

УДК 543.3:504.455

Е. С. Попова, А. В. Михайлова, С. В. Моржухина, Б. К. Зуев

Химический состав воды пресного озера Белое (НП «Мещера») по данным метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

Приведены новые данные химического состава воды озера Белое (ФГБУ «НП «Мещера» Рязанской обл.) за 2017 г., которые дополняют данные, полученные ранее – в 2013, 2014 и 2016 гг. Обоснован выбор метода анализа – атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой АЭС-ИСП, как экспрессного и высокочувствительного. Полученные данные характеризуют текущий элементный состав воды озера Белое, а также являются экологической информацией за состоянием природного объекта. По имеющимся наблюдениям можно сказать, что в настоящее время воды озера Белое по качеству вполне определяются как «чистые».

Ключевые слова: аналитическая химия, геохимия, АЭС-ИСП, анализ природной воды, определение элементов, озеро Белое, НП «Мещера»

Об авторах

Попова Евгения Сергеевна – аспирант 4-го года обучения, старший преподаватель государственного университета «Дубна», кафедра химии, новых технологий и материалов. *E-mail:* zhenya000@mail.ru. 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Университетская, д. 19, корп. 2.

Михайлова Алла Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), лаборатория инструментальных методов и органических реагентов.

Моржухина Светлана Владимировна – доцент, кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна», факультет естественных и инженерных наук.

Зуев Борис Константинович – доктор технических наук, профессор, ГЕОХИ РАН, заведующий лабораторией химических сенсоров и определения газообразующих примесей; профессор кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

В последние годы в аналитической химии усилилось внимание к инструментальным методам анализа природных объектов, которые имеют существенные преимущества по сравнению с обычными химическими методами для решения ряда задач, например экологических. Инструментальные комплексы на базе спектрометров с индуктивно-связанной плазмой играют большую роль в развитии теории и практики экологического мониторинга. Среди них широкое применение нашли системы метода атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для анализа многих объектов. Публикуется большое количество статей, есть монографии [2; 5; 8; 9; 11; 12; 13; 14; 17; 19]. Эти комплексы позволяют быстро проводить многоэлементное определение жидких сред

различной сложности в широком диапазоне определяемых концентраций, при этом возможна настройка спектрометров, их калибровка и диагностика работы в режиме реального времени с помощью современных спутниковых интернет-технологий. Современные приборы АЭС-ИСП, благодаря своей универсальности, обеспечивают необходимую селективность определений, обладают высокими метрологическими показателями в широком диапазоне варьирования концентраций определяемых компонентов. Позволяют также проводить одновременно многоэлементное определение без применения дополнительных стадий разбавления или концентрирования, получать аналитический сигнал, прямо пропорциональный концентрации анализируемых веществ в образце (непосредственно или после пересчета данных с использованием известных математических функций), определять интересующие элементы в присутствии

мешающих компонентов или при действии мешающих факторов (например, матричные эффекты). Современные средства измерения аналитической химии, в том числе АЭС-ИСП, обладают универсальными метрологическими характеристиками: низкими – чувствительностью определения и пределом определения, высокими – воспроизводимостью, точностью и правильностью результатов измерений. Их целесообразно применять для массовых анализов. Ограничением метода АЭС-ИСП выступает только отсутствие методик анализа сложных природных объектов, которых для спектрометров ИСП в настоящее время мало разработано и аттестовано. Перспективным направлением использования таких методов является элементный анализ природных пресных вод озер, расположенных в центре Европейской части РФ, например, в НП «Мещера» [3; 4; 18]. Пробоподготовка в этом случае, как правило, минимальная — фильтрация, чтобы не забивались трубки прибора.

Среди таких озер встречаются уникальные, содержащие чистую бесцветную воду, пригодную для питья. Речь идет об озерах карстового происхождения. Центральная часть Русской равнины имеет особое геологическое строение – водоносные известняки верхнего и среднего карбона перекрыты маломощной толщей юрских отложений. Последние представлены глинами или глинистыми песками мощностью 10–30 м, с так называемыми «гидрогеологическими окнами» (участки, где юрские отложения отсутствуют). Ледник, отступавший с описываемой территории в позднем плейстоцене 20–12 тыс. лет тому назад, образовал углубления в рельефе, в которых скапливались озерно-ледниковые отложения, образовывались озера. На некоторых участках отступающим ледником вскрыты известняки карбона, содержащие напорные пресные воды. Абсолютная отметка уровня напорных вод 130–140 м, т.е. в понижениях рельефа она выше земной поверхности. На таких участках (в долинах рек и в низинах) образовались карстовые (провальнокарстовые) озера с чистой, прозрачной, бесцветной водой. Озера подобного типа встречаются в пределах болот на Мещерской низменности, одно из них – оз. Белое, расположенное рядом с дер. Белое (Клепиковский район Рязанской области, в 22 км от города Спас-Клепики, северное), координаты: 55°16'51"N и 40°14'1"E. Уникальность оз. Белого заключается в достаточно большом запа-

се воды (4315 тыс. м³). Максимальная глубина ~52,5 м (при средней глубине 18,3 м), у озера нет притоков (вытекает только один ручей). Таким образом, питание озера осуществляется только за счет подземных вод, поскольку вклад атмосферных осадков (летних и зимних) при таких объемах воды несущественен.

Анализ природных озер с пресной водой, подвергающихся постоянному загрязнению в условиях острой нехватки водных ресурсов, задача чрезвычайно актуальная [6; 7].

Экспериментальная часть

В работе использовали: многопрофильный оптический эмиссионный спектрометр *ICPE-9000* (производство *Shimadzu*, Япония), имеющий сертификат Госстандарта России, зарегистрированный в Государственном реестре средств измерений; весы аналитические электронные с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,0001$ г, отвечающие требованиям весы лабораторные общего назначения ГОСТ 24104; аквадистиллятор электрический одноступенчатый по ГОСТ 28165; установку для получения деионизованной воды *MilliPAK Gamma gold Millipore*; дозаторы жидкости ручные автоматические с одноразовыми накопниками емкостью 0,5–10 и 50–200 мкл, обеспечивающие суммарную погрешность дозирования на уровне $\pm 1\%$. Использовали также азотную кислоту, концентрированную по ГОСТ 11125 особой чистоты или по ГОСТ 4461, очищенную методом не кипящей перегонки в пластиковой системе; аргон сжатый высокой чистоты, ГОСТ 10157; ацетон, ос.ч., ТУ 263-039-44493179-00; стандартные образцы состава растворов одно- и многоэлементные, сертифицированные.

Для анализа отбирали 10 мл воды, пробоподготовка не требовалась, поскольку вода не содержала осадка. Измерения проводили в трехкратной повторности.

Для приготовления градуировочных растворов использовали мультикомпонентный стандарт на 23 элемента в 2% HNO₃ Merck KGaA (Германия): стандартный раствор 1000 mg/L: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, V, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl и Zn). В спектрометре *ICPE-9000* программа автоматически строит градуировочные графики при запоминании более одной аналитической точки.

Погрешности измерений рассчитаны согласно методике [10].

Результаты анализа проб, отобранных в марте 2017 г., представлены в табл. 1, символ «-» соответствует отсутствию данных. Пробы анализировали в трехкратной повторности. Не обнаружены элементы: Ag, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, In, Ir, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sn, Ta, Ti, Tl, Zn и Zr. Для сравнения приведены результаты анализа воды оз. Белое за 2013, 2014 и 2016 гг., питьевой воды *Aqua*

Minerale и др., а также предельно-допустимые концентрации (ПДК) питьевых вод.

Расчет коэффициентов в уравнении регрессии методом наименьших квадратов и расчет концентраций элементов производился при помощи программного обеспечения *ICPE Solution*. Градуировочные графики для некоторых элементов приведены ниже.

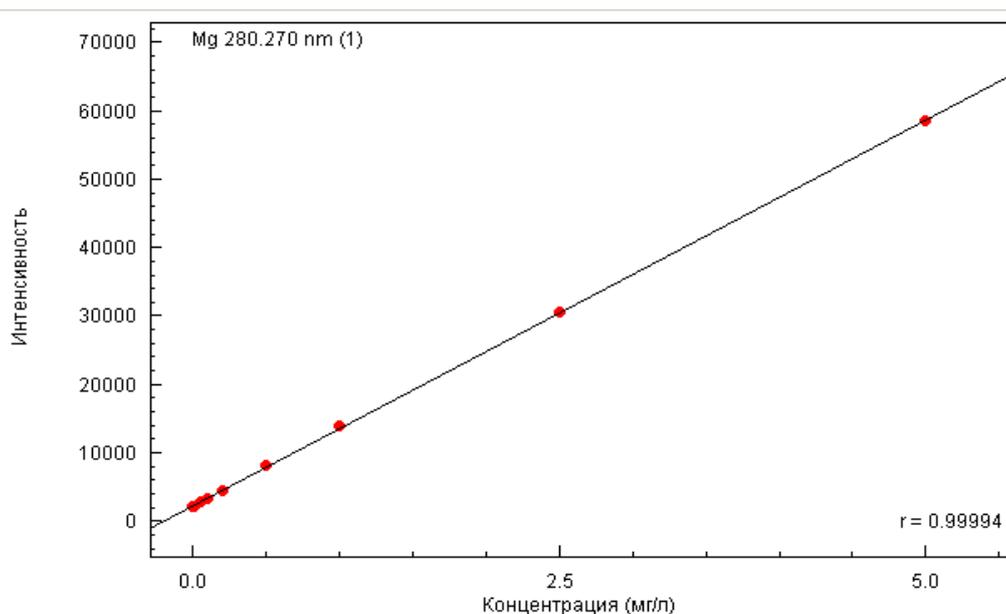


Рис. 1. Градуировочный график для магния при длине волны 280.270 нм

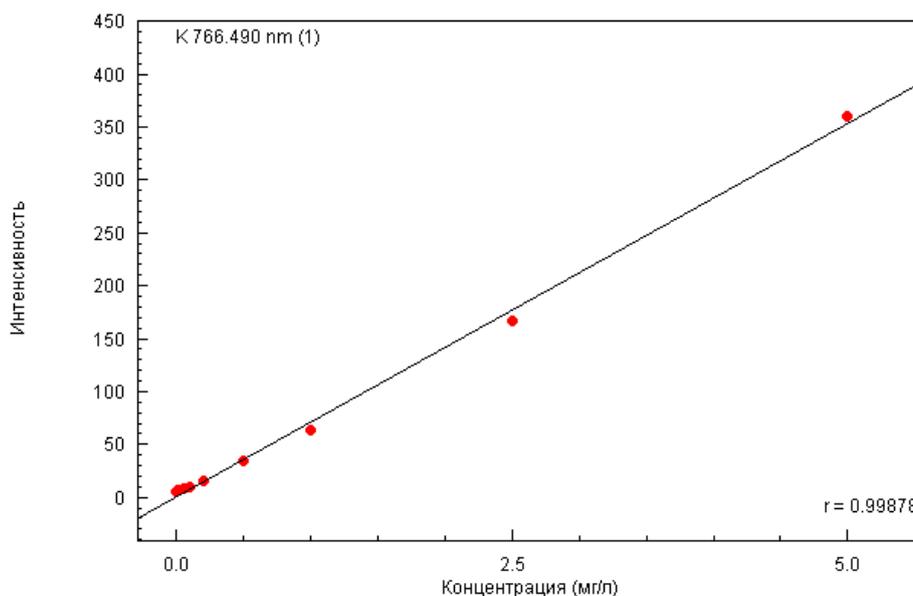


Рис. 2. Градуировочная зависимость для калия при длине волны 766.490 нм

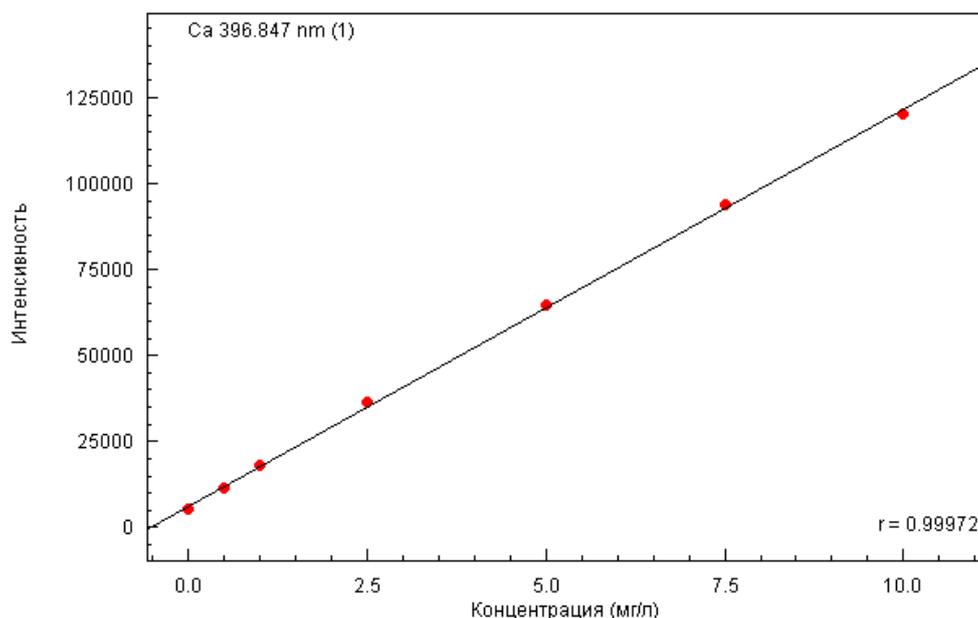


Рис. 3. Градуировочная зависимость для кальция при длине волны 396.847 нм

Гидрохимия воды, мг/дм³

Элемент	оз. Белое, март 2017 г., АЭС-ИСП (наши данные)	оз. Белое, июль 2016 г., АЭС-ИСП [18]	оз. Белое, март 2016 г., АЭС-ИСП [18]	оз. Белое, август 2014 г., МС-ИСП [18]	оз. Белое, август 2013 г., АЭС-ИСП [4]	Скважина 83 м, Моск. обл., Истринский р-н, сентябрь 2018 г.	оз. Байкал [1]	<i>Aqua Minerale</i> [15]	ПДК [16]
Al	0.026±0.004	<0.001	<0.001	0.136	0.007	<0.01	следы	<0.01	0.5
B	<0.005	<0.005	0.05	0.06	0.021	-	-	<0.1	0.5
Ba	<0.005	0.01	<0.005	0.016	0.022	-	-	<0.05	0.1
Co	<0.005	<0.002	0.003	0.0001	< 0.002	-	-	<0.001	0.1
Cu	<0.001	0.015	1.35	0.0099	0.002	-	-	<0.001	1.0
K	2.3±0.3	3.1	0.39	5.68	5.39	16.5	2.0	1.40±0.28	20
Mn	<0.005	<0.005	3.2	0.0028	0.42	-	0.001–0.002	<0.001	0.1
Na	2.75±0.36	3.27	0.005	6.34	4.89	7.5	3.8	11.0	200
Ni	<0.005	0.007	0.14	0.0042	< 0.002	-	-	<0.001	0.1
Sr	<0.001	0.087	0.01	0.118	0.13	-	-	<0.1	7.0
Zn	<0.005	<0.005	<0.005	0.107	0.02	-	-	0.001	5.0
Ca	5.65±0.96	-	-	11.68	-	66	15.2	7±1	25–130
Fe	<0.002	-	-	0.126	-	0.71	0.02–0.03	<0.0005	0.3
Mg	1.49±0.19	-	-	3.29	-	8.9	3.1	2.8±0.3	5–65

Заключение

На территории центральной Европейской части РФ сложились благоприятные гидрогеологические условия для формирования пресных озер с чистой водой, которые необходимо сохранять и в дальнейшем.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что вода в озере Белое (дер. Белое) гидрокарбо-

натно-кальциевая, практически без органических веществ, с малым содержанием железа и биогенов (соединений азота, фосфора и калия). Как видно, за годы наблюдений накопления элементов в воде практически не происходит. Возможно, часть элементов уходит из раствора во вторичные отложения (глины/суглинки) или сорбируется песком. В целом

озеро Белое справляется с антропогенной нагрузкой, которая с каждым годом возрастает.

Показатели являются индикаторами интенсивности освоения озера, а их изменения позволят определять правильность эксплуатации озерной экосистемы. Результаты работы могут быть использованы как базовые составляющие биогеохимического фона, с которыми будут сравниваться изменения химического состава поверхностных вод центра Европейской части РФ, происходящие при климатических изменениях и увеличении антропогенной нагрузки на данную территорию.

Библиографический список

1. Агрегатор новостей Бурятии и Электронная энциклопедия. Гидрохимия Байкала. Гидрохимия озера. – URL: <https://my-buryatia.ru/bajkal/gidrohimiya-bajkala-gidrohimiya-ozera/>.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / Н.В. Алов [и др.] ; под. ред. А.А. Ищенко. – Москва : Академия, 2012. (в 2-х томах, 1 том – 352 с., 2 том – 416 с.) — (Сер. Бакалавриат).
3. Ахметьева, Н. П. Болотная вода Европейской части России – резерв питьевой воды в чрезвычайных ситуациях / Н.П. Ахметьева, А.Ю. Беляев, Г.Н. Кричевец [и др.] // Труды ИНСТОП-ФА. – 2017. – № 16(69). – С. 3–10. – URL: <https://cyberleninka.ru/journal/n/trudy-instorfa#/1002667>.
4. Ахметьева, Н. П. Состояние воды озера Белое (деревня Белое) и Вожской мелиоративной системы (Рязанская область) / Н.П. Ахметьева, А.В. Михайлова, В.Г. Линник [и др.] // Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы». – Москва : ГЕОХИ РАН. – 2017. – 495 с. — (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 26). С. 236–242. ISBN 978-5-905049-17-0.
5. Гришанцева, Е. С. Определение редких и редкоземельных элементов в природных, поровых и поверхностных водах Ивановского водохранилища методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Е.С. Гришанцева, Н.С. Сафронова, А.Ю. Бычков [и др.] // Вода: химия и экология. – 2015. – № 7 (85). – С. 65–73.
6. Данилов-Данильян, В. И. Водные ресурсы мира и перспективы водохозяйственного комплекса России / В.И.Данилов-Данильян. Москва : ООО «Типография ЛЕВКО», Институт устойчивого развития / Центр экологической политики России, 2009. – 88 с.
7. Данилов-Данильян, В. В. Потребление воды: экологический, экономический, социальный и политический аспекты / В.В.Данилов-Данильян, К.С. Лосев. – Москва : Наука, 2006. – 221 с.
8. Другов, Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 855 с.
9. Конье, А. Методы повышения чувствительности определения элементов в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) / А. Конье, С. Веласказ // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11, № 1. – С. 35–38.
10. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000. М-02-1109-08. – СПб. – 2009.
11. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2-х т. / М. Отто ; пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. — Москва : Техносфера, 2004. – Т. 1. – 416 с. ; Т. 2. – 288 с. – (Мир химии).
12. Попова, Е. С. Определение содержания тяжелых металлов и полиароматических углеводородов в пробах мхов-биоиндикаторов с территории южного Казахстана / Е.С. Попова, М.В. Фронтасьева [и др.] // Вестник Международного Университета природы, общества и человека «Дубна» – 2016. – № 4(36). – С. 45–54.
13. Пупышев, А. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. – 202 с.
14. Пупышев, А. А. Использование АЭС-ИСП для анализа материалов и продуктов черной металлургии / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11, № 2–3. – С. 131–181.
15. Российская система качества. Вода питьевая негазированная, первой категории под товарным знаком Aqua Minerale. – URL: https://roskachestvo.gov.ru/catalog/issledovanie-vody/voda_pitevaya_negazirovannaya_pervoy_kategorii_pod_tovarnym_znakom_akva_minerale_53rsk0026/ (дата обращения: 02.11.2018).
16. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Нормативы солевого и газового состава (кальций, магний, калий) приведены в соответствии с нормами физиологической полноценности воды согласно СанПиН 2.1.4.1116-02.
17. Темердашев, З. А. Определение тяжелых металлов в мидии *Mytilus galloprovincialis*

- Lamarck методом ИСП-АЭС / З.А. Темердашев, И.Ю. Елецкий, А.А. Каунова, И.Г. Корпакова // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 2. – С. 116–124. – DOI: 10.15826/analitika.2017.21.2.009.
18. Akmet'eva N.P., Simakina Ya.I., Belyaev A.Yu., Krichevets G.N., Solov'ev A.I. Hydrahemical Features of Boggy River Sources and Lakes in Central European Russia / N.P. Akmet'eva, Ya.I. Simakina, A.Yu. Belyaev [et al] // Water Resources. – 2016. – Vol. 43, No. 1. – P. 158–165.
19. Proskurnin M., Baranova M., Volkov D. (2014). Application of ICP-OES for the quality analysis of jug home water filtration systems. 10.13140/RG.2.2.17225.54884.

*Поступила в редакцию
19.07.2019*