

Анализ вещества

УДК 543.429.9

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ И ГЕНЕРАЦИЕЙ ГИДРИДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ¹

© И. В. Михеев^{2,3}, Е. А. Карпухина^{2,3}, Л. О. Усольцева^{2,3},
Т. О. Самарина^{2,3}, Д. С. Волков^{2,3}, М. А. Проскурнин²

Статья поступила 5 февраля 2016 г.

Показана принципиальная возможность определения мышьяка и селена на уровне ПДК в питьевой воде методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС) и генерацией гидридов, причем определение этих элементов возможно в образцах с высокой степенью минерализации (до 12 г/л). Для обеспечения необходимой чувствительности определения обоих элементов подобраны режимы работы распылительной камеры для генерации гидридов. Предложены условия определения этих элементов в минеральных и лечебно-столовых водах.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой; генерация гидридных форм элементов; минеральная вода; мышьяк; селен; определение.

Аналитический контроль токсикантов в питьевых и минеральных водах на следовом уровне является актуальной задачей аналитической химии, так как, даже присутствуя в окружающей среде в малых количествах, элементы-токсиканты (As, Hg, Se, Sb, Cd) оказывают воздействие на животных и человека, ингибируя рост организмов и приводя к отравлениям. Неорганическая форма мышьяка является высокотоксичной, причем наибольшую угрозу для здоровья людей представляет загрязненная мышьяком вода, используемая для питья, приготовления пищи и орошения полей [1 – 4]. Влияние селена на живые организмы не столь очевидно, но, хотя он входит в число эссенциальных микроэлементов и является компонентом глутатионпероксидазы и других ферментов, в высоких содержаниях селен может оказывать сильное токсическое действие [5 – 7]. Именно поэтому чрезвычайно важна оценка содержания селена в различных объектах, так как граница между токсическими и биогенными концентрациями этого элемента весьма узка.

Методы атомной спектроскопии (ААС, АЭС с атомизацией в пламени, ИСП-АЭС, ИСП-МС) широко применяют при определении элементов в питьевых водах [8, 9], уже существует большое количество аттестованных методик с использованием этих методов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-23-00012.

² МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия;
e-mail: mikheev.ivan@gmail.com

³ МГУ имени М. В. Ломоносова, Аналитический центр — Партнерская лаборатория Agilent Technologies, Москва, Россия.

В 2011 г. выпущен в серийное производство первый коммерчески доступный атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой. К настоящему моменту (2016 г.) выпущена уже вторая модель (MP-AES 4200) этого спектрометра. Метод МП-АЭС расширяет возможности аналитической спектроскопии в области элементного анализа, в частности, позволяя во многих случаях отказаться от применения ААС и АЭС с атомизацией в пламени, требующих горючих газов. В последние годы наблюдается повышение интереса к этому методу и происходит оценка его аналитических возможностей. Это вызвано достаточной экспрессностью анализа (хотя прибор регистрирует сигналы для разных длин волн в последовательном режиме), многоэлементностью и привлекательной себестоимостью эксплуатации атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой из-за использования азота воздуха в качестве рабочего (плазмообразующего) газа. В работах [10, 11] описаны основные возможности, достоинства и ограничения этого метода спектрального элементного анализа. МП-АЭС уже успешно применяли в геологии [12], для анализа продуктов питания [2, 13, 14], а также природных и питьевых вод [1]. Кроме того, в сочетании с хроматографией он позволяет определять формы элементов (например, Se) в биологически активных добавках [5].

Однако аналитические возможности МП-АЭС при анализе питьевых, минеральных, промышленных вод все еще требуют дополнительных исследований, поскольку на чувствительность метода влияют многие факторы (молекулярные помехи, основа пробы и дру-

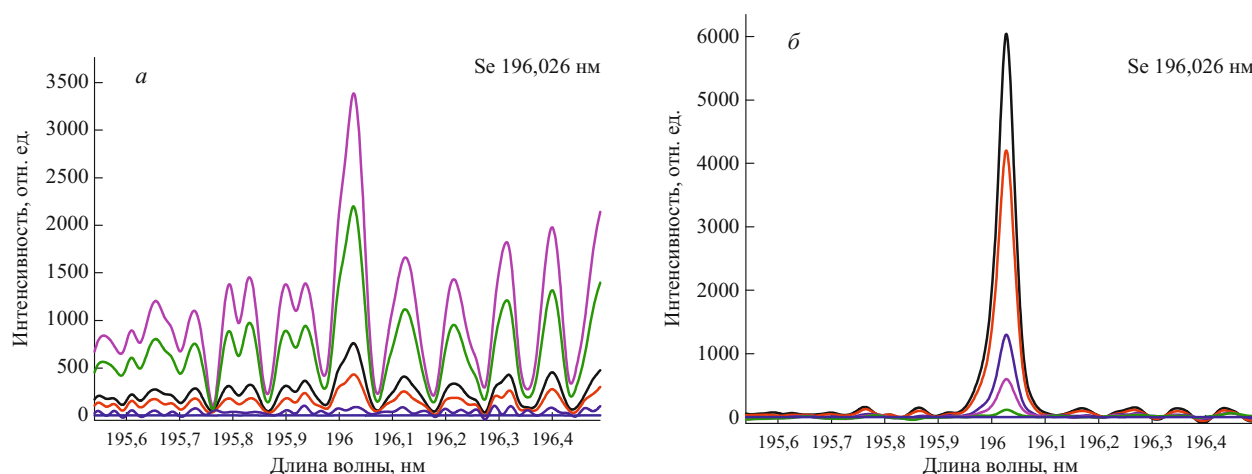


Рис. 2. Эмиссионные линии селена Se 196,026 нм до генерации гидридов (а) и после (б) в режиме работы распылительной камеры В (см. рис. 1), диапазон концентраций Se — 0,01 – 0,50 мг/дм³

ют. Объем полученного раствора доводят до метки деионизованной водой. Срок хранения — 1 рабочий день при комнатной температуре.

6 М HCl для перевода ионов Se в гидридообразующую форму. В мерную колбу объемом 500 мл при помощи мерного цилиндра вносят 250 см³ соляной кислоты (35 %), затем добавляют 200 см³ деионизованной воды, перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доводят объем полученного раствора до метки деионизованной водой.

1 М HCl для перевода ионов As в гидридообразующую форму. В мерную колбу объемом 500 см³ при помощи мерного цилиндра вносят 42 см³ соляной кислоты (35 %), затем добавляют 200 см³ деионизованной воды, перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доводят объем полученного раствора до метки деионизованной водой.

Для определения неорганических форм элементов перевели в гидридообразующие согласно методикам 1 и 2.

1. Приготовление базового раствора Se (IV) 10 мг/дм³. В мерную колбу объемом 50 см³ вносят 0,5 см³ стандартного раствора ионов селена (1 г/дм³) и добавляют 45 см³ 6 М HCl. Затем полученный раствор нагревают на водяной бане в течение 15 мин при температуре 70 – 90 °С, температуру контролируют термометром. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и доводят его объем до метки 6 М HCl. Для приготовления серии стандартных растворов необходимое количество базового раствора Se (IV) с концентрацией 10 мг/дм³ вносят в мерные колбы емкостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки 6 М HCl.

2. Приготовление базового раствора As (III) 10 мг/дм³. В мерную колбу объемом 50 см³ вносят 0,5 см³ стандартного раствора ионов мышьяка (1 г/дм³) и добавляют 1 см³ 1 %-ного водного раствора иодида калия. Затем полученный раствор выдер-

живают при температуре 80 °С в течение 5 мин, охлаждают до комнатной температуры и доводят его объем до метки 1 М HCl. Для приготовления серии стандартных растворов необходимое количество базового раствора As (III) с концентрацией 10 мг/дм³ вносят в мерные колбы емкостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки 1 М HCl.

В работе [17] обсужден механизм образования гидридных форм элементов, используемых в работе (As, Se и др.): только Se (IV) образует селеноводород (H₂Se), тогда как Se (VI) инертен; аналогично As (III) образует арсин AsH₃ в отличие от As (V). Гидридообразующие элементы могут существовать более чем в одной степени окисления в пробах и стандартных образцах, что может оказывать значительное влияние на сигнал и воспроизводимость измерений.

В работе [1] рекомендовано содержание NaBH₄ 1,0 % масс., но согласно [5, 8, 18] при увеличении концентрации катионов и анионов в пробе (т.е. в случае ее высокой минерализации) концентрацию восстановителя необходимо снижать для улучшения метрологических характеристик и соотношения сигнал:шум. Влияние концентрации восстановителя изучено в диапазоне 0,2 – 0,6 % с шагом 0,1 %, оптимальные результаты с точки зрения значения сигнала, а также соотношения сигнал:шум получили для 0,3 % NaBH₄.

Устройство распылительной камеры позволяет выполнять измерения в трех режимах (см. рис. 1). Мы посчитали необходимым сравнить возможности режимов работы распылительной камеры, которые отличаются количеством каналов смешения пробы с восстановителем, а также способом смешения, с целью получения оптимальных метрологических характеристик определения элементов. Для высокочувствительного МП-АЭС определения по каждой спектральной линии подбирали оптимальное давление азота в распылительной камере с тем, чтобы интенсивность линий была максимальной (см. табл. 1).

На рис. 2 представлена форма линии Se 196,026 нм до и после генерации гидридных форм элементов: наблюдается увеличение интенсивности спектральной линии и уменьшение значения фонового сигнала. В работе использовали только атомные линии определяемых элементов (см. табл. 1), концентрационные интервалы, при которых получены линейные градуировочные зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,9990, приведены в табл. 2. Пределы обнаружения элементов рассчитаны для всех режимов работы распылительной камеры (см. рис. 1) и всех выбранных длин волн. Наиболее чувствительными оказались линии элементов: As 188,979 и 228,812 нм (0,4 – 0,8 ПДК в питьевой воде) в режимах Б и В; Se 196,026 и 203,985 нм (0,7 ПДК в питьевой воде) в режиме Б (см. табл. 2) [16]. Линия As 234,984 нм, обеспечивая самый низкий предел обнаружения без генерации гидридов, в режимах с их генерацией мало пригодна для определения мышьяка на уровне ПДК.

В работе [1] приведены пределы обнаружения мышьяка, селена и ртути в природных водах методом МП-АЭС с применением генерации гидридов: 0,04 (As), 0,01 (Se) и 0,007 (Hg) мг/дм³. Таким образом, в этой работе за счет выбора концентрации восстановителя и режима работы распылительной камеры для генерации гидридов удалось снизить пределы обнаружения: мышьяка — в 4 раза; селена — на порядок величины (см. табл. 2). Предложенная методика позволяет определять мышьяк и селен с существенно большей чувствительностью, чем без генерации гидридов.

Анализ минеральной воды. Достигнутые пределы обнаружения Se и As дают возможность провести анализ реальных объектов, которые содержат определяемые компоненты. Для наиболее чувствительных ли-

ний провели определение элементов в водах различных типов — минеральных, лечебно-столовых, а также искусственно обогащенных некоторыми элементами (например, Se в воде STELMAS). Согласно ГОСТ Р 54316–2011 мышьяк не является токсичным элементом в минеральных питьевых лечебных водах, содержащих природный биологически активный мышьяк на уровне не более 0,1 мг/дм³, при этом определяют сумму форм этого элемента, не разделяя As (III) и As (V). Результаты определения Se и As в минеральных и лечебно-столовых водах представлены в табл. 3.

Общая минерализация выбранных образцов воды изменяется в широком диапазоне (от 1,0 до 12,7 г/дм³), таким образом, проверен интервал работоспособности методики МП-АЭС определения с генерацией гидридов по типам вод от солоноватых до вод повышенной солености.

Согласно ГОСТ Р 54316–2011 допустимые содержания токсичных элементов не должны превышать для Se — 0,01 мг/дм³, As — 0,05 мг/дм³, что делает предложенную методику определения Se и As при помощи МП-АЭС с генерацией гидридных форм пригодной для определения этих элементов в минеральных водах.

Таким образом показано, что метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой позволяет решать задачу определения гидридообразующих элементов с высокой чувствительностью. Для обоих выбранных элементов пределы обнаружения оказались ниже их ПДК в питьевых водах.

При разработке методики определения As и Se в образцах вод выбрали оптимальные условия анализа и режимы работы распылительной камеры для гене-

Таблица 2. Диапазоны определяемых концентраций и пределы обнаружения мышьяка и селена (мг/дм³) при различных режимах работы распылительной камеры

Элемент	Длина волны, нм	Режим работы распылительной камеры					
		А		Б		В	
		Диапазон концентраций	$c_{\min}$	Диапазон концентраций	$c_{\min}$	Диапазон концентраций	$c_{\min}$
As	188,979	2 – 10	1,2	0,05 – 0,50	0,04	0,03 – 0,50	0,02
	234,984	0,6 – 10	0,2	0,10 – 0,50	0,08	0,6 – 10	0,2
	228,812	2 – 10	1,5	0,05 – 0,50	0,01	0,10 – 0,50	0,09
Se	196,026	2 – 10	0,9	0,01 – 0,50	0,003	0,02 – 0,50	0,007
	206,279	4 – 10	2,7	0,01 – 0,50	0,004	0,04 – 0,50	0,01
	203,985	2 – 10	1,8	0,01 – 0,50	0,005	0,05 – 0,50	0,02

Таблица 3. Концентрация определяемых компонентов (мг/дм³) в минеральных и лечебно-столовых водах

Минеральная вода	Общая минерализация, г/дм ³	Обнаружено		Аттестовано	
		As	Se	As	Se
Эссенцуки № 4 (Россия)	8,2	<0,02	<0,01	—	—
Эссенцуки № 17 (Россия)	12,7	0,03 ± 0,01	<0,01	—	—
STELMAS (Россия)	1,0	<0,02	0,010 ± 0,002	—	<0,01
Sulinka (Словения)	1,9	<0,02	<0,01	—	<0,005

рации гидридов. С помощью предложенной методики можно определять As и Se методом МП-АЭС с генерацией гидридов в образцах минеральных и лечебно-столовых вод с высокой степенью минерализации (до 12 г/л).

ЛИТЕРАТУРА

1. Guo P. R., Pan J. C., Lei Y. Q. Simultaneous Determination of Multiple Elements in Environmental Water Samples by Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry / *Chinese J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 43. N 5. P. 748 – 753.
2. Tai C. Y., Jiang S. J., Sahayam A. C. Determination of As, Hg and Pb in herbs using slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 274 – 279.
3. Лобачев А. Л., Якунина Е. А., Редькин А. А. и др. Определение содержания мышьяка, ртути, меди, никеля и цинка в почве и вентвыбросах методом ААС / Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15. № 3. С. 40 – 43.
4. Новоселов А. Н. Определение содержания свинца, кадмия, мышьяка и ртути в некоторых фармацевтических субстанциях методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией / *Наука и современность*. 2010. № 4 – 2. С. 9 – 14.
5. Barrientos E. Y., Wrobel K. T., Guzman J. C. Determination of SeMet and Se(IV) in biofortified yeast by ion-pair reversed phase liquid chromatography-hydride generation-microwave induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry (HPLC-HG-MP-AES) / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2016. Vol. 31. N 1. P. 203 – 211.
6. Matusiewicz H., Slachcinski M. Analytical Evaluation of an Integrated Ultrasonic Nebulizer-hydride Generator System for Simultaneous Determination of Hydride and Non-hydride Forming Elements by Microwave Induced Plasma Spectrometry / *Spectrosc. Lett.* 2010. Vol. 43. N 6. P. 474 – 485.
7. Ермаков В. В., Тютиков С. Ф., Хушвахтова С. Д. Особенности количественного определения селена в биоматериалах / *Вестн. Тюменского гос. ун-та. Экология и природопользование*. 2010. № 3. С. 206 – 214.
8. Butler O. T., Cook J. M., Harrington C. F. Atomic spectrometry update. Environmental analysis / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2006. Vol. 21. N 2. P. 217 – 243.
9. Birke M., Reimann C., Demetriades A. Determination of major and trace elements in European bottled mineral water — Analytical methods / *J. Geochem. Explor.* 2010. Vol. 107. N 3. P. 217 – 226.
10. Башилов А. В., Рогова О. Б. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: позиционирование, возможности, достоинства и ограничения / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. № 5. С. 23 – 28.
11. Кузнецов В. В. Современные методы элементного химического анализа в курсе аналитической химии / *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. № 9 (158). С. 95 – 98.
12. Niedzielski P., Kozak L., Wachelka M. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples / *Talanta*. 2015. Vol. 132. P. 591 – 599.
13. Ozbek N., Akman S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 295 – 298.
14. Ozbek N., Akman S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry / *LWT — Food Sci. Technol.*, 2015. Vol. 61. N 2. P. 532 – 535.
15. Evans E. H., Pisonero J., Smith C. M. M., Taylor R. N. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2015. Vol. 30. N 5. P. 1017 – 1037.
16. СанПиН 2.1.4.1116–02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. — М., 2002. — 32 с.
17. D'Ulivo A., Dedina J., Mester Z. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report) / *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 6. P. 1283 – 1340.
18. Sturman B. T. Development of a Continuous-Flow Hydride and Mercury Vapor Generation Accessory for Atomic Absorption Spectrophotometry / *Appl. Spectrosc.* 1985. Vol. 39. N 1. P. 48 – 56.

REFERENCES

1. Guo P. R., Pan J. C., Lei Y. Q. Simultaneous Determination of Multiple Elements in Environmental Water Samples by Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry / *Chinese J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 43. N 5. P. 748 – 753.
2. Tai C. Y., Jiang S. J., Sahayam A. C. Determination of As, Hg and Pb in herbs using slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 274 – 279.
3. Lobachev A. L., Yakunina E. A., Red'kin A. A., et al. Opredelenie soderzhaniya mysh'yaka, rtuti, medi, nikelya i tsinka v pochve i ventvybrosakh metodom AAS [Determination of arsenic, mercury, copper, nickel and zinc in soil and flue gas by AAS] / *Izv. Saratov. Univ. Nov. Ser. Ser. Khim. Biol. Ékol.* 2015. Vol. 15. N 3. P. 4 [in Russian].
4. Novoselov A. N. Opredelenie soderzhaniya svintsya, kadmiya, mysh'yaka i rtuti v nekotorykh farmatsevticheskikh substansiyakh metodom atomno-absorbtsionnoi spektrometrii s élektrotermicheskoi atomizatsiei [Determination of lead, cadmium, arsenic and mercury in some pharmaceutical substances by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization] / *Nauka Sovrem.* 2010. N 4 – 2. P. 9 – 14 [in Russian].
5. Barrientos E. Y., Wrobel K. T., Guzman J. C. Determination of SeMet and Se(IV) in biofortified yeast by ion-pair reversed phase liquid chromatography-hydride generation-microwave induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry (HPLC-HG-MP-AES) / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2016. Vol. 31. N 1. P. 203 – 211.
6. Matusiewicz H., Slachcinski M. Analytical Evaluation of an Integrated Ultrasonic Nebulizer-hydride Generator System for Simultaneous Determination of Hydride and Non-hydride Forming Elements by Microwave Induced Plasma Spectrometry / *Spectrosc. Lett.* 2010. Vol. 43. N 6. P. 474 – 485.
7. Ermakov V. V., Tyutikov S. F., Khushvakhtova S. D. Osobennosti kolichestvennogo opredeleniya selena v biomaterialakh [Characteristics of quantitative determination of selenium in biomaterials] / *Vestn. Tyumen. Gos. Univ. Ékol. Prirodopol'z.* 2010. N 3. P. 206 – 214 [in Russian].
8. Butler O. T., Cook J. M., Harrington C. F. Atomic spectrometry update. Environmental analysis / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2006. Vol. 21. N 2. P. 217 – 243.
9. Birke M., Reimann C., Demetriades A. Determination of major and trace elements in European bottled mineral water — Analytical methods / *J. Geochem. Explor.* 2010. Vol. 107. N 3. P. 217 – 226.
10. Bashilov A. V., Rogova O. B. Atomno-émisionnaya spektrometriya mikrovolnovoi plazmy: pozitsionirovanie, vozmozhnosti, dostoinstva i ogranicheniya [Atomic emission spectrometry of microwave plasma: positioning, advantages, and limitations] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. N 5. Vol. 80. P. 23 – 28 [in Russian].
11. Kuznetsov V. V. Sovremennye metody élementnogo khimicheskogo analiza v kurse analiticheskoi khimii [Modern methods of chemical elemental analysis in the course of analytical chemistry] / *Usp. Khimii Khim. Tekhnol.* 2014. Vol. 28. N 9 (158). P. 95 – 98 [in Russian].
12. Niedzielski P., Kozak L., Wachelka M. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples / *Talanta*. 2015. Vol. 132. P. 591 – 599.
13. Ozbek N., Akman S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 295 – 298.
14. Ozbek N., Akman S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry / *LWT — Food Sci. Technol.*, 2015. Vol. 61. N 2. P. 532 – 535.
15. Evans E. H., Pisonero J., Smith C. M. M., Taylor R. N. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2015. Vol. 30. N 5. P. 1017 – 1037.
16. RF Sanitary rules and norms SanPiN 2.1.4.1116–02. Drinking water. Hygienic requirements for water quality, packed in containers. Quality control. — Moscow, 2010. — 32 p. [in Russian].
17. D'Ulivo A., Dedina J., Mester Z. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report) / *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 6. P. 1283 – 1340.
18. Sturman B. T. Development of a Continuous-Flow Hydride and Mercury Vapor Generation Accessory for Atomic Absorption Spectrophotometry / *Appl. Spectrosc.* 1985. Vol. 39. N 1. P. 48 – 56.