

01;10;12

## Мобильный масс-спектрометр для определения тяжелых металлов в морской воде. Численное моделирование и экспериментальная проверка

© В.Т. Коган, А.К. Павлов, Ю.В. Чичагов, Ю.В. Тубольцев, М.И. Савченко, О.Б. Смирнов, О.С. Викторова, И.В. Викторов, С.А. Власов, Б.М. Дубенский, В. Недвигин, Я. Гао

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 12 марта 2007 г.)

Рассмотрен опытный образец мобильного масс-спектрометра, предназначенный для прямого определения малых примесей тяжелых металлов в воде. Описана конструкция, позволяющая в автоматическом режиме доставлять дозированное количество жидкой пробы ( $2.5\text{--}20\ \mu\text{l}$ ) в шлюзовую вакуумную камеру прибора, проводить экстракцию солей, содержащих целевые компоненты, вводить их в высоковакуумную камеру прибора и определять концентрации этих компонентов в исходной пробе с помощью портативного магнитного масс-спектрометра, оснащенного оригинальным источником ионов с электронным ударом.

Экспериментальная проверка работы масс-спектрометра, проведенная с использованием водных растворов, содержащих Zn, Fe, Cu, As, Cd, показала, что инструмент позволяет обеспечить пределы определения тяжелых металлов в воде, в том числе и соленой, на уровне концентраций ( $1\ \text{mg}\text{--}10\ \mu\text{g}$ )/л. Обсуждаются результаты эксперимента.

PACS: 07.75.+h, 82.80.Ms

### Введение

Важной составляющей экологического мониторинга окружающей среды является проведение контроля концентрации тяжелых металлов в воде, в том числе и морской [1]. Большое количество химических соединений, содержащих тяжелые металлы, выпадает с атмосферными осадками в мировой океан, влияя на общий загрязняющий уровень этих веществ в морской воде (концентрации упомянутых соединений в грунте земли и в речной воде существенно выше из-за накопления их в тонкой поверхностном слое). Различные техногенные и природные источники сброса металлов в гидросферу могут существенно увеличить их локальную концентрацию.

К веществам, примеси которых необходимо контролировать в водной среде прежде всего относятся те, что приносят несомненный вред при попадании в организм человека, например, свинец, кадмий, мышьяк. Свинец вызывает расстройство нервной и сердечно-сосудистой систем, анемию, снижает синтез гемоглобина в крови, нарушает метаболизм скелетообразования, работу почек и репродуктивную функцию человека. Кадмий, поражая почки человека, приводит к дефициту кальция в организме, остеопорозу и ряду других заболеваний. Он особенно опасен для детского организма. В настоящее время принятые безопасными для человека концентрации свинца, кадмия и мышьяка в морской воде составляют  $\sim 1\text{--}10\ \mu\text{g/l}$ .

В список контролируемых веществ целесообразно включить и металлы, которые, хоть и необходимы для нормального функционирования человеческого организма, но при превышении определенной допустимой кон-

центрации приводят к существенным нарушениям его деятельности. К этим веществам следует отнести медь, железо, цинк. Медь, например, участвует в процессах метаболизма, формирования гемоглобина и меланина, в структурообразовании коллагена, создании роговой ткани и других процессах. Недостаток ее в организме может привести к анемии, снижению процесса синтеза гемоглобина. Однако избыток этого металла сопровождается рвотой, гипотонией, желтухой, коматозным состоянием и даже острым отравлением со смертельным исходом. Железо и цинк также важны для многих форм жизни, но и они могут быть канцерогенами. Безопасными для здоровья человека принято считать концентрации меди, железа и цинка в воде на уровне  $\sim 40\text{--}50\ \mu\text{g/l}$ .

Для определения состава растворенных в воде металлов в настоящее время применяются стационарные лабораторные приборы, в которых используются разные методы физико-химического анализа. Среди них методы атомно-адсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии [2], позволяющие определить тяжелые металлы в образцах различной природы.

К недостаткам этих методов следует отнести сложную и длительную процедуру подготовки каждого образца (в течение нескольких часов) [1], что исключает возможность применения этих методов для экспресс-анализа.

Эти задачи могут быть решены и методами масс-спектрометрии.

1) Масс-спектрометрия с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) [3] — метод, позволяющий проводить одновременный многоэлементный анализ целевых компонентов на уровне  $10^{-12}\ \text{g/g}$  относительно компонентов матрицы и применяющийся для

контроля состояния окружающей среды. Недостатками метода, с точки зрения применения его в портативном масс-анализаторе, являются необходимость специальной подготовки пробы и мощная система вакуумной откачки.

2) Масс-спектрометрия с поверхностной (термо-) ионизацией — метод, позволяющий проводить прецизионный изотопный анализ металлов с низким потенциалом ионизации. К недостаткам метода следует отнести невозможность проведения количественного химического анализа.

3) Электроспрей-масс-спектрометрия [4] — метод, позволяющий определять концентрацию металлов в растворах. Его недостатком является необходимость специальной подготовки пробы и мощная система вакуумной откачки.

4) Масс-спектрометрия с источником ионов тлеющего разряда [5] — метод, обладающей высокой чувствительностью и дающий возможность определять как неорганические, так и органические соединения в растворах. Его основным недостатком является необходимость поддержания давления в области разряда и мощная система вакуумной откачки.

Недостатки перечисленных методов не позволяют использовать их при создании портативного прибора для прямого определения металлов в водных растворах в режиме реального времени.

## Экспериментальная часть

### Описание масс-спектрометра

#### Особенности малогабаритного масс-спектрометра для определения металлов в пробах воды

Настоящая работа направлена на развитие малогабаритного масс-спектрометра для прямого экологического мониторинга гидросферы. В отличие от прототипа [6] рассматриваемый прибор оснащен источником ионов, который позволяет проводить термодесорбцию экстракта пробы при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  и, следовательно, определять концентрации веществ с высокой температурой плавления, в том числе металлов и их соединений. Кроме того, в предлагаемом инструменте предусмотрена автоматизация всего процесса подготовки и проведения измерения. Блок-схема прибора представлена на рис. 1.

#### Система ввода пробы. Экстракция пробы

Для подачи исследуемых веществ в масс-спектрометр разработана система струйного ввода, позволяющая проводить автоматизированную многократную подачу дозированных проб воды на экстрактор, расположенный в шлюзовой камере. Проба через струйный ввод попадает на экстрактор. Одна порция жидкой пробы составляет  $2.5\ \mu\text{l}$ . Откачка из шлюзовой камеры масс-анализатора

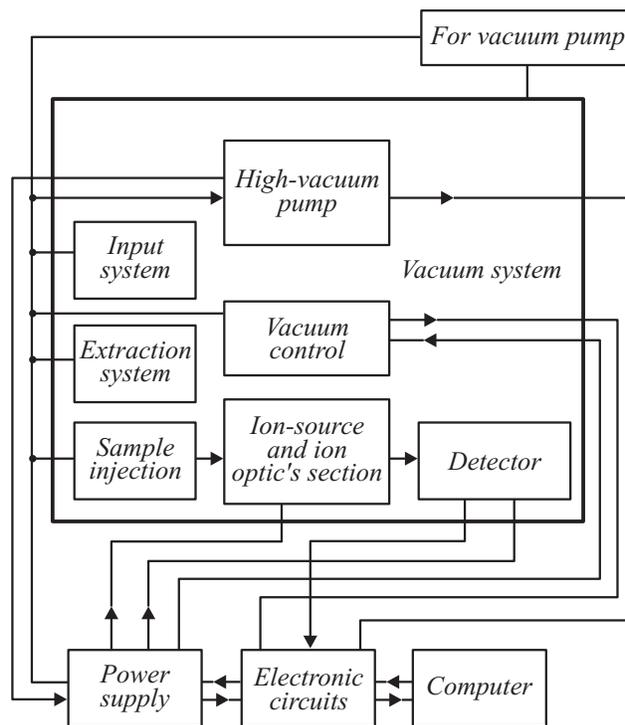


Рис. 1. Блок-схема прибора.

осуществляется отдельно от высоковакуумной камеры. Вода и другие легколетучие вещества удаляются из пробы в момент нахождения ее в шлюзовой камере. На поверхности экстрактора, тонкой вольфрамовой нити, намотанной в виде спирали, на которую попадает проба из струйного ввода, оседают нелетучие соединения из раствора, в них содержатся и соли тяжелых металлов. Для повышения чувствительности прибора при подготовке к анализу предусмотрена возможность последовательного введения до десяти порций пробы.

На рис. 2 представлена схема сопряжения системы ввода, экстрактора и ионного источника и конструктивное исполнение этих систем.

#### Ионный источник и масс-анализатор

Экстрактор, используемый далее в качестве подогреваемой подложки, высушивает пробу в вакууме и, с помощью поворотного механизма, встраивается в ионно-оптическую схему ионного источника масс-спектрометра (рис. 3). Подогрев экстрактора до температуры, величина которой выбирается в зависимости от состава изучаемой пробы, обеспечивает интенсивную десорбцию соединений или их фрагментов. При этом подложка становится источником исследуемых частиц. Такие металлы, как Zn, Fe, Cu, As, Cd, содержащиеся в пробе, при прогреве подложки испаряются в основном в виде нейтральных молекул соли или составляющих ее фрагментов. Их ионизация осуществляется с помощью электронного удара. Источником электронов в предло-

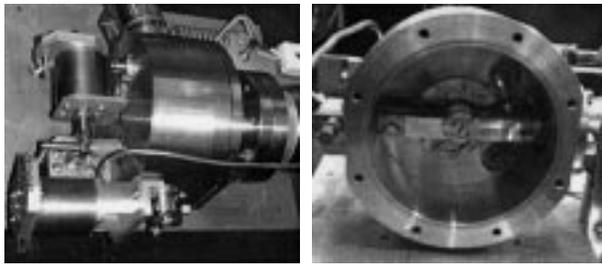
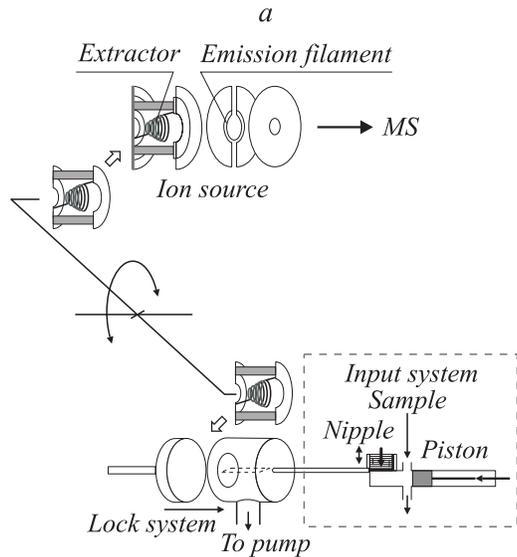


Рис. 2. Система ввода проб, экстрактор и ионный источник: *a* — схема, *b* — конструктивное исполнение.

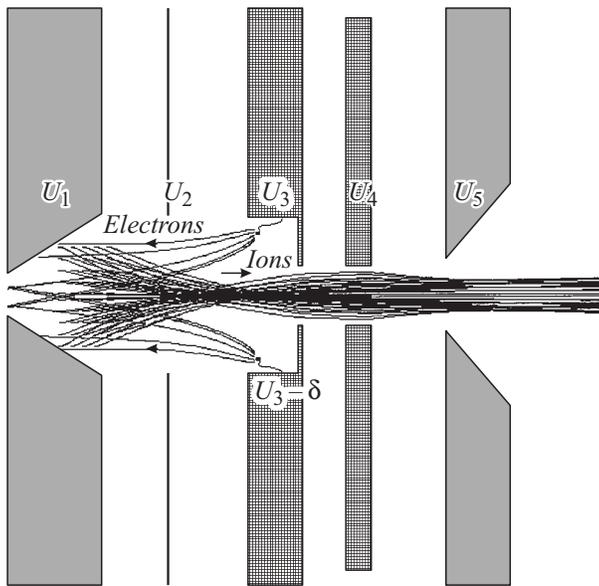


Рис. 3. Ионно-оптическая схема ионного источника:  $U_1$  — потенциал экстрактора,  $U_2$  — выравнивающий потенциал,  $U_3$  — ионизирующий потенциал,  $U_4$  — фокусирующий потенциал,  $U_5 = 0$ .

женной конструкции является кольцевая эмиссионная нить (рис. 3), встроенная в средний электрод ионного источника. Взаимное расположение эмиссионной нити и фокусирующих электродов, а также выбор потенциалов на электродах позволяют обеспечить высокую плотность потока электронов в непосредственной близости от поверхности подложки, где высока плотность паров прогреваемого образца, кроме того, обеспечить в этой области малое различие потенциалов электрического поля. Ионно-оптическая схема источника, предложенная в настоящей работе, позволила проводить эффективную ионизацию паров солей и формировать компактный пучок ионов с малым разбросом частиц по углу и по энергии на выходе схемы.

Расчет схемы проведен с помощью программы Simion 7. На рис. 3 приведены расчетные траектории движения ионов и электронов в источнике.

В качестве масс-анализатора в настоящей работе был использован портативный инструмент, описанный в работе [7].

На рис. 4 представлен внешний вид экспериментального образца портативного масс-спектрометра.

Программное обеспечение, подготовленное совместно с ЦФТИ „Аналитик“, позволяет проводить предварительную настройку инструмента, управлять его работой



Рис. 4. Внешний вид мобильного масс-спектрометра.

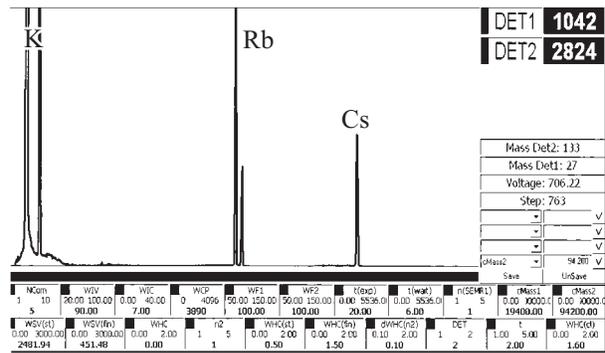


Рис. 5. Фрагменты масс-спектра щелочных металлов при тепловой ионизации.

в различных режимах измерения, постоянно контролировать основные параметры прибора. При измерении предусмотрена возможность изменения температуры подложки от температуры окружающей среды до 100°C. На рис. 5 представлен интерфейс программного обеспечения прибора.

### Подготовка и проведение эксперимента.

#### Обсуждение результатов

#### Экстракция тяжелых металлов из водной пробы

В настоящей работе применен масс-анализатор простой конструкции: магнитный, статический инструмент, работающий в сканирующем режиме. Для получения высокой чувствительности желательно, чтобы:

а) в парах экстракта, подаваемых в ионный источник прибора, целевые компоненты находились преимущественно в виде одного, преобладающего над другими, соединения;

б) масс-спектры определяемых соединений имели характерные пики высокой относительной интенсивности.

Выполнение этих условий необходимо для многокомпонентного экспресс-анализа состава солей, вплоть до примесей низкой концентрации, поскольку каждое измерение связано, с одной стороны, с последовательным сканированием спектров масс при различных температурах подложки, а с другой — с ограниченным количеством экстракта в одной порции вводимой пробы.

Важно отметить, что фоновый сигнал на детекторе в диапазоне масс меньше 100 u оказывается значительным, так как в портативном масс-спектрометре возможности системы откачки существенно ограничены, в то время как введение жидкой пробы осуществляется в процессе анализа в циклическом режиме, существенно ухудшая вакуум в каждом цикле. По этой причине наиболее благоприятным диапазоном масс для определения состава целевых соединений является область за пределами 100 u.

Давление паров хлоридов кадмия, железа, меди, мышьяка и цинка при различных температурах

CdCl <sub>2</sub>	<i>t</i> , °C		618	800	967
	Давление паров, Torr		5	100	760
FeCl <sub>2</sub>	<i>t</i> , °C		700	842	1026
	Давление паров, Torr	1	10	100	760
CuCl <sub>2</sub>	<i>t</i> , °C	546	702	960	1490
	Давление паров, Torr	1	10	100	760
AsCl <sub>3</sub>	<i>t</i> , °C		23		130
	Давление паров, Torr		10		760
ZnCl <sub>2</sub>	<i>t</i> , °C	428	508	610	732
	Давление паров, Torr	1	10	100	760

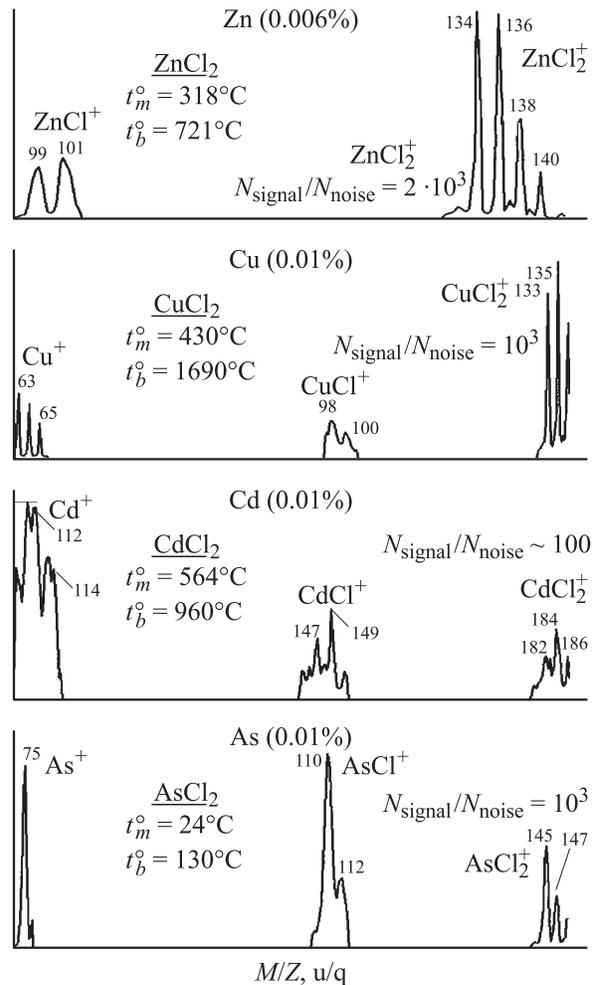


Рис. 6. Фрагменты масс-спектров хлоридов ряда нелетучих соединений, экстрагированные из водной пробы при различных условиях.

При определении металлов в соленой воде необходимо учитывать, что в процессе измерения в исследуемом растворе поддерживается высокое содержание анионов хлора. Металлы, присутствующие в пробе в растворенном виде (нерастворимые соединения отфильтровываются перед подачей пробы в прибор), содержатся в ней в виде атомарных катионов или ионов комплексных соединений. Для понижения уровня образования комплексных соединений необходимо повысить кислотность раствора пробы и поддерживать pH на уровне 2. При этом после высушивания пробы в экстракте значительная часть металлов будет находиться в виде простых соединений с хлором. Соединения металлов с хлором устойчивы (см. таблицу), что, с одной стороны, позволяет осуществлять их термодесорбцию без диссоциации, а с другой получать значительную амплитуду молекулярного пика в масс-спектре даже при ионизации паров электронным ударом (рис. 6). Анализ содержания в воде металлов с атомарной массой ниже 100 u (Zn, As, Fe, Cu и ряда других) через определение концентраций их соединений

с хлором позволяет использовать диапазон масс ионов за пределами 100 *u*, что существенно снижает пределы определения целевых компонентов.

### Приготовление калибровочных смесей

При калибровке прибора использовались промышленные стандарты „NCS“, изготовленные в КНР. Приготовление калибровочных смесей различных концентраций проводилось в химической лаборатории Института морских приборов Китайской академии наук (Шаньдунь). В состав смесей входили деионизованная вода (~ 96–99% по весу), соляная кислота (~ 0.1–10%), металл (Zn, Fe, Cu, As, Cd, от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>-6</sup>%), соли NaCl и KCl в различной концентрации (1–3%).

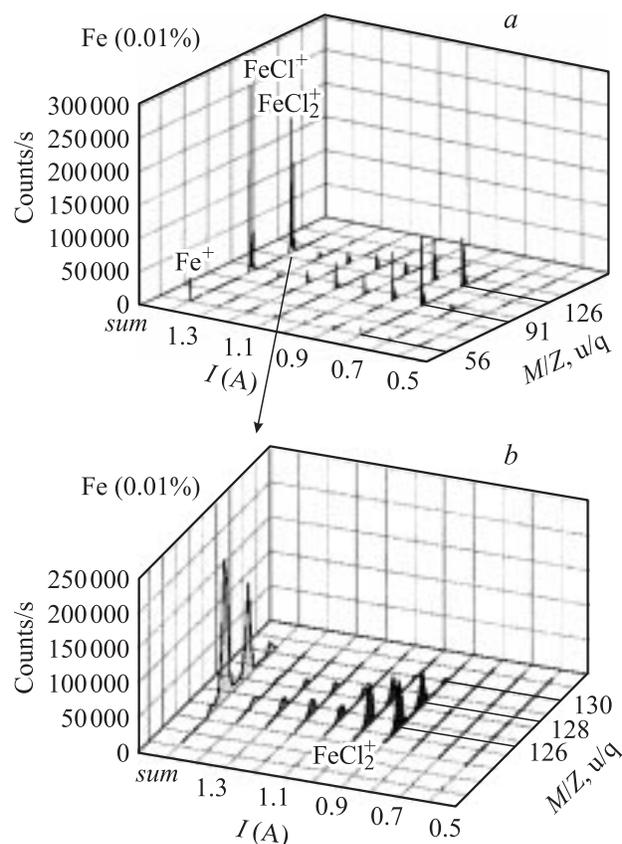
### Подстройка прибора по массе

При нагревании экстрактора до температуры ~ 600°C и более с его поверхности десорбируются положительные атомарные ионы щелочных металлов (группа щелочных металлов, как правило, присутствует хотя бы в малых количествах в любом растворе), образованные в результате частичного термического разложения экстрагированных солей.

В настоящей работе этот режим (режим поверхностной ионизации) был использован для оцифровки диапазона масс прибора с помощью естественных маркеров (<sup>133</sup>Cs, <sup>85.87</sup>Rb и <sup>39.41</sup>K), а также для проведения периодической подстройки шкалы масс на протяжении всего цикла измерений без введения дополнительных маркеров. На рис. 5 представлен фрагмент масс-спектра однопроцентного раствора обычной поваренной соли, полученный с помощью экспериментального прибора, ионный источник которого работал в режиме с поверхностной ионизацией.

### Обсуждение результатов

На рис. 7 и 8 представлены масс-спектры соединений, содержащихся в жидких калибровочных пробах, полученные с помощью описанного в настоящей работе прибора. Для увеличения надежности идентификации компонентов в смеси и повышения чувствительности анализа в приборе предусмотрена возможность определения масс-спектров десорбированных соединений при различной температуре экстрактора, а также получение суммарного масс-спектра. Процесс термодесорбции солей тяжелых металлов с поверхности экстрактора происходит под действием его нагрева током накала, дискретно нарастающим во времени. Результаты измерений показывают, что соотношение пиков в масс-спектрах хлоридов металлов (в том числе и для соединения FeCl<sub>2</sub>, масс-спектр которого представлен на рис. 7, а) практически не зависят от тока нагрева экстрактора. Это свидетельствует об отсутствии процесса термического



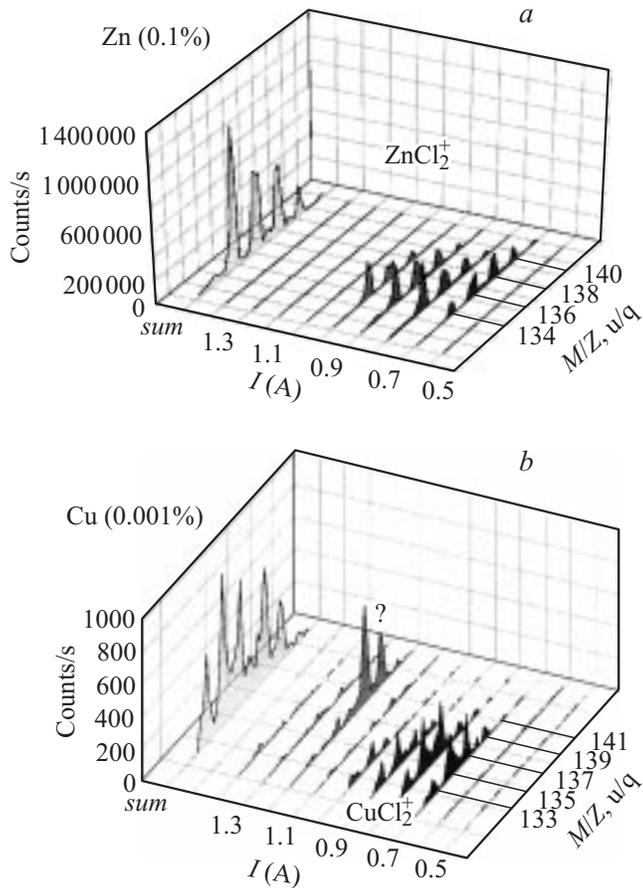
**Рис. 7.** Фрагменты масс-спектров хлорида железа, экстрагированного из водной пробы. Представлены масс-спектры, полученные при различных токах нагрева экстрактора, а также суммарный масс-спектр.

разложения соединений в пределах значительного интервала температур для каждого из исследуемых соединений (относительное изменение тока экстрактора ~ 2.5).

Масс-спектр, представленный на рис. 8, демонстрирует возможность разделения исследуемых компонентов благодаря различию температур, при которых происходит десорбция этих соединений. Пики, соответствующие значениям  $M/Z = 140$  и  $142$ , наблюдаемые при более высокой температуре, чем пики CuCl<sub>2</sub>, вероятно, являются результатом термического распада неизвестного соединения. Видно, что предложенный в работе режим измерения позволяет отделить эти ионы от ионов CuCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, содержащих целевой компонент.

Прогрев экстрактора перед введением новой пробы позволяет практически полностью исключить его „химическую память“ в диапазоне масс, соответствующем хлоридам металлов (рис. 9).

Соотношение между величиной отклика прибора на соединения какого-либо металла с хлором и содержанием этого металла в исходной пробе существенно зависит от кислотности раствора, что видно из графика, представленного на рис. 10. Для хлорида железа, определение которого осуществлялось из растворов с одинаковой кислотностью, но с разными концентрациями целевого



**Рис. 8.** Фрагменты молекулярных масс-спектров: *a* — хлоридов цинка (0.01%) и *b* — меди (0.001%), экстрагированных из водной пробы.

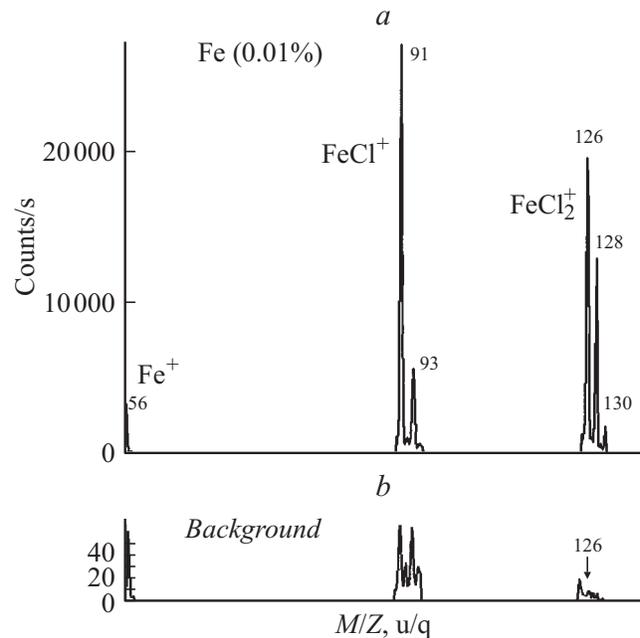
компонента (от 100 mg/l до 10  $\mu$ g/l), величина отклика прибора спадала несколько медленнее, чем концентрация металла в растворе. В случае, когда одновременно с понижением концентрации железа, меди или цинка осуществлялось понижение кислотности раствора (за счет простого разбавления), уменьшение значения отклика существенно опережало снижение концентрации. Подавление отклика в этом случае в значительной степени объясняется тем, что целевые компоненты помимо простых хлоридов образуют комплексные соединения, молекулярные массы которых (или массы их фрагментов) лежат за пределами области сканирования.

Добавление соли в пробы с отличающейся кислотностью по-разному сказывается на результатах масс-спектрометрического определения (рис. 10).

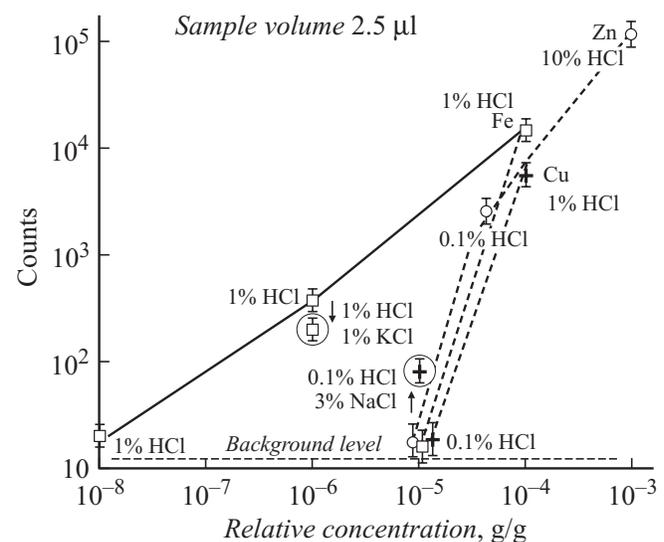
Неопределенность объема пробы, вводимой в масс-спектрометр в процессе анализа, составляющая  $\sim 20\%$ , а также статистическая погрешность результатов проводимых измерений приводят к значительным погрешностям при количественном определении металлов в исходной растворе (рис. 8) и для малых концентраций могут составлять до 50%.

Испытания опытного образца масс-спектрометра показали, что проведение пробоподготовки позволяет получить пределы определения, для Zn, Cu, Fe и As в солевой воде (по аналогии с Fe) на уровне 10  $\mu$ g/l–100  $\mu$ g/l, а для Cd — 1 mg/l.

В абсолютных количествах пределы определения составляют 25 pg–2.5 ng соответственно.



**Рис. 9.** Фрагменты молекулярных масс-спектров: *a* — калибровочной пробы, в состав которой входит: 99% деионизованной воды, 1% HCl и 0.01% FeCl<sub>2</sub>, *b* — фоновый спектр, полученный после прогрева в течение 4 min экстрактора током.



**Рис. 10.** Соотношение между концентрацией определяемых компонентов и величиной отклика прибора.

## Заключение

В работе описана конструкция экспериментального мобильного масс-спектрометра для определения концентрации тяжелых металлов в морской воде. Представлены оригинальные системы введения пробы и экстракции солей, а также схема источника ионов, позволившая эффективно ионизовать электронным ударом молекулы исследуемых соединений, десорбируемых с нагретого экстрактора.

Получены результаты измерений калибровочных смесей, в состав которых входили металлы Zn, Fe, Cu, As, Cd и соли KCl, NaCl с различными концентрациями. Смесей содержали от 10 до 0.1% соляной кислоты. Экспериментально полученные пределы определения тяжелых металлов (в пробах с pH ~ 2) достигали 10  $\mu\text{g/l}$ . При понижении кислотности пробы наблюдалось существенное уменьшение чувствительности анализа.

Результаты эксперимента показали, что определение тяжелых металлов в морской воде с помощью экспериментального мобильного масс-спектрометра эффективно при условии оснащения прибора автоматизированной системой подготовки пробы, обеспечивающей поддержание в ней pH на уровне ~ 2. В этом случае, используя режим последовательного введения пробы и оптимальный режим сканирования масс-спектра, следует ожидать, что пределы определения тяжелых металлов в морской воде с помощью предлагаемого анализатора составят 1  $\mu\text{g/l}$ –10  $\mu\text{g/l}$ .

Настоящая работа проводилась в соответствии с контрактом 62/1 (2003–2006 гг.) между Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе РАН (Россия) и Институтом морских приборов Академии наук провинции Шаньдунь (КНР).

## Список литературы

- [1] *Labunska I., Santillo D., Johnston P., Stringer R., and Stephenson A.* Heavy metals and organic contaminants in the vicinity of the Techima Island illegal dumpsite, Kagawa Prefecture, Japan. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 02/00. April 7.2000.
- [2] *Jarvis K.E., Gray A.L., and Houk R.S.* Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. Glasgow: Blackie, 1992.
- [3] *Mantaser A.* Inductively coupled plasma mass spectrometry. N.Y.: Wiley, 1998.
- [4] *Van Berkel G.J.* // J. Mass Spectrom. 2000. Vol. 35. P. 773–783.
- [5] *Brever T.M., Castro J., Marcus R.K.* // Spectrochimica Acta. B. 2006. Vol. 61. P. 134–149.
- [6] *Коган В.Т., Павлов А.К., Савченко М.И., Добычин О.Е.* // ПТЭ. 1999. Т. 42 (9). С. 141–145.
- [7] *Kogan V.T., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V., Tobol'tsev Yu.V., Gladkov G.Yu., Kazanskii A.D., Nokolaev V.A., Pavlichkova R.* // Field Analytical Chemistry and Technology. 1997. Vol. 1. N 6. P. 331–342.