

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИДОННЫХ, ПОРОВЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА МЕТОДАМИ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

## DETECTION OF RARE AND RARE-EARTH ELEMENTS IN BOTTOM, PORE AND SURFACE WATERS OF THE IVANKOVO RESERVOIR USING ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY AND MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

Рассматриваются возможности метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения редких и редкоземельных элементов в природных водах. Приведены метрологические характеристики методов, пределы обнаружения элементов, особенности пробоотбора и пробоподготовки образцов природных вод, а также результаты определения содержания редких и редкоземельных элементов в природных водах Ивановского водохранилища (р.Волга). Объектом исследования являлись придонные, поровые (иловые) и поверхностные воды. Выбор объектов исследования определяется высокой значимостью их участия в процессах формирования состава биотических и абиотических компонентов экосистемы водохранилища. Данных о содержании редких, особенно редкоземельных элементов в экосистеме Ивановского водохранилища, полученных с применением современных, высокоточных аналитических методов, недостаточно. Определение макро- и ряда микрокомпонентов в образцах природных вод проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL. Для определения содержания редкоземельных элементов в природных водах применялся масс-спектрометр ELEMENT-2 фирмы «Thermo Scientific». В настоящее время, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой является востребованным и широко распространенным методом геохимических исследований, благодаря которому возможно одновременное количественное определение большинства элементов Периодической системы (от Li до U) и их

изотопов с чрезвычайно низкими пределами обнаружения элементов ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  мкг/л). Анализ образцов проводится при минимальном расходе пробы, объемом 0,1-2 мл. Таким образом, совместное использование методов АЭС-ИСП и ИСП-МС позволяет проводить как определение макрокомпонентов в составе природных вод, так и определение широкого круга микроэлементов, включая редкие и редкоземельные элементы. Низкие пределы обнаружения метода ИСП-МС позволяют определить содержание микроэлементов как на уровне фоновых, так и аномальных содержаний вблизи источников антропогенного воздействия.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС), редкие и редкоземельные элементы

.....

The possibilities of using of mass spectrometry method with inductively coupled plasma (ICP-MS) and method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES) for the detection of rare and rare earth-elements in natural waters were discussed. Metrological characteristics of the methods, detection limits of elements, features of sampling and natural waters samples' preparation and the results of detection of rare and rare-earth elements content in natural waters from the Ivankovo reservoir (Volga river) were given. The objects of study were bottom, pore (silt) and surface waters. The chosen objects significantly participate in the processes of forming of biotic and abiotic components of the reservoir ecosystem. Data on the content of rare, especially rare earth elements in the Ivankovo reservoir ecosystem, that were obtained with the use of modern, high-precision analytical methods are not enough. Detection of macro- and micro-components in samples of natural water was carried out by atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma IRIS Intrepid II XDL. Mass spectrometer ELEMENT-2 by «Thermo Scientific» was used for the detection of rare earth elements in natural waters. Currently, mass spectrometry with inductively coupled plasma is a popular and widely used method in geochemical studies. By using of this method it is possible to perform a simultaneous quantitative detection of a majority of elements of the Periodic system (from Li to U) and their isotopes with extremely low detection limits of elements ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  µg/l). Sample analysis is carried out with a minimum consumption of sample volume of 0.1-2 ml. Thus, the joint use of methods of ICP-AES and ICP-MS allows the detection of macroelements in natural waters and the detection of a wide range of rare elements including rare-earth elements. Low detection limits of ICP-MS allows the detection of the rare elements content both, on their background content level and on the level of anomalous concentrations near sources of anthropogenic impact.

**Key words:** mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), atomic emission spectral analysis with inductively coupled plasma (AES-ICP), rare-earth elements

.....

**Е.С. Гришанцева\***, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник кафедры геохимии геологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Н.С. Сафронова**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры геохимии геологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**А.Ю. Бычков**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, доцент кафедры геохимии геологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**В.В. Пухов**, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий сектором геологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**О.А. Тютюнник**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

**E.S. Grishantseva, N.S. Safronova, A.Y. Bychkov, V.V. Pukhov, O.A. Tyutyunnik**

---

\*Адрес для корреспонденции: Shes99@mail.ru



## Введение

Для определения содержания редких элементов в природных водах в работе рассматриваются возможности двух современных инструментальных методов: атомно-эмиссионного метода с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрального метода с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [1-4]. Для АЭС-ИСП плазма является источником возбуждения пробы, поступающей в плазму, и определяет вид возникающего эмиссионного спектра как атомов, так и ионов, по аналитическим линиям которых определяют концентрации интересующих элементов. В методе ИСП-МС используются возбужденные индуктивно-связанной плазмой ионы, поступающие в масс-спектрометр с целью разделения их по массам и последующего детектирования масс-спектра исследуемой пробы в соответствии с соотношением массы к заряду [5, 6].

Объектом исследования являлись природные придонные, поровые и поверхностные воды Иваньковского вдхр. Водоохранилище расположено в центральной части Средне-Русской возвышенности и является одним из основных источников водоснабжения г. Москвы. Выбор объектов исследования определяется высокой значимостью их участия в процессах формирования состава всех компонентов экосистемы водоохранилища. Эколого-геохимические исследования водоохранилища показали, что концентрации большинства микроэлементов в придонных водах выше, чем в поверхностных. Это свидетельствует о наличии вторичного загрязнения придонных вод в результате взмучивания донных осадков. Поровые воды играют роль аккумулятора и носителя микроэлементов в процессах обмена загрязняющими веществами между водной средой и донными отложениями (ДО). Концентрации микрокомпонентов в жидкой фазе ДО выше, чем в придонном и поверхностном слоях воды. Исследованию распределения микроэлементов в ДО посвящено достаточно много работ. Однако информации о содержании редких, в том числе и редкоземельных элементов в экосистеме Иваньковского вдхр. практически нет.

## Материалы и методы исследования

Полевые работы, включающие опробование поверхностных вод и ДО, проводились в июле 2011-2012 гг. на заранее

выбранных участках Иваньковского вдхр. с учетом результатов предыдущих исследований [7-10]. В 2011 г. особое внимание уделялось исследованию малых рек, впадающих в Иваньковское вдхр., в 2012 г. были опробованы основные заливы и заостровные мелководья водоохранилища, характеризующиеся различной антропогенной нагрузкой и различными гидродинамическими условиями.

Поверхностные воды отбирали с помощью батометра с глубины 1-3 м (здесь максимальные скорости транзитного потока). Объем, пробы придонных и поверхностных вод составлял 1-2 л.

ДО отбирали в тех же местах, где и поверхностные воды, с помощью пробоотборника Паттерсона в полиэтиленовые емкости объемом 2 л. Поровые воды выделяли из отобранной пробы ДО на лабораторном прессе фирмы «Perkin Elmer», USA. Пресс-форма изготовлена из титанового сплава. Пробу помещали в пресс-форму с фильтром «синяя лента» и постепенно подавали нагрузку для равномерного и эффективного отжатия поровой воды из пробы. Нагрузка подавалась от 30 до 480 кг/см<sup>2</sup>, время выдерживания ступеней нагрузки от 120 до 15 мин. соответственно, в зависимости от гранулометрического состава пробы.

Образцы природных вод сразу после отбора фильтровали через мембранный фильтр «Владипор» с размером пор 0,45 мкм и подкисляли 0,1 мл концентрированной азотной кислоты на каждые 10 мл пробы для исследования методом АЭС-ИСП. Для анализа методом ИСП-МС подкисляли 0,45 мл концентрированной азотной кислоты на каждые 15 мл пробы.

## Результаты и их обсуждение

**О**пределение элементного состава методом АЭС-ИСП

Определение макро- и ряда микрокомпонентов в образцах поверхностных, придонных и поровых вод проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL фирмы «Thermo Electron Corporation» с CID-детектором. Температура при прохождении пробы через горелку изменяется от 5000 до 10000 °С, что позволяет перевести пробу в состояние возбужденных атомов и ионов. Основа спектрального блока спектрометра — Эшелле-полихроматор со скрещенной дисперсией, с плоской дифракционной решеткой и призмой из квар-

Таблица 1

Предел обнаружения элементов для методов АЭС-ИСП и атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТААС)

Элемент	Аналитическая линия (порядок спектра), нм	Тип линии	Предел обнаружения, мг/л	Элемент	Аналитическая линия, нм	Тип линии	Предел обнаружения, мг/л
АЭС-ИСП							
Li	670,784 (50)	I	0,0005	Ni	231,604 (145)	II	0,002
B	208,959 (161)	I	0,001	Cu	327,396 (102)	I	0,001
Na	818,326 (41)	I	0,01	Zn	213,856 (157)	I	0,001
Mg	285,213 (118)	I	0,01	Ga	294,364(114)	I	0,01
Al	396,152 (85)	I	0,005	As	193,759 (173)	I	0,005
Si	212,412 (158)	I	0,001	Sr	460,733 (73)	I	0,001
P	214,914 (156)	I	0,01	Y	324,228 (103)	II	0,001
S	182,034 (184)	I	0,01	Mo	202,030 (165)	II	0,002
K	766,491 (44)	I	0,01	Ag	328,068(102)	I	0,005
Ca	317,933 (105)	II	0,01	Cd	228,802 (147)	I	0,001
Sc	361,384 (93)	II	0,001	Sn	189,989 (177)	II	0,01
Ti	323,657(104)	II	0,001	Ba	455,403 (74)	II	0,001
V	292,402 (115)	II	0,001	La	408,672 (82)	II	0,001
Cr	357,869 (94)	I	0,003	W	207,911 (161)	II	0,01
Mn	257,610 (130)	II	0,001	Pb	220,353(153)	II	0,001
Fe	237,373 (142)	II	0,001	Ce	418,660 (80)	II	0,002
Co	228,616 (147)	II	0,002				
ЭТААС							
As	193,7		0,0005	Pb	283,3		0,0001
Cd	228,6		0,00001				

Примечание: тип линии: I – атомная, II – ионная.

ца, используемой для разделения порядков. Матричный CID-детектор, имеющий (512x512) пикселей позволяет одновременно регистрировать спектр образца и для каждой аналитической линии проводить регистрацию от 30 до 200 порядков спектра в зависимости от спектрального диапазона. Рабочий спектральный диапазон установки от 165 до 1050 нм. Разрешение – 0,007 нм при 200 нм. Мощность, подводимая к плазме от генератора 1150 Вт, частота 27 МГц. Использовали разборную кварцевую горелку, состоящую из трех соосных трубок. Используется циклонная распылительная камера Tracey с коническим распылителем. Анализ образцов проводили при аксиальном наблюдении плазмы, что позволяет использовать для регистрации спектров образцов как атомные, так и ионные линии. В табл. 1 приведены выбранные аналитические линии, полученные пределы обнаружения по 3-σ критерию ( $ПО = c_{\phi} + 3\sigma$ , где  $c_{\phi}$  – среднее значение фона эталонов, используемых для построения градуировочных графиков,  $\sigma$  – относительное среднеквадратичное отклонение измерений), в скобках указан порядок спектра для каждой аналитической

линии спектра при измерении концентрации элемента. Аналитический сигнал измерялся по площади под контуром линии за вычетом среднего значения фона, измеренного с двух сторон.

В качестве стандартных растворов для АЭС-ИСП при определении основных макро- и микрокомпонентов использовали 23-элементный стандартный раствор 11355 ICP Multi Element Standard IV фирмы «Merck». (с концентрацией элементов  $1000 \pm 10$  мг/л) и многоэлементные стандартные растворы ICP-MS 68 части А и В фирмы «High-Purity Standards» (с концентрацией элементов 100 и 10 мг/л, соответственно). Растворы для построения градуировочных графиков готовили последовательным разбавлением исходных стандартных растворов 1 %  $HNO_3$  в бидистиллированной воде.

Величина относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) изменяется от 0,1 до 10 % в зависимости от области измеряемой концентрации.

Элементы As, Cd, Pb определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией

**Таблица 2**

Содержание элементов в образцах природных вод (в мг/л) по результатам АЭС-ИСП и ЭТААС

Элемент	Придонные воды	Поровые воды
Li	2-10	2,9-23,4
B	н/о	18-160
Na	3540-17830	4560-87500
Mg	7760-22700	11580-37700
Al	22-93	30-290
Si	4550-15240	2060-20200
P	48-17300	93-29100
S	720-10300	3880-121000
K	320-30400	1780-73900
Ca	27900-112000	56600-109000
Ti	1-2	1-5
Mn	42-5730	220-5860
Fe	17-2200	54-5110
Cu	2-11	7-216
Zn	2-29	61-360
As	н/о	0,6-7,8
Sr	170-570	260-1660
Cd	<0,03	0,7-2,7
Ba	39-198	79-197
Pb	1-2	4,6-19,2

Примечание: н/о — не определяли.

(ЭТААС) на приборе марки Solaar MQZ фирмы «Thermo Electron Corporation». Как видно из *табл. 1*, пределы обнаружения для As, Cd, Pb на 1-2 порядка ниже для метода ЭТААС, по сравнению с методом АЭС-ИСП. Однако содержание этих элементов в придонных и поверхностных водах были ниже предела обнаружения метода ЭТААС.

В *табл. 2* приведены результаты определения элементов в образцах природных вод, отобранных в 2011 г.

Результаты исследования показали, что, применение метода ИСП-АЭС при анализе природных вод Иваньковского вдхр. целесообразно для определения макрокомпонентов и отдельных микроэлементов. Однако метод АЭС-ИСП не позволил достоверно определить содержание редкоземельных элементов. Полученные концентрации в образцах природных вод были ниже пределов обнаружения метода. Поставлена задача исследовать возможности метода ИСП-МС для определения редкоземельных элементов. Следует отметить, что элементы, хорошо определяемые методом ИСП-АЭС, являются проблемными при определении методом ИСП-МС [11].

*Определение элементного состава методом ИСП-МС*

В данной работе выполнение элементного анализа природных вод методом ИСП-МС проводилось на масс-спектрометре с двойной фокусировкой ионного луча, ELEMENT-2 фирмы «Thermo Scientific» (корпорация Thermo Electron (Bremen) GmbH) [12]. Непосредственно перед измерениями на установке проводили подкисление проб и стандартных образцов азотной кислотой до получения 3 % раствора. В качестве внутреннего стандарта вводился индий (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л +/-0,4 %). Для разведения проб использовалась вода, прошедшая очистку в системе деионизации; для консервации проб применялась азотная кислота квалификации «о.с.ч.», дважды прошедшая процедуру изопиестической перегонки.

Генерируемый распылителем аэрозоль после отделения наиболее крупных частиц в распылительной камере поступает через инжектор в основание факела индуктивно-связанной плазмы с помощью транспортирующего потока аргона. При прохождении влажного аэрозоля пробы аксиально через высокотемпературные зоны разряда горелки происходит цепь последовательных превращений — высушивание капель аэрозоля, испарение и распад полученных частиц до молекул, диссоциация большей части молекул до атомов, ионизация атомов и оставшихся молекул. Энергия генератора позволяет изменять рабочую температуру аргоновой плазмы от 8000 К («холодная плазма») до 12000 К («горячая плазма»), что дает исключительно высокий коэффициент ионизации. Эти условия снижают пределы обнаружения и расширяют число определяемых микрокомпонентов.

Масс-анализатор представляет собой устройство для разделения ионов в соответствии с величинами отношений массы к заряду ( $m/z$ ). Поступление в масс-спектрометр образовавшихся в ИСП-горелке ионов осуществляется в процессе их вакуумной экстракции через специальный интерфейс. Величина отверстий 0,75 мм. Применялись стандартные никелевые конусы. Движущей силой экстракции является огромная разница давлений между плазмой, возникающей при атмосферном давлении и полостью масс-спектрометра с вакуумом от  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$  атм.

Создание высокого вакуума на всем пути внутреннего движения ионов обеспечивает отсутствие столкновения ионов с газообраз-



ными молекулами и позволяет эффективно транспортировать ионы к детектору.

Входная щель, выходная щель — два устройства, позволяющие переключать режимы низкой, средней и высокой разрешающей способности прибора. На используемой установке измерения проводились в двух режимах разрешающей способности — низкой (Low Resolution LR) (400) и средней (Medium Resolution MR) (4000), что позволило решить проблему спектроскопических интерференций. После прохождения входной щели ионный луч попадает в электромагнит и электростатический анализатор. Они являются источником магнитного и электростатического полей. Масс-спектрометр «ELEMENT-2» — одноколлекторный прибор с двойной фокусировкой, с двумя последовательно расположенными анализаторами, разделяющими ионный луч на составляющие, характеризующиеся различным отношением массы к заряду.

Аналитический сигнал измерялся по площади под контуром линии за вычетом среднего значения фона, измеренного с двух сторон. Внутри каждого спектра определялось содержание до 68 элементов, при этом интенсивность аналитического сигнала измеряется девятикратно в каждой пробе.

Для учета дрейфа отклика прибора, вызываемого нестабильностью плазмы, использовался метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали In, точное количество которого (10 мкг/л) вводилось весовым методом во все стандарты и пробы, включая холостые. Коэффициент «сигнал/концентрация» для In на протяжении всей серии измерений является критерием дрейфа отклика. Этот подход позволяет вводить пропорциональные поправки на дрейф для других элементов.

Обработка и вывод сигналов, регистрируемых детектором, выполняется с помощью комплекса программ, предназначенных для решения аналитических задач (Thermo ELEMENT Software Version 3.1.0.236).

Специальная программа «Метод» позволяет определять основные параметры измеряемого спектра: перечень элементов, их точные массы, диапазоны поиска и сканирования, способ и тип снятия сигнала, время его интегрирования. Блок программ «Масскалибровка» позволяет проводить измерения в диапазоне масс от 6 до 254. Эта задача решается последовательным присвоением пикам точных значений их масс. Калибровка шкалы масс определяет точное сканирование масс-спектра магнитным полем. Внесение в программу «Метод» отдельно измеряемых коэффициентов для каждой массы обеспечивает калибровку электростатического поля. Для настройки характеристик (температуры плазмы, расходов потоков аргона, положения горелки и т.д.), а также проверки качества сигнала (стабильность, разрешающая способность, чувствительность) применяется программа «Настройка». Специализированная программа «Последовательность» управляет процедурой измерения, запускает и проводит процедуру измерений. С целью уточнения правильности и воспроизводимости анализа в программу «Последовательность» включается стандартный образец. Программа «Шоу» позволяет просматривать измеряемые спектры в режиме он-лайн, осуществлять контроль за измерениями, выявлять сбои, устранять некоторые ошибки и фиксировать качество пробоподготовки. Программа «Результаты» используется для обработки полученных данных, коррекции расчетов (удаления сбоев при измерениях), выбора вида аппроксимирующей функции калибровки «сигнал-концентрация». Для получения калибровок «сигнал-концентрация» применялся сертифицированный стандарт фирмы High Purity Standards HPS ICP-MS-68A с концентрациями всех элементов 10 мг/л, из которого изготовлялась серия из 7 промежуточных стандартов от 1 до 10000 нг/л.

В табл. 3 приведены пределы обнаружения для определяемых элементов.

**Таблица 3**

Пределы обнаружения элементов, используемые изотопы и режимы разрешения ИСП-МС

Изотоп, режим разрешения	Предел обнаружения, мкг/л	Изотоп, режим разрешения	Предел обнаружения, мкг/л
<sup>7</sup> Li (LR)	0,0033	<sup>143</sup> Nd (LR)	0,0011
<sup>9</sup> Be (LR)	0,0027	<sup>147</sup> Sm (LR)	0,000039
<sup>45</sup> Sc (MR)	0,00052	<sup>151</sup> Eu (LR)	0,00018
<sup>51</sup> V (MR)	0,00024	<sup>157</sup> Gd (LR)	0,000094
<sup>52</sup> Cr (MR)	0,0018	<sup>159</sup> Tb (LR)	0,000039
<sup>59</sup> Co (MR)	0,0024	<sup>161</sup> Dy (LR)	0,000057
<sup>60</sup> Ni (MR)	0,0055	<sup>165</sup> Ho (LR)	0,000074

Изотоп, режим разрешения	Предел обнаружения, мкг/л	Изотоп, режим разрешения	Предел обнаружения, мкг/л
<sup>69</sup> Ga (MR)	0,00032	<sup>166</sup> Er (LR)	0,000039
<sup>85</sup> Rb (LR)	0,00023	<sup>169</sup> Tm (LR)	0,000019
<sup>89</sup> Y (LR)	0,00056	<sup>172</sup> Yb (LR)	0,000022
<sup>90</sup> Zr (LR)	0,00067	<sup>175</sup> Lu (LR)	0,000032
<sup>97</sup> Mo (LR)	0,0011	<sup>178</sup> Hf (LR)	0,000071
<sup>107</sup> Ag (LR)	0,00019	<sup>181</sup> Ta (LR)	0,000046
<sup>111</sup> Cd (LR)	0,00063	<sup>184</sup> W (LR)	0,00031
<sup>118</sup> Sn (LR)	0,0016	<sup>187</sup> Re (LR)	0,000086
<sup>121</sup> Sb (LR)	0,00078	<sup>205</sup> Tl (LR)	0,00029
<sup>128</sup> Te (LR)	0,0041	<sup>208</sup> Pb (LR)	0,00069
<sup>133</sup> Cs (LR)	0,00021	<sup>209</sup> Bi (LR)	0,000036
<sup>139</sup> La (LR)	0,0001	<sup>232</sup> Th (LR)	0,00012
<sup>140</sup> Ce (LR)	0,000066	<sup>238</sup> U (LR)	0,000012
<sup>141</sup> Pr (LR)	0,000026		

**Таблица 4**

Содержание микроэлементов в образцах природных вод  
Иваньковского вдхр. (мкг/л) по результатам ИСП-МС

Элемент	Поверхностные воды	Придонные воды	Поровые воды
Li	0,51-0,75	0,21-6,79	1,12-14,37
Be	<0,003	0,005-0,02	0,01-0,06
Sc	<0,0005	0,006-0,05	0,01-0,19
V	0,41-0,84	0,02-2,22	0,06-5,34
Cr	0,12-0,23	0,07-1,51	0,48-2,12
Co	0,07-0,14	0,15-2,81	0,65-9,92
Ni	0,46-0,70	3,30-11,32	8,44-29,98
Ga	0,04-0,10	0,004-0,04	0,004-0,14
Rb	0,85-1,09	0,23-12,58	0,003-31,06
Y	0,05-0,10	0,02-0,27	0,05-1,31
Zr	0,03-0,05	0,02-0,57	0,08-1,88
Mo	0,08-0,23	0,01-1,31	0,01-2,97
Ag	0,0002-0,01	0,005-0,07	0,004-0,06
Cd	0,01-0,02	0,01-0,15	0,43-1,71
Sn	0,04-0,11	0,02-0,25	0,02-0,70
Sb	0,28-0,42	0,01-0,19	0,04-0,37
Te	0,004- 0,07	0,02-0,23	0,01-0,21
Cs	<0,0002	0,006-0,03	0,02-0,14
La	0,05-0,11	0,008-0,54	0,02-1,08
Hf	<0,00007	0,001-0,02	0,009-0,13
Ta	<0,00005	0,008-0,14	0,01-0,07
W	<0,0003	0,014-0,23	0,035-2,19
Re	<0,00009	0,001-0,01	0,001-0,01
Tl	<0,0003	0,002-0,006	0,008-0,03
Pb	0,26-1,89	0,35-4,74	0,02-14,90
Bi	0,07-0,17	0,001-0,08	0,002-0,07
Ce	0,10-0,28	0,01-0,94	0,04-2,84
Pr	0,01-0,03	0,001-0,10	0,005-0,33
Nd	0,05-0,13	0,011-0,37	0,04-1,41
Sm	0,01-0,03	0,001-0,07	0,007-0,31
Eu	<0,0002-0,01	0,011-0,07	0,02-0,11
Gd	0,01-0,03	0,002-0,09	0,008-0,34

Элемент	Поверхностные воды	Придонные воды	Поровые воды
Tb	<0,00004	0,0003-0,01	0,002-0,06
Dy	0,01-0,02	0,001-0,06	0,02-0,29
Ho	<0,00007	0,001-0,01	0,004-0,05
Er	<0,00004–0,01	0,001-0,03	0,01-0,15
Tm	<0,00002	0,0003-0,005	0,002-0,02
Yb	0,01-0,02	0,002-0,04	0,01-0,11
Lu	<0,00003-0,01	0,001-0,006	0,002-0,02
Th	<0,0001	0,0001-0,02	0,003-0,14
U	0,22-0,35	0,12-2,82	0,03-2,30

Относительное стандартное отклонение рассчитывается программой для каждого элемента в каждом образце и изменяется от 0,4 до 8 % в зависимости от концентрации и определяемого элемента. Результаты определения элементов в образцах природных вод 2011-2012 г. приведены в *табл. 4*.

Метод ИСП-МС при использовании установки Element-2 открыл возможности решения важнейших геохимических задач, требующих информации о концентрации редкоземельных элементов, определенных с высокой точностью.

## Заключение

В настоящее время масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой является востребованным и широко распространенным методом геохимических исследований, благодаря которому возможно одновременное количественное определение большинства элементов Периодической системы (от Li до U) и их изотопов с чрезвычайно низкими пределами обнаружения элементов ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  мкг/л). Современное программное обеспече-

ние метода ИСП-МС значительно облегчает процедуру измерения и интерпретации полученных данных, что обеспечивает высокую производительность анализа. Устранение спектральных помех также осуществляется инструментально. Высокая стабильность ИСП-разряда приводит к минимальным значениям случайных и систематических погрешностей. Выполнение анализа образцов проводится при минимальном расходе вещества, объемом 0,1-2 мл.

Таким образом, совместное использование методов АЭС-ИСП и ИСП-МС позволяет проводить как определение макрокомпонентов в составе природных вод, так и определение широкого круга микроэлементов, включая редкие и редкоземельные элементы. Низкие пределы обнаружения метода ИСП-МС позволяют определять содержание микроэлементов как на уровне их фоновых содержаний, так и на уровне аномальных содержаний вблизи источников антропогенного воздействия. Впервые, благодаря применению современных аналитических методов, получены данные о содержании большинства редких и редкоземельных элементов в поверхностных и поровых водах Ивановского вдхр.

## Литература

1. Stroh A. Analysis of rare earth elements in natural waters by ICP-MS // *Atomic Spectroscopy*. 1992. V. 13. №3. P. 89-92.
2. Kellner R. Analytical chemistry (a modern approach to analytical science) / R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel, H.M. Widmer. Weinheim VCH, 2 ed., 2004. 1209 p.
3. Houk R.S Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements / R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, A.L. Gray, C.E. Taylor // *Analytical Chemistry* 1980. V. 52. P. 2283-2289.

## References

1. Stroh A. Analysis of Rare Earth Elements in Natural Waters by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 1992, vol.13, no. 3, pp. 89-92.
2. Kellner R., Mermet J.M., Otto M., Valcarcel M., Widmer H.M. Weinheim VCH. Analytical Chemistry (a Modern Approach to Analytical Science), 2<sup>nd</sup> ed., 2004, 1209 p.
3. Houk R.S., Fassel V.A., Flesch G.D., Svec H.J., Gray A.L., Taylor C.E. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry*, 1980, vol. 52, pp. 2283-2289.



4. Montaser A. Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry / A. Montaser, D.W. Golightly (Eds). New York: VCH Publisher, 2nd edition, 1992. 1017 p.
5. ICP Mass Spectrometry Handbook / Ed. S.M. Nelms. Oxford (UK), Carlton (Australia): Blackwell Publishing Ltd, CRC Press, 2005. 485p.
6. Adams F. Inorganic Mass Spectrometry / F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken (Eds). New York: Wiley, Analytical Chemistry Series. 1988. №95. 404 p.
7. Титаева Н.А. Закономерности распределения ряда химических элементов в донных отложениях и почвах района Ивановского водохранилища р. Волги / Н.А. Титаева, Е.С. Гришанцева, Н.С. Сафронова // Вестник МГУ. Сер. 4, Геология. 2007. №3. С. 50-58.
8. Safronova N. Application of atomic spectrometric methods coupled with gas chromatography application of atomic spectrometric methods coupled with gas chromatography for geochemical exploration / N. Safronova, G. Mazo, G. Korobeinik, E. Shepeleva, L. Zhiltsova // Geostandard and Geoanalytical Research. 2004. V. 28. №2. P. 291-304.
9. Safronova N.S. Hydrocarbon Gases (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) and organic matter in bottom sediments of the Ivankovo reservoir on the Volga river / N.S. Safronova, E.S. Grishantseva, G.S. Korobeinik // Water Resources. 2013. V. 40. №3. P. 285-296.
10. Grishantseva E.S. Ecological-geochemical assessment of the state of the Volga source of water supply to Moscow / E.S. Grishantseva, N.S. Safronova // Water Resources. 2012. V. 39. №3. P. 305-321.
11. Карандашев В.К. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / В.К. Карандашев, А.Н. Туранов, Т.А. Орлова, А.Е. Лежнев, С.В. Носенко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. №1. С. 12-22.
12. Moens L., Double-Focusing mass spectrometers in ICP-MS / L. Moens, N. Jakubowski // Ghent University, Belgium, Institute fur Spektroschemie und angewandte Spectroskopie, Germany. Электронный ресурс: <http://www.textronica.com/aplicate/elements/icphrms.htm>.
4. Montaser A., Golightly D.W. (Eds). Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry. New York, VCH Publisher, 2<sup>nd</sup> ed., 1992, 1017 p.
5. Nelms S.M. (Ed). ICP Mass Spectrometry Handbook. Oxford (UK), Carlton (Australia), Blackwell Publishing Ltd, CRC Press, 2005, 485 p.
6. Adams F. Gijbels R., Van Grieken R. (Eds). Inorganic Mass Spectrometry. Analytical Chemistry Series №95. New York, Wiley, 1988, 404p.
7. Titaeva N.A., Grishantseva E.S., Safronova N.S. Zakonomernosti raspredeleniia riada khimicheskikh elementov v donnykh otlozheniiah i pochvakh raiona Ivan'kovskogo vodokhranilishcha r.Volgi [Patterns of distribution of some chemical elements in sediments and soils of the Ivankovskoye reservoir region of Volga River]. *Vestnik MGU. Ser.4, Geologiya – Newsletter of MSU, 4th edition Geology*, 2007. no. 3, pp.50-58.
8. Safronova N., Mazo G., Korobeinik G., Shepeleva E., Zhiltsova L. Application of Atomic Spectrometric Methods coupled with Gas Chromatography Application of Atomic Spectrometric Methods coupled with Gas Chromatography for Geochemical Exploration. *Geostandard and Geoanalytical Research*, 2004, vol. 28, no 2, pp. 291-304.
9. Safronova N.S., Grishantseva E.S., Korobeinik G.S. Hydrocarbon Gases (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) and Organic Matter in Bottom Sediments of the Ivankovo Reservoir on the Volga River. *Water Resources*, 2013, vol. 40, no. 3, pp. 285-296.
10. Grishantseva E.S., Safronova N.S. Ecological-Geochemical Assessment of the State of the Volga Source of Water Supply to Moscow. *Water Resources*, 2012, vol. 39, no. 3, pp. 305-321.
11. Karandashev V.K., Turanov A.N., Orlova T.A., Lezhnev A.E., Nosenko S.V. Ispol'zovanie metoda mass-spektrometrii s induktivno-sviazannoi plazmoi v elementnom analize ob»ektov okruzhaiushchei sredy [Using of mass-spectroscopy with inductively coupled plasma method for element analysis of environmental objects]. Industrial laboratory. *Material diagnostics. – Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*, 2007, vol. 73, no. 1, pp. 12-22.
12. Moens L., Jakubowski N. Double-Focusing Mass Spectrometers in ICP-MS. Ghent University, Belgium, Institute fur Spektroschemie und angewandte Spectroskopie, Germany. Available at: <http://www.textronica.com/aplicate/elements/icphrms.htm>.