

СХЕМА АНАЛИЗА БАЙКАЛЬСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

В.Н.Эпов

Лимнологический институт СО РАН
664033, Иркутск, Улан-Баторская, 3

Разработана схема прямого элементного анализа байкальской воды. Предложено использовать ионы - компоненты плазмообразующего газа или матрицы образца в качестве внутренних стандартов. Применен комплекс уравнений учета спектральных наложений, используемый в дальнейшем для расчета концентраций элементов K, S, Sr, Ba, V, Se. Показана возможность применения способа многоэлементных добавок при анализе групп элементов: (Mg, K, Ca, Na, Sr) и (Ba, B, Li, Al, Cr, Cu, Zn, Mo, U, Pb, Rb). Элементы S, V, Mn, Co, Se и Cd рекомендовано определять способом одноэлементных добавок. Представлены метрологические характеристики схемы и результатов, полученных с ее применением. Показаны направления для практического применения схемы.

Современное развитие инструментальных методов анализа позволяет эффективно применять их для высокоточного анализа водных объектов. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) стал для

исследователей химии воды мощным инструментом определения концентраций металлов в гидрологических системах. Он разрабатывался специально для анализа водных объектов и позволяет решать такие сложные задачи, как одновременное определение максимально широкого круга химических элементов с разными уровнями концентраций из небольшого объема пробы.

Байкал – одно из уникальных пресных озер земного шара, издавна привлекает внимание исследователей. Исключительная древность этого водоема, огромные глубины, своеобразие фауны и флоры – все это резко выделяет Байкал среди озер Земли и придает ему особую индивидуальность. Воды озера по своему составу классифицируются как слабоминерализованные мягкие воды карбонатного класса; примерный средний состав главных ионов (мг/кг): HCO_3^- – 66.5; SO_4^{2-} – 5.2; Cl^- – 0.6; Ca^{2+} – 15.2; Mg^{2+} – 3.1; Na^+ – 3.8; K^+ – 2.0; общая сумма ионов – 96.4 [1]. Изучение химичес-

Эпов Владимир Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории биогеохимии Лимнологического института СО РАН.

Область научных интересов: гидрохимия, аналитическая химия элементов, масс-спектрометрия.

Автор 4 публикаций в международных журналах и 5 тезисов докладов.

кого баланса Байкала представляет огромный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения, однако данные по элементному составу озера Байкал являются разрозненными и не систематизированными [2-5].

После приобретения Лимнологическим институтом СО РАН масс-спектрометра "PlasmaQuad 2" появилась возможность разработки методических подходов для определения элементов в байкальской воде методом ИСП-МС.

Целью настоящей работы являлась разработка схемы анализа байкальской воды методом ИСП-МС. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать возможности прямого определения максимально широкого круга элементов в воде озера Байкал методом ИСП-МС с минимальным применением дополнительных веществ и реактивов;

- изучить возможности учета инструментальных погрешностей метода использованием компонентов плазмообразующего газа в качестве внутренних стандартов и выработать конкретные рекомендации по их применению для каждого определяемого элемента;

- разработать способы коррекции аналитических сигналов определяемых элементов для учета спектральных наложений;

- исследовать возможности применения способа многоэлементных добавок для повышения правильности и производительности анализа слабоминерализованных вод.

Схема анализа байкальской воды методом ИСП-МС (рис. 1) включает следующие стадии: пробоотбор и пробоподготовка;

интерпретация данных предварительного полуколичественного анализа и распределение элементов на условные группы; применение способа одноэлементных добавок (ОД) для элементов: S, Mn, Co, V, Se, Cd; применение способа многоэлементных добавок (МД) для двух групп элементов: (Ca, Na, Mg, K, Sr) и (B, Ba, Zn, Al, Cu, Cr, Mo, Rb, U, Pb, Li); анализ полученных масс-спектров, их обработка и расчет концентраций.

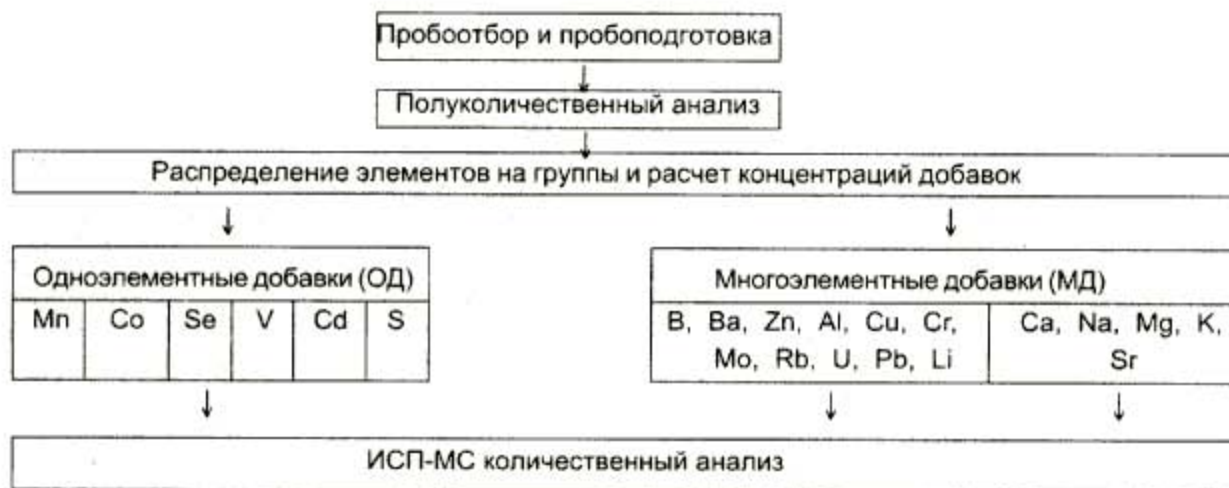


Рис. 1. Схема анализа байкальской воды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Объектом исследования являлась вода из южной котловины оз. Байкал. Схема пробоотбора представлена на рис. 2. Водозабор осуществляли с глубинного горизонта озера (480 м) на расстоянии 1700 м от берега, где водные массы наиболее стабильны по составу. Вода поступала по полиэтиленовому трубопроводу и проходила стадию очистки фильтрацией (для удаления взве-

шенных частиц), озонированием и УФ-обработкой (для стерилизации от микроорганизмов) [6]. Данный способ пробоподготовки обеспечивает возможность хранения воды свыше 3 лет. Непосредственно перед анализом воду подкисляли азотной кислотой до pH < 2 в соответствии с требованиями, предъявляемыми к пробоподготовке для ИСП-МС анализа.

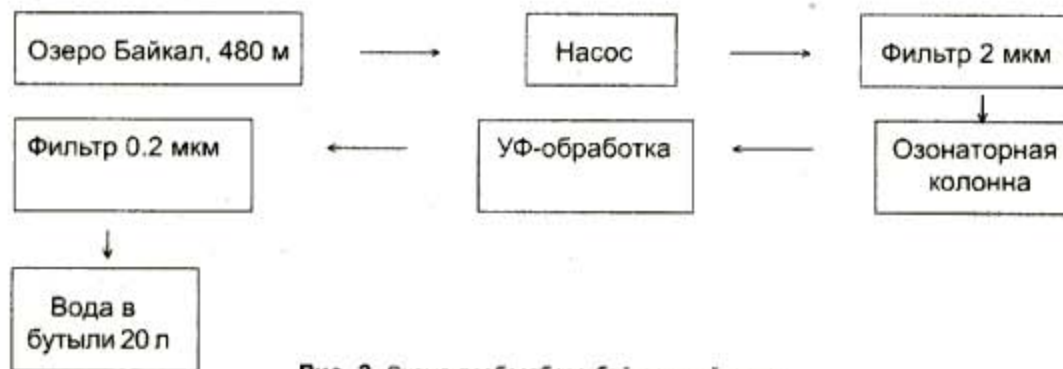


Рис. 2. Схема пробоотбора байкальской воды

С целью предварительной оценки содержания элементов в воде проводился полуколичественный масс-спектральный анализ. В качестве внутреннего стандарта использовали изотоп

¹¹⁵In. Для этого в каждую пробу вводили индий с концентрацией 10-15 мкг/кг. Выбор данного изотопа обусловлен отсутствием индия в байкальской воде, а также тем, что его аналитический

сигнал находится в середине массового диапазона. Теоретически возможное изобарное перекрытие со стороны изотопа ^{115}Sn (распространенность 0.36%) сводилось к нулю из-за незначительной концентрации олова в байкальской

воде. В табл. 1 представлены инструментальные условия и параметры при проведении полуколичественного и количественного анализа байкальской воды методом ИСП-МС.

Таблица 1

Инструментальные условия и параметры масс-спектрометра "PQ 2"

Мощность ВЧ-генератора	1350 Вт
Плазмообразующий поток Ar	13 л/мин
Дополнительный поток Ar	0.8 л/мин
Транспортирующий поток Ar	0.834 л/мин
Расход образца, подаваемого перистальтическим насосом	1 мл/мин
Система ввода образца	Распылительная камера
Время подвода образца	45 с
Время наступления равновесия	15 с
Время анализа	60 с
Число параллельных измерений	3
Режим детектора для полуколичественного анализа	Двойной (счетный и аналоговый)
Режим детектора для количественного анализа макроэлементов	Аналоговый
Режим детектора для количественного анализа микроэлементов	Счетный
Конусы	Никелевые
Режим сканирования	Scan
Число каналов	20
Время съемки на канал	320 мкс
Диапазоны масс для полуколичественного анализа	5.6 – 11.4; 22.6 – 39.4; 41.6 – 79.4; 80.6 – 239.4
Диапазоны масс для количественного анализа макроэлементов	3.6 – 33.4; 47.6 – 106.4; 122.6 – 145.4; 196.6 – 210.4; 230.6 – 239.4
Диапазоны масс для количественного анализа микроэлементов	17.6 – 39.4; 40.6 – 79.4; 80.6 – 90.4
Общее время съемки образца	4 мин

По результатам полуколичественного анализа элементы были распределены на четыре условные группы [7, 8]:

1. Макроэлементы (Ca, Na, Mg, S, Si, K, Cl, Sr).
2. Микроэлементы (P, Ba, Br, V, I, Al, Ti, Li, Zn, Cr, Mo, Cu, Se, Rb, U, V, Pb, As, Sn, Mn, Co, Sb, W, Be, Cd).
3. Следовые элементы (Tl, Te, Cs, Ga, Ge, Y, Zr, Pt, Nb, Ag, La, Rh, Ru, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Bi, Dy, Tb, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, Ir, Re, Os).
4. Неопределяемые на "PQ 2" элементы (Fe, Sc, Ni, Hg, P).

Из первой и второй представленных групп было выбрано 22 элемента (подчеркнуты) для дальнейшего прямого количественного определения способом добавок. Способ добавок является

наименее чувствительным к изменениям матрицы образца. Оптимальный диапазон концентраций добавок варьируется от 3 до 10-кратной концентрации элемента в объекте [9]. С использованием данных полуколичественного анализа были приготовлены головные растворы, из которых разбавлением готовились растворы одноэлементных (ОД) и многоэлементных добавок (МД).

Для корректировки величин аналитических сигналов были разработаны критерии выбора внутренних стандартов из компонентов плазмообразующего газа [7, 8, 10]. Подобный выбор внутренних стандартов избавляет от необходимости вводить их извне, уменьшая количество процедур пробоподготовки. В табл. 2 представлены наиболее подходящие внутренние стандарты со-

гласно выработанным критериям: близость масс внутреннего стандарта и аналита, постоянное содержание в плазме, отсутствие наложений на пики изотопов аналитов. Близость потенциалов ионизации внутреннего стандарта и аналита для изучаемого объекта не является первостепен-

ными из-за низкого уровня минерализации воды (< 0.01%), это доказывает сравнение результатов, полученных для Zn, Cr, Mo, Cu, Rb, Mn, Cd при использовании ^{38}Ar , ^{36}Ar и ^{86}Sr в качестве внутренних стандартов (табл. 2).

Таблица 2
Предлагаемые внутренние стандарты для определяемых элементов

Элемент	Внутренние стандарты	Элемент	Внутренние стандарты	Элемент	Внутренние стандарты
Ca	^{28}Si , ^{29}Si , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Ba	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr	Se	^{86}Sr
Mg	^{28}Si , ^{29}Si , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Al	^{21}Ne , ^{22}Ne	Pb	^{129}Xe
Na	^{28}Si , ^{29}Si , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Li	^{21}Ne , ^{22}Ne	U	^{129}Xe
K	^{28}Si , ^{29}Si , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Zn	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr	B	^{21}Ne , ^{22}Ne
Sr	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr	Cr	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr	Mn	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr
S	^{28}Si , ^{29}Si , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Mo	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr	Co	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$
V	^{28}Si , ^{29}Si , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Cu	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr	Cd	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr
Ba	^{129}Xe	Rb	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, ^{86}Sr		

Использование различных внутренних стандартов для различных изотопов элементов улучшает линейную аппроксимацию, а также позволяет отследить дрейф прибора и откорректировать величину аналитического сигнала, повышает воспроизводимость результатов анализа. На рис. 3 показано поведение внутренних стандартов из различных областей масс-спектров в течение процедуры анализа. Рекомендовано выполнять процедуру отдельной съемки (10-25 мин) без изменения физической настройки прибора и смены баллона с плазмообразующим газом, т.к. эти параметры системы могут влиять на интенсивности сигналов внутренних стандартов.

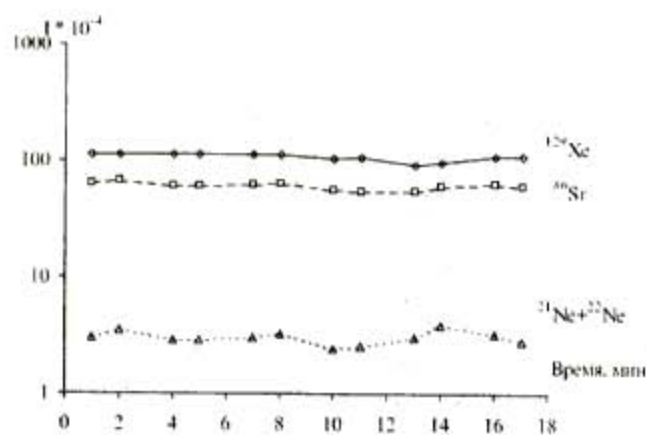


Рис. 3. Интенсивности сигналов выбранных внутренних стандартов в течение процедуры анализа

Для метода ИСП-МС основным источником систематической погрешности являются спектральные и неспектральные интерференции. Для устранения различных типов спектральных наложений был составлен комплекс уравнений их учета. Были использованы известные (для Se, Ba, Sr, V), а также выведены новые уравнения учета спектральных наложений для K, S [7, 8, 11]. На основе предложенного комплекса уравнений корректировки спектральных помех и с учетом рекомендованных внутренних стандартов рассчитывались концентрации элементов по выбранным изотопам (рис. 4).

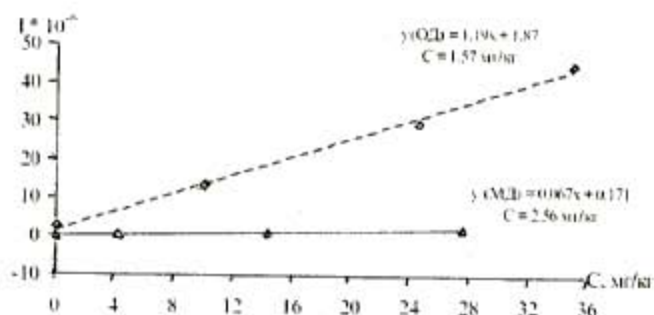


Рис. 4. Способы одно- и многоэлементных добавок при определении серы:
ОД - график для определения серы способом одноэлементных добавок;
МД - график для определения серы способом многоэлементных добавок

Сравнение результатов элементного анализа воды оз. Байкал с использованием способов ОД и МД проводилось для оценки возможности применения в дальнейшем только способа МД. Он имеет преимущества более экспрессного многоэлементного способа. Однако при его применении для ряда элементов возможно влияние матрицы образца, проявляющееся в матричном эффекте и интерференциях от многоатомных и двухзарядных ионов, что может привести к искажению результатов (рис. 4). Различия результатов, полученных способом МД и ОД при определении серы -

элемента с высоким потенциалом ионизации: $E_i^0 = 10.36 \text{ эВ}$ - объясняется возникающим матричным эффектом в присутствии добавок легкоионизируемых элементов (Ca, Na, Mg, K, Sr), приводящих к смещению равновесия ионизации в плазме индуктивно-связанного разряда.

Полученные расчеты показали, что применение способов ОД и МД для двух групп элементов (Ca, Na, Mg, K, Sr) и (B, Ba, Zn, Al, Cu, Cr, Mo, Rb, U, Li, Pb) обеспечивает равноправные результаты (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение средних результатов ($C_{\text{сп}} \pm \Delta$) и относительных стандартных отклонений (s_r) полученных способами ОД и МД

Элемент	Единицы измерений	Одноэлементные добавки		Многоэлементные добавки	
		$C_{\text{сп}} \pm \Delta$	s_r	$C_{\text{сп}} \pm \Delta$	s_r
Ca	мг/кг	16.0 ± 0.7	0.07	15.4 ± 0.3	0.06
Na	мг/кг	2.95 ± 0.21	0.12	3.03 ± 0.12	0.11
Mg	мг/кг	2.22 ± 0.07	0.05	2.23 ± 0.04	0.05
K	мг/кг	0.94 ± 0.06	0.10	0.97 ± 0.03	0.10
S	мг/кг	1.89 ± 0.11	0.09	2.45 ± 0.10	0.12
Sr	мг/кг	0.113 ± 0.003	0.05	0.109 ± 0.003	0.06
Ba	мкг/кг	10.6 ± 0.2	0.03	10.4 ± 0.1	0.03
B	мкг/кг	9.71 ± 0.26	0.04	10.1 ± 0.2	0.06
Li	мкг/кг	2.06 ± 0.10	0.08	2.05 ± 0.08	0.11
Al	мкг/кг	3.08 ± 0.23	0.12	3.36 ± 0.21	0.18
Rb	мкг/кг	0.79 ± 0.03	0.06	0.80 ± 0.01	0.04
Zn	мкг/кг	2.76 ± 0.07	0.04	2.79 ± 0.04	0.04
Cu	мкг/кг	0.91 ± 0.02	0.04	0.93 ± 0.01	0.04
Cr	мкг/кг	7.19 ± 0.23	0.05	7.13 ± 0.19	0.08
Mo	мкг/кг	1.25 ± 0.02	0.03	1.27 ± 0.01	0.02
U	мкг/кг	0.50 ± 0.3	0.10	0.50 ± 0.02	0.10
Pb	мкг/кг	0.073 ± 0.004	0.09	0.076 ± 0.004	0.14
Se	мкг/кг	1.56 ± 0.13	0.13	-	-
V	мкг/кг	0.69 ± 0.03	0.08	-	-
Mn	мкг/кг	0.42 ± 0.03	0.12	-	-
Co	мкг/кг	0.091 ± 0.002	0.04	-	-
Cd	мкг/кг	0.0083 ± 0.0005	0.10	-	-

Оценка правильности межметодным сравнением проводилась для 10 элементов (S - методом

ВЭЖХ; Na, K, Li - пламенной фотометрией; Ca, Sr, Mg, Cu, Cr, Mn - атомной абсорбцией) (табл. 4).

Таблица 4

Межметодное сравнение содержания элементов в пробах

Элемент	Способ ИСП-МС анализа	Методика сравнения	d_{cp}	s_d^2	$t_{расч}$	$t_{табл}$
S	Многоэлементный	ВЭЖХ	0.15	0.010	4.28	2.37
S	Одноэлементный	ВЭЖХ	0.014	0.027	0.24	2.37
Ca	Многоэлементный	АА в пламени воздух-ацетилен	1.23	19	0.79	2.37
Sr	Многоэлементный	АА в пламени воздух-ацетилен	0.010	0.0002	1.85	2.37
Mg	Многоэлементный	АА в пламени воздух-ацетилен	0.03	0.05	0.31	2.37
Na	Многоэлементный	Пламенная фотометрия	0.019	0.0017	1.29	2.37
K	Многоэлементный	Пламенная фотометрия	0.008	0.020	0.16	2.37
Li	Многоэлементный	Пламенная фотометрия	0.10	0.007	2.45	2.78
Cu	Многоэлементный	АА с вольфрамовым атомизатором	0.018	0.0018	1.17	2.37
Cr	Многоэлементный	АА с вольфрамовым атомизатором	0.15	0.6	0.54	2.37
Mn	Одноэлементный	АА с электротермическим атомизатором	0.007	0.004	0.34	2.37

Оценены метрологические характеристики схемы и результатов, полученных с ее применением. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию, получены для макроэлементов в диапазоне концентраций от 1мкг/кг (^{88}Sr) до 380 мкг/кг (^{34}S), для микроэлементов - от 0.002 мкг/кг (^{138}Ba , ^{55}Mn , ^{59}Co) до 7 мкг/кг (^{74}Se) [6, 7]. Воспроизводимость определений находится в диапазоне 0.05-0.12 для макроэлементов, 0.02-0.18 для микроэлементов (табл. 3). Применение многоэлементного способа не приводит к ухудшению воспроизводимости. Экспрессность и производительность разработанной схемы в 2.76 раза больше по сравнению с использованием одноэлементных определений. Информативность многоэлементного определения макроэлементов больше в 3.7 раза, а микроэлементов в 6.7 раза по сравнению с одноэлементным определением.

Схема является гибкой и может применяться с соответствующими доработками и изменениями для других водных объектов, равно как и при использовании другой марки масс-спектрометра. Уже на стадии полуколичественного анализа

распределение элементов по группам будет другим, изменится и диапазон концентраций добавок.

С применением разработанных подходов нами были проведены следующие исследования:

- анализ питьевой бутылированной байкальской воды с целью оценки качества и соответствия нормативным требованиям по содержанию некоторых химических элементов;

- мониторинговые исследования по распределению элементов по глубинным горизонтам оз. Байкал;

- изучение стабильности элементного состава по объему озера, сезонам отбора проб и хранению в различной посуде.

Разработанная схема обеспечила проведение экспрессного, информативного количественного масс-спектрального анализа на содержание 22 элементов в воде. Планируются дальнейшие исследования по выявлению закономерностей распределения элементов в экосистеме озера и экологический мониторинг Байкала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотинцев К.К. Гидрохимия оз. Байкал. М.:АН СССР, 1961. 311 с.
2. Матвеев А.А., Анисанов А.М. Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и качество вод// Тез. докл. на IV Лимнологическом совещании. Ленинград, 1977. С. 91.
3. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах озера Байкал. Новосибирск: СО РАН (НИЦ ОИГТМ), 1997. 234 с.
4. Falkner K.K., Measures C.I., Herbelin S.E., Edmond J.M.

- // *Limnology and Oceanography*. 1991. № 3. P.413-423.
5. Falkner K.K., Church M., Measures C.I., LeBaron G., Thouron P., Jeandel C., Stordal M.C., Gill G.A., Mortlock R., Froelich P., Chan L.-H. // *Limnology and Oceanography*. 1997. V.42, № 2. P.329-345.
6. Эпов В.Н., Сутурин А.Н. // *Химия и технология воды*. 1997. Т.19, № 5. С.539-543.
7. Эпов В.Н., Васильева И.Е., Ложкин В.И., Эпова Е.Н., Парадина Л.Ф., Сутурин А.Н. // *Журнал аналит. химии*. 1999. Т.54, № 9. С.943-949.
8. Эпов В.Н., Васильева И.Е., Сутурин А.Н., Ложкин В.И., Эпова Е.Н. // *Журнал аналит. химии*. 1999. Т.54, № 11. С.1170-1175.
9. Васильев В.П. *Аналитическая химия. Часть вторая: Физико-химические методы анализа*. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
10. Vasilyeva I.E., Epov V.N., Lozhkin V.I. // *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Pau-France. 10-15 Jan. 1999. P.78.
11. Эпов В.Н., Васильева И.Е. // *XIV Уральская конференция по спектроскопии: Тезисы докладов*. Заречный, 14-16 сентября 1999. С.101-102.

* * * * *

В номере 3 за 1999 год были допущены следующие опечатки:

Стр. 2, последние три строки следует читать:
СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА В СИСТЕМЕ TI-C-N-O И ТИП ПРОВОДИМОСТИ
 Д.И.Курбатов, Л.Ю.Булдакова, В.А.Жиляев;

Стр. 21, адрес авторов статьи следует читать:
Уральский электрохимический комбинат

Редакция журнала "Аналитика и контроль" приносит авторам свои извинения.