

УДК 658.3:577:47

ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ СВИНЦА И МЫШЬЯКА В РЕЧНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

А.А. Стахеев, Т.П. Столбоушкина

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл., Россия,
stakheev@vniiftri.ru,
stolboushkina@vniiftri.ru

Аннотация. В работе рассмотрен метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, описана процедура подготовки проб, параметры спектрометра при проведении и обработке результатов измерений. В качестве подтверждения корректности проведённых измерений приведены результаты международного сличения EURAMET.QM-S11.

Ключевые слова: свинец, мышьяк, речная вода, спектрометрия.

MEASURING THE MASS PART OF LEAD AND ARSENIC IN RIVER WATER BY THE METHOD OF MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

A.A. Stakheev, T.P. Stolboushkina

FSUE «VNIIFTRI», Mendeleevo, Moscow region, Russia,
stakheev@vniiftri.ru,
stolboushkina@vniiftri.ru

Annotation. The paper considers the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma, describes the procedure for preparing samples, the parameters of the spectrometer when carrying out and processing the measurement results. The results of the international comparison EURAMET.QM-S11 are presented to confirm the correctness of the measurements.

Key words: lead, arsenic, river water, spectrometry.

В последнее время особое внимание уделяется проблемам, связанным с загрязнением окружающей среды, в том числе поверхностных и подземных вод. Реки играют значительную роль в круговороте воды, обеспечивая большую среду обитания и пищу для многих земных организмов. Одной из проблем качества поверхностных вод может быть то, что мониторинг загрязнений не даёт полной информации об основных показателях качества воды. Среди хорошо известных загрязнителей воды — тяжелые металлы и токсичные элементы. Их содержание в водных объектах возросло как в результате природных процессов (эрозия почвы или горных пород, извержения вулканов, выветривание минералов и т.д.), так и вследствие антропогенной деятельности (промышленная или сельскохозяйственная деятельности, сжигание топлива и т.д.).

К наиболее важным и часто встречающимся токсичным загрязнителям относят: As, Hg, Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn [1]. Помимо их токсичности и стойкости в окружающей среде, учеными обнаружена также склонность к биоаккумуляции этих компонентов в живых тканях. В связи с тем, что вышеперечисленные элементы способны долго сохраняться в активной форме, они представляют опасность для всех представителей здоровья растительного и животного мира, в том числе и для здоровья человека.

Мышьяк и все его соединения крайне токсичны. Концентрация мышьяка в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования не должна превышать показатель $0,05 \text{ мг/дм}^3$, однако даже самое малое количество примесей способно привести к очень серьезным заболеваниям и осложнениям. Воду со следами мышьяка опасно не только пить, но и готовить на ней пищу, использовать её для мытья и водных процедур. Мышьяк имеет свойство накапливаться в организме человека, что приводит к хроническим отравлениям.

Свинец — один из важнейших видов минерального сырья. В то же время это глобальный загрязнитель окружающей среды. В природе самородный металл встречается редко, однако содержится в большом количестве минеральных отложений и руд. Концентрация свинца в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования не должна превышать $0,03 \text{ мг/дм}^3$. Свинец крайне токсичен и имеет свойство накапливаться в организме, что при регулярном употреблении даже микроскопических доз способно вызывать тяжёлые отравления как в острой, так и в хронической формах.

Таким образом, контроль концентрации мышьяка и свинца в поверхностных и подземных водах, необходимость качественной оценки антропогенного воздействия путём точных и достоверных измерений загрязняющих компонентов являются важной составляющей экологического мониторинга. Целью данной работы являлось измерение массовых долей свинца и мышьяка в речной воде, значения которых находились в диапазоне 2–20 мкг/кг.

Речная вода, предоставленная организаторами международных сличений для измерений целевых компонентов, была отобрана из реки, питающей водохранилище, которое обеспечивает водой город Стамбул. Каждый участник сличений получил по два образца объёмом 100 мл. Для измерений свинца и мышьяка в образцах речной воды было решено использовать метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с градуировкой по стандартным добавкам — растворам соответствующих элементов, приготовленных из стандартных образцов, прослеживаемых к NIST.

Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме — метод, позволяющий проводить измерения целевых элементов с концентрацией до 10^{-3} мкг/дм^3 . Достоинствами масс-спектрометрического метода является простота ввода водного образца и практически 100%-я ионизация большинства элементов. К недостаткам ИСП-МС можно отнести наличие интерференций, которые снижают чувствительность метода или могут привести к искажению результатов измерений.

Измерение массовой доли элементов методом ИСП-МС включает в себя следующие стадии:

- введение путём распыления в мелкодисперсный аэрозоль исследуемого раствора в плазму, в которой происходят диссоциация молекул, атомизация и ионизация элементов;
- извлечение ионов из плазмы и их разделение на основе значения отношения массы ионов к их заряду в масс-спектрометре;
- детектирование;
- количественное измерение массовой доли (концентрации) целевых элементов.

При проведении измерений был применён комплекс действий для снижения концентрации целевых элементов в холостой пробе и минимизации рисков загрязнения пробы. Вся пластиковая посуда обрабатывалась в четыре этапа с использованием разбавленной азотной кислоты и деионизованной воды. Азотная кислота была предварительно очищена путём двукратной перегонки. Приготовление всех растворов производилось гравиметрическим способом; для подбора оптимальных концентраций добавок проводились предварительные измерения массовой доли целевых элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [2]. Параметры спектрометра при проведении измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры спектрометра

Параметр	Значение
Спектрометр	PLASMAQUANT MS, Analytik Jena
RF-мощность	1,2 кВт
Поток аргона плазмообразующего	9 дм ³ /мин
Поток аргона через распылитель	0,75 дм ³ /мин
Тип градуировки	Метод стандартных добавок (по трём точкам)
Количество измерений одного образца	10

Полученные данные показали, что результаты измерений в проведённых сличениях согласуются с опорными значениями в пределах заявленных неопределённостей (таблица 2).

Результаты измерений

Элемент	Результаты измерений ($C \pm U$) мкг/кг при $P = 0,95; k = 2$	Опорное значение (Median $\pm U_{\text{median}}$) мкг/кг при $P = 0,95; k = 2$
Мышьяк (As)	16,23 \pm 1,11	15,24 \pm 0,24
Свинец (Pb)	13,94 \pm 1,04	13,51 \pm 0,24

Результаты сличений, приведённые на рис. 1, 2, в пределах заявленных неопределённостей [3] согласуются с опорными значениями международных сличений [4], что доказывает применимость использования градуировки методом стандартных добавок при измерении мышьяка и свинца в образцах речной воды.

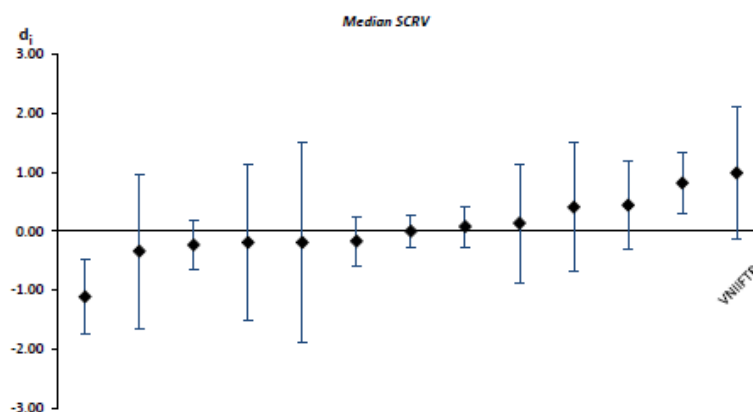


Рис. 1. Степень эквивалентности массовой доли мышьяка EURAMET.QM-S11

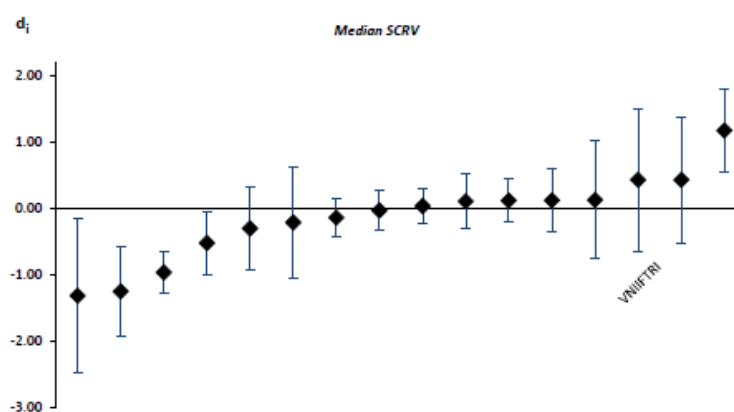


Рис. 2. Степень эквивалентности массовой доли свинца EURAMET.QM-S11

Список литературы

1. Moore J.W. et al. Heavy metals in natural waters. — Springer-Verlag New York Inc, 1984. — 286 p.
2. Стахеев А.А., Столбоушкина Т.П. Измерения мышьяка и свинца в речной воде методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Метрология в XXI веке. Материалы VIII Научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов. — Менделеево: ФГУП «ВНИИФТРИ», 2021. — 278 с.
3. CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and Associated Degrees of Equivalence. — Version 10. — 12.04.2013. — URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/28430045/working-document-ID-5794/49d366bc-295f-18ca-c4d3-d68aa54077b5>.
4. Süleyman Z. Can1 et al. Determination of Elements in River Water // EURAMET. QM-S11 Draft A Report. — 2020.

Статья поступила в редакцию: 15.09.2021 г.

Статья прошла рецензирование: 20.09.2021 г.

Статья принята в работу: 23.09.2021 г.