

МЕТОД МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В ПРИМЕНЕНИИ К ЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ БАЙКАЛЬСКОЙ ВОДЫ. ЧАСТЬ 2. ГЛУБИННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

В.Н.Эпов, Е.Н.Эпова, А.Н.Сутурин, А.Р.Семенов
Лимнологический институт СО РАН
664033, Иркутск, Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 22 сентября 2000 г.

Представлены результаты по определению 22 элементов в воде оз. Байкал методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Показано однородное распределения большинства макро- и микроэлементов по глубине, обсуждены причины неоднородности некоторых элементов – биохимические и физико-химические процессы.

Эпов Владимир Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: гидрохимия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Автор 11 статей.

Эпова Екатерина Николаевна – инженер лаборатории биогеохимии, аспирант лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Автор 7 статей.

Сутурин Александр Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, зав. лабораторией биогеохимии лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: геохимия, экология.

Автор 70 работ.

Семенов Альберт Рудольфович – инженер лаборатории биогеохимии лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: технологии водоподготовки.

Познание гидрохимии Байкала имеет огромное значение для объективной оценки биологической продуктивности озера, а также полноценного и рационального использования его природных ресурсов. Большое значение имеет теоретический аспект гидрохимических исследований Байкала. Это глубочайшее пресное озеро Земли является практически единственным водоемом, на котором возможно изучение химических про-

цессов и структуры пресной воды на больших глубинах.

Работы по определению элементного состава воды были начаты в 1920-х гг. Почти все первые изучения вертикального распределения отдельных компонентов озера ограничивались исследованием поверхностных слоев до глубины максимум 100-150 м. Специально вопросу режима глубинных вод была посвящена лишь одна ста-

тя Г.Ю.Верещагина по распределению кислорода, свободной углекислоты и гидрокарбонатов на Южном Байкале [1].

Первые более полные сведения о вертикальном распределении основных макроэлементов – Na, K, Mg, Ca и некоторых микроэлементов были получены в 1940–1950-х гг. По этим данным не отмечалось значимое изменение содержания макроэлементов по глубине, хотя концентрации марганца и железа несколько увеличивались с глубиной (соответственно: от 1.3 до 1.8 мкг/л и от 0.06 до 0.08 мг/л). Однако авторы отмечали недостаточность данных для того, чтобы на их основании делать окончательные выводы [2]. Качество представленных в этой работе результатов далеко не равноценно: большая часть определений выполнена в условиях полевой экспедиционной обстановки с использованием упрощенных аналитических методик. Поэтому полученные цифры следует рассматривать как ориентировочные.

С развитием методов аналитической химии открылась перспектива более полного изучения элементного состава воды озера. Одновременно встал вопрос о сравнительной оценке различных серий данных, отбраковке ненадежных и явно ошибочных результатов, полученных в разных лабораториях с использованием различных методов анализа. В.А.Ветров и сотрудники [3] регулярно определяли в период 1974–1983 гг. вертикальные профили концентраций элементов от поверхности до глубин 600–800 м с применением методик нейтронно-активационного анализа (Co, Sb, Sc, Se, Sr, Rb, U, Zn.), атомно-эмиссионного анализа (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sn, Pb, V) и атомной абсорбции (As). Их результаты удовлетворительно согласуются с общепринятым к началу 1990-х гг. представлением об однородности минерального состава глубоководных частей водной массы озера.

Экспедиция американских ученых, работавшая на Байкале в период июнь-июль 1991 г., провела широкомасштабные исследования гидрохимического режима Байкала, а также ряда притоков и горячих источников [4]. Современное аналитическое оборудование позволило отбирать пробы для элементного анализа с придонных слоев воды (Южная котловина озера – 1386 м, Центральная – 1619 м, Северная – 817 м). Полученные данные интерпретировались с учетом протекающих в Байкале биохимических, геологических, физико-химических и биологических процессов. Были подтверждены существующие данные о равномерности распределения основ-

ных катионов Ca^{2+} , K^+ , Mg^+ , Na^{2+} и ионов микроэлементов Cr^+ , Li^+ . В то же время некоторые микроэлементы имели ярко выраженную стратификацию: наблюдалось равномерное уменьшение концентрации Ba от 10.3 мкг/л на поверхности до 9.2 мкг/л на глубине 1619 м (Северная котловина), содержание Ge увеличилось в придонном слое в два раза относительно поверхности. Подобное поведение Ge зафиксировано и в Центральной котловине, а в Южной наоборот, концентрация Ge уменьшилась с 0.4 мкг/л (глубина – 1 м) до 0.16 мкг/л (1386 м). Для распределения Cd отмечено существенное уменьшение содержания: от 4.9 до 0.9 мкг/л (Северная котловина), причем в Южной котловине озера кадмия обнаружено значительно меньше, но характер глубинного распределения сохранился. Эти краткие результаты говорят о более сложном характере биохимического взаимодействия органического мира озера и химического состава вод, чем может показаться на первый взгляд. Поэтому при изучении глубинного распределения химических элементов необходим комплексный подход, учитывающий фактор антропогенного воздействия, жизнедеятельности эндемичной флоры и фауны.

Применение высокочувствительных инструментальных методов анализа, позволяющих проводить прямое определение компонентов, повышает надежность элементных определений в объектах окружающей среды. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) благодаря неоспоримым аналитическим и эксплуатационным достоинствам [5] широко применяется в мировой аналитической практике по контролю, экологическому и исследовательскому мониторингу водных объектов [6]. В первой части данной работы были представлены результаты по стабильности элементного состава воды оз. Байкал при длительном хранении [7]. В данной работе была поставлена задача определить концентрации элементов по глубинным горизонтам озера, а также оценить взаимосвязь и принципы распределения компонентов с использованием метода ИСП-МС.

Пробоотбор, пробоподготовка. Образцы отбирались в Южной части Байкала, в апреле 1998 г. со льда, в 4 км от г. Байкальска (рис. 1), с фиксированной глубины. Далее пробы подкислялись очищенной азотной кислотой до общей кислотности – 2 % в соответствии с требованиями пробоподготовки к ИСП-МС анализу и транспортировались в Лимнологический институт СО РАН (г. Иркутск).



Рис. 1. Место отбора проб в Южной части Байкала (отмечено квадратом)

Условия инструментального анализа. Анализ проб проводился на квадрупольном масс-анализаторе "PlasmaQuad 2" ("VG Instruments") в многоэлементном режиме съемки с применением способа стандартных добавок по методике, опи-

санной в [8]. Параметры процедуры съемки: поток охлаждающего газа (Ar) – 13 л/мин; дополнительный поток – 0,8 л/мин; транспортирующий поток – 0,834 л/мин; скорость подачи образца перистальтическим насосом – 1 мл/мин; время подвода образца – 45 с; время наступления равновесия – 15 с; время анализа – 60 с; число параллельных изерений – 3; общее время съемки образца в режиме сканирования – 4 мин; число каналов – 20; время съемки на канал – 320 мкс.

Результаты и обсуждение

Макроэлементы. Полученные нами результаты ИСП-МС анализа подтверждают сложившееся мнение об относительно однородном глубинном распределении макроэлементов байкальской воды – Ca, K, Mg, Na, S, Sr, однако заметно некоторое увеличение концентраций Mg с глубиной (см. таблицу, рис. 2). Отмечается обогащение макроэлементами (Ca, Mg, Na, Sr) верхних водных слоев (0-20 м). Повышение общей минерализации верхних слоев воды, прилегающих к ледовому покрытию озера за счет вымораживания.

Результаты элементного анализа воды оз. Байкал по глубинам (1998 г.)

Элемент	Концентрации элементов по глубинным профилям							Средний результат $C_m \pm \Delta, (s)$
	0 м	10 м	20 м	50 м	150 м	400 м	580 м	
Ca, мг/л	16,5±0,4	15,8±0,3	15,5±0,4	15,5±0,3	15,6±0,2	15,6±0,2	15,2±0,3	15,7±0,4 (0,03)
Na, мг/л	3,62±0,13	3,47±0,12	3,45±0,14	3,34±0,08	3,36±0,10	3,39±0,16	3,32±0,03	3,43±0,10 (0,03)
Mg, мг/л	2,96±0,04	2,87±0,03	2,85±0,05	2,73±0,03	2,70±0,03	2,67±0,04	2,62±0,01	2,78±0,12 (0,04)
S, мг/л	1,90±0,11	1,78±0,06	1,87±0,12	1,84±0,07	1,85±0,10	1,75±0,12	1,87±0,05	1,84±0,07 (0,03)
K, мг/л	1,08±0,04	1,06±0,02	1,04±0,02	1,04±0,02	1,05±0,02	1,08±0,05	1,02±0,02	1,05±0,02 (0,02)
Sr, мг/л	0,106±0,003	0,099±0,002	0,099±0,003	0,098±0,002	0,099±0,002	0,102±0,002	0,097±0,002	0,100±0,003 (0,03)
Ba, мкг/л	11,2±0,2	10,8±0,2	10,9±0,3	10,7±0,3	10,9±0,2	11,2±0,2	10,7±0,2	10,9±0,2 (0,02)
B, мкг/л	8,86±0,31	9,51±0,42	9,85±0,43	9,87±0,36	9,92±0,51	9,79±0,27	10,8±0,5	9,78±0,57 (0,06)
Zn, мкг/л	6,38±0,89	2,64±0,37	3,11±0,34	2,90±0,44	4,70±0,48	4,27±0,37	3,43±0,25	3,79±1,27 (0,33)
Cr, мкг/л	4,55±0,96	5,24±0,47	5,52±0,46	5,18±0,48	5,34±0,37	5,14±0,37	5,16±0,32	5,13±0,29 (0,06)
Li, мкг/л	2,23±0,08	2,09±0,04	2,31±0,07	2,15±0,07	2,47±0,07	2,22±0,09	2,15±0,02	2,19±0,07 (0,03)
Al, мкг/л	1,60±0,02	1,53±0,44	1,84±0,58	2,29±0,07	2,14±0,07	2,36±0,76	2,23±0,07	1,98±0,33 (0,17)
Mo, мкг/л	1,42±0,07	1,34±0,04	1,35±0,05	1,36±0,05	1,35±0,04	1,37±0,04	1,38±0,02	1,37±0,03 (0,02)
Se, мкг/л	1,22±0,09	1,24±0,19	1,53±0,18	1,17±0,31	1,34±0,14	1,36±0,12	1,42±0,14	1,32±0,12 (0,09)
Rb, мкг/л	0,86±0,02	0,82±0,02	0,81±0,03	0,81±0,04	0,85±0,03	0,87±0,05	0,82±0,03	0,83±0,02 (0,03)
V, мкг/л	0,67±0,03	0,66±0,01	0,69±0,03	0,67±0,02	0,67±0,03	0,65±0,03	0,65±0,03	0,66±0,02 (0,02)
Cu, мкг/л	0,60±0,08	0,72±0,03	0,69±0,04	0,73±0,11	0,76±0,13	0,86±0,11	0,77±0,02	0,73±0,08 (0,11)
U, мкг/л	0,54±0,04	0,52±0,03	0,50±0,06	0,51±0,03	0,51±0,02	0,55±0,02	0,53±0,04	0,52±0,02 (0,03)
Mn, мкг/л	0,39±0,12	0,32±0,09	0,38±0,06	0,38±0,05	0,39±0,08	0,37±0,11	0,36±0,01	0,37±0,03 (0,07)
Co, мкг/л	0,085±0,010	0,083±0,009	0,084±0,005	0,089±0,008	0,096±0,015	0,094±0,007	0,093±0,005	0,088±0,004 (0,05)
Pb, мкг/л	0,051±0,009	0,057±0,010	0,058±0,008	0,049±0,001	0,040±0,001	0,045±0,001	0,064±0,003	0,054±0,006 (0,12)
Cd, мкг/л	0,018±0,002	0,010±0,003	0,011±0,002	0,012±0,003	0,014±0,003	0,021±0,003	0,024±0,003	0,016±0,005 (0,33)

уже отмечалось ранее. В целом значение относительного стандартного отклонения s_r для этих элементов составило 0,02-0,04. Благодаря хорошей растворимости солей щелочных и щелочно-

земельных элементов, а также высоким значениям коэффициентов диффузии имеет место медленное выравнивание концентраций по объему озера.

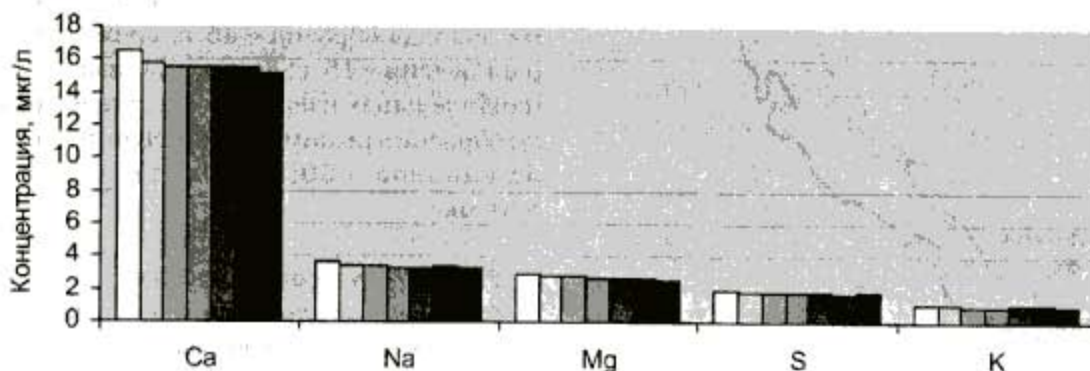


Рис. 2. Глубинное распределение макроэлементов Ca, Na, Mg, S, K

Микроэлементы. Максимальная однородность распределения по глубине отмечена для Ba, Li, Mo, Rb, U, V (таблица, рис. 3, 4). Величина относительного стандартного отклонения для этих

элементов находится в интервале $0.02 < s_r < 0.03$. Достаточно однородными можно признать также распределения для Co, Cr, Mn (0.05-0.07).

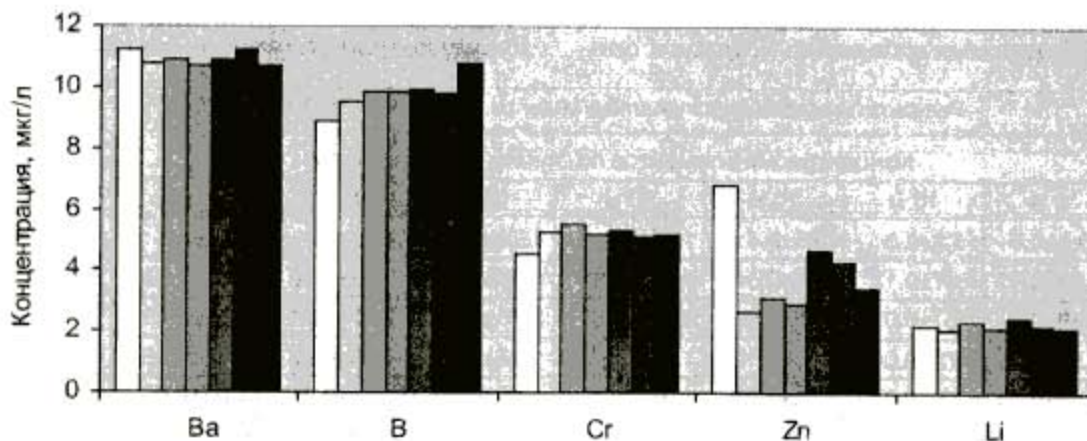


Рис. 3. Глубинное распределение микроэлементов Ba, B, Cr, Zn, Li

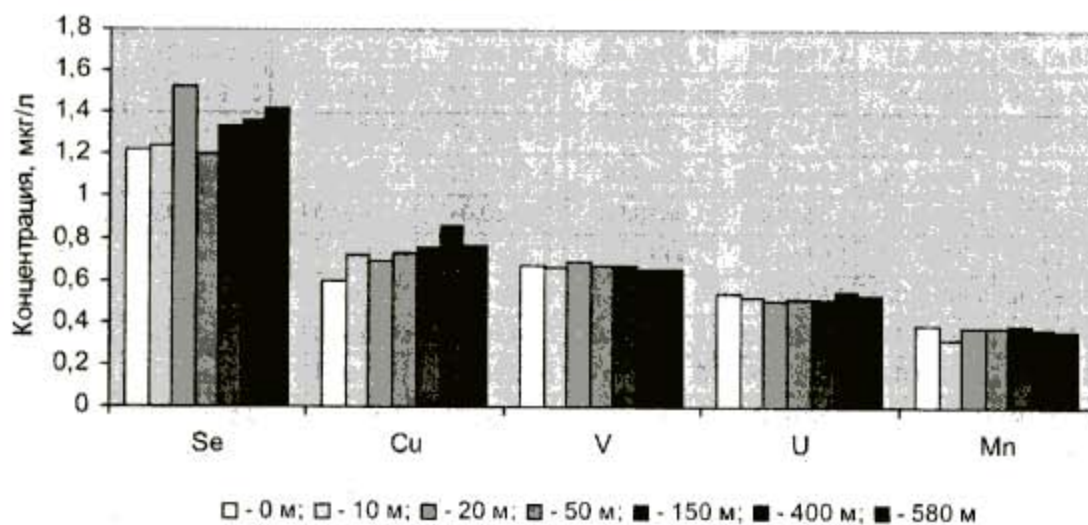


Рис. 4. Глубинное распределение микроэлементов Se, Cu, V, U, Mn

Концентрации Se и В (рис. 3) растут с глубиной. Причиной такого распределения может быть биогенный характер элементов, физическое и биохимическое внедрение их в микроорганизмы и последующее оседание мертвого органического вещества на дно. Так как в экспериментах опускалась стадия фильтрования отобранных образцов, то вероятно попадание микросуспензий в пробы. Подобное поведение для элементов Ge и Si было описано в работе [4]. Авторы констатировали участие этих элементов в биоциклах диатомовых водорослей. По своей биогеохимической природе бор подобен кремнию и наряду с селеном поглощается микроорганизмами. Отсутствие стадии фильтрования также повлекло неоднородность результатов по содержанию алюминия. Наблюдаемое неоспоримое увеличение его концентрации с глубиной (см. таблицу) может являться следствием оседания определенных взвешенных и коллоидных фракций, присутствие которых наряду с истинно растворенными формами алюминия отражает многообразие форм существования этого элемента в водных объектах.

В поверхностном слое заметно повышенное содержание Zn, что может быть следствием заражения пробы или, в большей степени, резуль-

татом техногенного влияния. Неоднородные результаты для Cd объясняются тем, что его уровень содержания в Байкале находится на границе предела обнаружения метода ИСП-МС и относительное стандартное отклонение в данном случае составляет 38 %, в то время как для однородных макро- и микроэлементов эта величина при количественном определении не превышает 3-5 %.

Выводы. Показано применение квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой для многоэлементных мониторинговых определений в водных образцах. Метод обеспечивает быстрый количественный анализ с относительной погрешностью до 5 %.

Представлены результаты по количественному определению 22 элементов в воде оз. Байкал. Большинство элементов (Ba, Ca, Co, Cr, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, S, Sr, V, U) имеют однородное распределение по глубине. Характер распределения биогенных элементов (B, Se) определяется участием их в жизнедеятельности микрофлоры. Для уточнения принципов распределения других элементов (Al, Cu, Pb, Zn) необходимы дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верещагин Г.Ю. Некоторые данные о режиме глубинных вод Байкала в районе Маритуга. //Тр. Комис. по изучению озера Байкал. Т.2. Ленинград, 1927. С.77-138.
2. Вотинцев К.К. Гидрохимия оз. Байкал. М.: АН СССР, 1961. 311 с.
3. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах озера Байкал. Новосибирск: Изд. СО РАН, 1997. 234 с.
4. Falkner K.K., Church M. et. all. // Limnology and Oceanography. 1997. V.42, №2. P.329-345.
5. Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 1999. Т.3, №2. С.112-116.
6. EPA Method 200.8 for the Analysis of Drinking Waters. Environmental System / Wolf R., Denoyer E., Grosser Z. New York, 1996. 15 p.
7. Эпов В.Н., Эпова Е.Н., Сутурин А.Н., Семенов А.Р. // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №2. С.202-208.
8. Эпов В.Н. // Аналитика и контроль. 1999. Т.3, №4. С.37-43.

* * * * *