



АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ LIBS

В.Копачевский, В.Бойков, к.ф.-м.н., М.Кривошеева, Л.Боброва, Г.Астровская
ООО "СОЛ инструментс"
sales@solinstruments.com

Качество питьевой воды влияет на здоровье людей, поэтому разработке и совершенствованию методик определения ее состава уделяется особое внимание. Сегодня применяются разные способы анализа, но поиски наиболее информативного, экспрессного и экономичного продолжаются. В настоящей работе рассмотрены возможности и перспективы использования метода LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) для количественного определения различных химических элементов в питьевой воде на серийном лазерном анализаторе LEA-S500. Проведено сравнение с методами атомной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, которые считаются наиболее эффективными.

Аналитические методы определения минерального состава питьевой воды весьма разнообразны. Оптико-эмиссионная спектрометрия ИСП-ОЭС [1, 2] и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС [3] признаны как наиболее чувствительные и универсальные. В этих методах применяют пробы питьевой воды в жидкой фазе, а подготовка образцов для анализа предполагает обязательное использование кислот. Для консервации проб после отбора используют азотную кислоту, для последующего их вскрытия – азотную кислоту либо царскую водку. Процесс вскрытия состоит в переведении анализируемых элементов в растворимое состояние, эта процедура описана в отдельных стандартах [4, 5]. Рекомендованное время вскрытия определяемых элементов в открытой системе составляет не менее 120–480 мин, в закрытой системе (при повышении температуры и давления) – не менее 10–480 мин. При этом массовая концентрация после вскрытия, как отмечается в стандартах [1, 3–5], не во всех случаях представляет собой общую массовую концентрацию элемента в исходной пробе. Анализируется только та часть элементов, которая извлекается из пробы в процессе вскрытия. Некоторые элементы и соответствующие соединения (силикаты, оксиды алюминия и титана) по описанной процедуре

извлекаются не полностью, и при необходимости последующего их определения в остатке рекомендуется растворить его во фтористоводородной кислоте. Минерализация для олова и титана представляет собой отдельные процедуры с другими реактивами. В случае определения таких элементов как Ag, Bi, Sb, Sn и Zr, со свойственным их соединениям осаждением, еще на стадии отбора необходимо подготовить дополнительную пробу с добавлением соляной кислоты. Перечисленные факторы осложняют, замедляют и удорожают процедуру анализа.

Разработанная нами методика анализа сухого остатка питьевой воды методом LIBS на серийном лазерном анализаторе LEA-S500 свободна от проблем, связанных с растворением определяемых элементов. Она предназначена для свежесобранных не консервированных кислотой образцов и нацелена на получение наиболее полной неискаженной информации об элементном составе анализируемой воды. При выпаривании пробы осуществляют операции по гомогенизации осадка и блокированию кристаллизации на стенках сосуда. Для проведения анализа на лазерном анализаторе требуется менее 15 мг сухого остатка, поэтому по оперативности подготовки пробы питьевой воды в целом разработанный метод не уступает рассмотрен-

ным выше ИСП-ОЭС и ИСП-МС. Полученный сухой остаток прессуется в таблетку диаметром до 4 мм, которая, в свою очередь, впрессовывается в таблетку большего диаметра, например, из поливинилового спирта, служащую в качестве подложки (держателя). Таким же образом готовятся таблетки искусственных смесей для градуировки прибора (например, на основе карбоната и хлорида кальция, сульфатов магния, натрия и калия), моделирующих основной состав сухого остатка, содержащих или не содержащих добавки различных микроэлементов.

В методиках [1-3] такие элементы, как O, H, Cl и N минеральной части, сильно маскируются собственно водой и используемыми кислотами, поэтому не подлежат определению (табл.1). В анализе по сухому остатку методом LIBS их определение осуществляется с отнесением суммы массовых долей большого числа анализируемых элементов к 100%. Измерения выполняются в среде аргона.

В упрощенном варианте работы на приборе LEA-S500 в атмосферном воздухе (без использования аргона) точное выделение вклада сигнала кислорода сухого остатка затруднено, а сигнал

Таблица 1. Определение основных элементов минеральной составляющей питьевой воды различными методами

Элемент	Метод		
	ИСП-ОЭС [1, 2]	ИСП-МС [3]	LIBS (с сухим остатком)
O	-	-	+*
C	-	-	+
Cl	-	-	+
S	+	-	+
Ca	+	+	+
Mg	+	+	+
Na	+	+	+
K	+	+	+
Si	+	-	+
N	-	-	+*
P	+	+	+
H	-	-	+

*Определение в среде аргона.

азота еще в большей степени, чем сигнал кислорода, маскируется воздухом. Это единственный элемент в данном случае, не подлежащий опре-

LEA - S500®

Лазерный анализатор элементного состава

- Полный анализ химического состава материалов, сырья, компонентов, добавок, примесей за одно измерение
- Качественный полуколичественный и количественный анализ
- Анализ токопроводящих и нетокопроводящих материалов
- Высокая чувствительность и прецизионность измерений
- Послойный анализ, анализ включений, пороков, дефектов
- Доступность и безопасность использования

Диапазон измерения
от 0.01 ppm до 100%

Определяемые элементы
от H до U



SOL
instruments



НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ
Микроэлементный анализ волос

ООО "СОЛ инструментс"
тел.: +375 17 290 07 17
sales@solinstruments.com
г.Минск

ООО "СОЛ инструментс РУС"
тел.: +7 (495) 997 83 48
NK@solinstruments.com
г.Москва

www.solinstruments.com



Таблица 2. Минимально определяемые концентрации (X_{LQ}) и пределы обнаружения (X_{LD}) некоторых элементов в питьевой воде различными методами, мкг/л (ppb)

Метод	Элементы							
	Co	Cu	Pb	P	Mn	Li	Ba	Se
ИСП-ОЭС [1] (X_{LQ})	1	2	5	9	0,4	6	0,4	7
ИСП-ОЭС [2] (X_{LQ})	1	1	1	–	1	1	1	5
ААС [2] (X_{LQ})	1	1	1	–	1	–	10	2
ИСП-МС [3] (X_{LD})	0,2	1	0,1	5	3	1	0,5	10
LIBS, LEA-S500_ (X_{LD})	0,05	0,05	0,07	2	0,07	0,01	0,05	0,7

делению и учету в общей сумме массовых долей, хотя его, как правило, небольшое содержание в пробе не вносит существенной неопределенности в результаты измерений содержания других компонент. Что касается кислорода, то он определяется косвенно, благодаря следующим аналитическим сигналам: углерода – связывается в пробе с карбонатами и гидрокарбонатами (а также органикой), серы – связывается с сульфатами, фосфора – с фосфатами, водорода – прежде всего с кристаллизованной водой сухого остатка. Очевидно, что водород претерпевает наибольшее изменение (увеличение) концентрации в сухом остатке по сравнению с минеральной составляющей в жидком состоянии. Значительное изменение (уменьшение при выпаривании примерно в два раза, по данным [6]) свойственно также углероду в составе гидрокарбонатов и карбонатов.

Пределы обнаружения некоторых произвольно выбранных элементов для питьевой воды на LEA-S500 в сопоставлении с другими аналитическими методами приведены в табл.2. Для всех указанных элементов проверена степень их извлечения в измерениях методом добавок. Она составила 90–105%. Очевидно, что по пределам обнаружения методика анализа питьевой воды по сухому остатку методом LIBS превосходит другие методы.

К методу LIBS анализа питьевой воды как к атомно-эмиссионному методу в полной мере следует отнести весь набор элементов, анализируемых методом ИСП-ОЭС [1, 2] и расширение его согласно табл.1 (всего 40 элементов). В качестве анализируемых элементов можно рассма-

тривать и весь перечень метода ИСП-МС [3] (62 элемента), включая РЗЭ, для которых методу ИСП-МС свойственны рекордно низкие пределы обнаружения (порядка 0,1 мкг/л). Полученные в последнее время на приборе LEA-S500 значения X_{LD} (≤ 1 ppm) для твердых образцов делают метод LIBS конкурентным ИСП-МС при определении РЗЭ в питьевой воде.

Есть все основания предполагать, что разработанная методика выполнения измерений содержания элементов в сухом остатке методом LIBS послужит при практическом ее применении одним из самых значительных источников информации о минеральном составе питьевой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 11885:2007 Water quality. Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
2. ГОСТ 31870-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
3. ISO 17294-2:2003 Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2. Determination of 62 elements.
4. ISO 15587-1:2002 Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1. Aqua regia digestion.
5. ISO 15587-2:2002 Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 2. Nitric acid digestion.
6. **Муравьев А.Г.** Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб, 2009. 220 с.