только в исходных грязях, но и на стадии их подготовки к процедурам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. В. Адилов, Е. С. Бережнов, И. П. Боровницкий и др., Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации, Методические указания № 2000/34, Москва, 2000.
- 2 В. И. Бахман, К. Н. Овсянникова, А. Д. Владковская, Методика анализа лечебных грязей (пелоидов), Москва, 1965.
- 3 Пат. 2129263 РФ, 1999.
- 4 Н. Н. Гончарова, Ю. А. Бухарова, Т. В. Кузнецова, Т. И. Утенкова, *Журн. аналит. химии*, 54, 12 (1999) 1238.
- 5 Н. Н. Гончарова, Т. В. Жилыева, Т. И. Утенкова, Ю. А. Бухарова, *Аналитика и контроль*, 3 (1999) 43.
- 6 К. Дерффель, Статистика в аналитической химии, Пер. с нем., Москва, 1994.