

УДК 543.054:543.423

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТУННЕЛЬНОГО ТИПА ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

© 2024 г. Е. В. Шабанова^{a, *}, А. А. Зак^a, И. Е. Васильева^a

^a Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения

Российской академии наук

ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033, Россия

*E-mail: shev@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья. Изучение мирового опыта показало, что до сих пор отсутствуют единые схемы химической пробоподготовки, одновременно пригодные для всех типов растений без ограничения круга определяемых элементов. Создание унифицированной схемы пробоподготовки растений возможно, так как макросостав любых растений представлен не менее чем на 90 мас. % органическими соединениями (клетчатка, белок, липиды и др.), минерализация которых приводит к образованию воды и газовой фазы. В данной работе сертифицированные образцы растений минерализованы в системе микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада) при вариациях аналитических навесок, состава и объема реагентов, вариантов добавления реакционной смеси, режимов нагрева сосудов для одновременного определения широкого круга элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Оценка полноты растворения (степень соответствия найденных и аттестованных содержаний) использована в качестве одного из критериев оптимальности условий пробоподготовки. Показано, что при трёхступенчатом режиме нагрева сосудов (скорость нагрева на первой ступени 2.76 °C/мин) с навеской 0.5 г и последовательным добавлением реакционной смеси (HNO₃ 4 мл, H₂O₂ 1.5 мл, HCl 1 мл и HF 0.05 мл) возможно надёжное определение типичных для растений содержаний Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ba, Sr, Rb, P, B, Mn, Ti, Ni, V, Cu, Zn.

Ключевые слова: растительные материалы, система микроволнового разложения туннельного типа, элементный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450224040035, **EDN:** vbilru

Элементный состав растений, произрастающих в диких или контролируемых условиях, является отражением состояния окружающей их среды. В связи с этим анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья, а также биогеохимических поисках полезных ископаемых. Наиболее часто для этого используют многоэлементные и производительные аналитические методы, такие как рентгенофлуоресцентная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым

разрядом/индуктивно связанной плазмой/лазером, инструментальный нейтронно-активационный анализ и др. [1].

Развитие современных инструментальных методов направлено на снижение переделов обнаружения и расширение списка аналитов, а также на улучшение точности результатов анализа при сокращении временных затрат. При этом надёжность определения аналитов инструментальными методами с использованием растворов в значительной степени зависит от качества химической пробоподготовки образцов. Эта процедура обычно необходима для перевода определяемых элементов

в более пригодную для детектирования форму, а также для их отделения от матрицы образца или концентрирования аналитов. Однако при химической пробоподготовке (ХП) существуют риски загрязнения образца, его неполного разложения, частичного извлечения определяемых элементов или их потери. Так, процедура подготовки растворов для анализа в соответствии с сертифицированной методикой [2], когда после кислотной минерализации растворы проб упаривают с небольшой добавкой фтористоводородной кислоты для концентрирования примесей, приводит к удалению кремния из раствора и возможным потерям других микроэлементов, например, Zr, Al, Ti и т. д. [3]. Без использования фтористоводородной кислоты может быть не достигнуто полное разложение пробы [4–6]. Определение кремния и алюминия методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП) проблематично, так как в растворе проб растительного происхождения при гидролизе и полимеризации кремния образуются мицеллы большого размера, которые отфильтровывают перед анализом или отгоняют при нагревании с фтористоводородной кислотой. Кроме этого, при недостаточной степени концентрирования некоторых элементов в растворах, например, Be и Ga, определение их содержаний методом АЭС-ИСП затруднено и возможно методом МС-ИСП только после отгонки Si-матрицы. Все это подтверждает, что этап химической пробоподготовки часто оказывается камнем преткновения для современных инструментальных методов.

Известно, что идеальная химическая пробоподготовка органических образцов для элементного анализа должна обеспечивать возможность реализации этой процедуры для большого количества образцов в течение короткого временного отрезка; пригодность получаемых растворов для многоэлементного анализа; безопасность процесса перевода твердого вещества в раствор, т.е. без нарушений требований техники безопасности; простоту реализации [7].

Подготовка большого количества растворов из порошковых образцов за короткое время возможна с применением систем микроволнового разложения (СМВР). Бурное развитие и применение таких систем связано с началом их серийного выпуска [8, 9]. Доказано, что микроволновое излучение позволяет улучшить окислительные способности реакционных смесей при повышенных температурах и давлениях, а также минимизировать

неконтролируемые загрязнения и потери летучих элементов [7, 8, 10].

В настоящее время выпускаются разнообразные СМВР (табл. 1), основными отличительными особенностями которых можно считать объем и материал сосудов (масса минерализуемой органической навески, состав и объем реакционной смеси) и, как следствие, максимально возможные температуру и давление в сосудах (скорость и полнота реакций); технологию контроля давления и температуры; тип системы (реакторный или камерный); последовательное или одновременное (туннельный или карусельный тип) приготовление группы растворов в СМВР.

На элементный анализ растения обычно поступают после высушивания на воздухе или лиофилизации (вымораживания) в виде порошков, которые представляют сложные многокомпонентные смеси органических, элементоорганических и минеральных веществ. Некоторые соединения плохо растворяются в минеральных кислотах, другие — в органических растворителях. Кроме того, разные части одного и того же растения могут иметь значимо отличающийся элементный состав [11], из-за чего элементы в малых навесках порошка всего растения могут быть распределены неоднородно. В связи с этим для приготовления растворов желательно использовать представительные аналитические навески массой от 0.25 до 3 г [12, 13]. Выбор таких масс обусловлен, в первую очередь, высоким содержанием С, N, O, H в органических соединениях (не менее 90 мас. %) при невысоком уровне (микро-, ультра- и следы) содержаний других элементов [1].

Список наиболее часто используемых реагентов для ХП растительных материалов приведен в табл. 2. Каждая из перечисленных минеральных кислот может взаимодействовать только с некоторыми компонентами растительного сырья, поэтому для извлечения всех химических элементов необходимо применение более одного окислителя [12]. Популярной при минерализации растений в СМВР является азотная кислота, однако ее способность окислять органические соединения зависит от температуры, при которой проходит процесс минерализации, и используемых объемов кислоты [10]. Избыток кислоты в конечном растворе при анализе негативно влияет на величину аналитического сигнала [14]. Окислительные свойства азотной кислоты можно усилить добавлением пероксида водорода [12], хотя его использование может привести к увеличению давления в сосудах СМВР. Смеси азотной кислоты и пероксида

Таблица 1. Основные характеристики некоторых моделей систем микроволнового разложения по рекламным данным производителей

Фирма производитель	Название системы	Сосуд		Максим- альная температу- ра, °С	Максимальное давление, psi (атм)	Технология контроля темпе- ратуры и давления	Наве- ска, г	Особенности
		Материал покрытия	Объем, мл					
SEM Corp. (США)	Discover SPD 80	Кварц / тефлон	80	260	400 (27)	ActiVent™	0.5–1	Туннельный тип, последо- вательная (по одному) под- готовка проб к элементному анализу
	Star-System 6	Кварц	50–250	500	Атмосферное	Температура контролиру- ется для каждого сосуда индивидуально	до 10	Реакторный тип
	MARS 6	Тефлон	100	300	1500 (102)	iWave™	–	Карусельного типа
Anton Paar (Австрия)	Multiwave GO PLUS	Тефлон	50	180	1150 (80)	SmartVent™	до 3	Карусельного типа
	Multiwave 7000	Кварц / тефлон	4–55	300	2880 (199)	Pressurized Digestion Cavity™	до 4	Карусельного типа
Milestone (Италия)	ETHOS UP	Тефлон	25–100	300	1450 (100)	ИК-сенсор для контроля температуры и бесконтактный QR-сенсор контроля давления	до 3	Карусельного типа
	UltraWave	Стекло / кварц / тефлон	100	300	2900 (200)	Single Reaction Chamber™	до 3	Карусель / реакторный тип
SINEO (Китай)	MDS-6G	Тефлон	100	300	1450 (100)	Температура контролируется погружным бесконтактным датчиком; Пьезоэлектриче- ский кристаллический дат- чик давления	до 3	Карусельного типа
	MDS-15	Кварц / тефлон	100	300	1450 (100)	Температура контролируется погружным бесконтактным датчиком; Пьезоэлектриче- ский кристаллический дат- чик давления	до 10	Карусельного типа
NutechAnalytical Technologies Pvt.Ltd (Индия)	Nu-Wav-Ultra	Тефлон	100	300	1500 (102)	Пьезоэлектрический кри- сталлический датчик давле- ния; высокоточный платино- вый датчик температуры	–	Карусельного типа
	QWave 1000	Сосуды вы- сокого дав- ления eУНР с покрыти- ем PTFE	100	260	1200 (83)	Каждый сосуд контролирует- ся индивидуально по темпе- ратуре и давлению	–	Как открытое, так и за- крытое микроволновое разложение
SPC SCIENCE (Канада)	MultiVIEW	PTFE	75	200	1320 (90)	ИК-датчик температуры для каждого сосуда, без контроля давления	До 0.5	Индивидуальный магнетрон для каждой ячейки, одновременный нагрев 12 сосудов по общей или индивидуальной программе
Plazmatronika, (Польша)	Uniclever VM-1z	Кварц	110	315	1595 (110)	Датчики температуры и давления в каждом сосуде	2–5	Нет данных

Таблица 2. Некоторые свойства реагентов, наиболее часто используемых при химической пробоподготовке растительных материалов

Реагент	Возможные ограничения		Преимущества	
	при пробоподготовке	при процедуре измерения	при пробоподготовке	в анализе
HNO ₃	Ограниченная растворимость кремнезема и глинозема	Высокая концентрация в растворе оказывает депрессирующее влияние на интенсивность аналитического сигнала	Стабилизация ионов Me ⁺ⁿ в растворе; разложение органического вещества до H ₂ O и CO ₂	Снижение влияния солевого состава
H ₂ O ₂	Неконтролируемое повышение давления в сосудах	Не зафиксировано		
HF	Образование летучих соединений Si, B, Al, Ti, Zr; образование плохо растворимых фторидов	Необходима не кварцевая система ввода растворов в плазму при высокой концентрации в растворе; снижение точности определения аналитов, которые образуют летучие соединения	Усиление деструкции кристаллических структур	Увеличение числа аналитов
HCl	Вероятность образования нерастворимых соединений металлов: Ag, Hg	Высокая концентрация в растворе оказывает депрессирующее влияние на интенсивность аналитического сигнала		
HClO ₄	Взрывоопасна			
H ₂ SO ₄	Образование нерастворимых соединений металлов: Ba, Pb, Ca	Высокая концентрация в растворе оказывает депрессирующее влияние на интенсивность аналитического сигнала; невозможность определения содержания серы	Расщепление жиров	Не зафиксировано

водорода широко используются, поскольку они эффективно минерализуют органическое вещество, что обеспечивает снижение матричных влияний в плазме при анализе [4] (табл. 3). Присутствие высоких содержаний органики и/или кремния требуют применения дополнительных реагентов [5, 28]. Соляная кислота также усиливает окислительные свойства азотной кислоты и предотвращает образование мицелл кремниевой кислоты. Фтористоводородная кислота способствует разрушению природных силикатов в растениях, что, с одной стороны, позволяет расширить круг определяемых элементов, а с другой стороны, образующиеся летучие соединения могут вызывать неконтролируемые потери эссенциальных и токсичных элементов [29]. Избыток этой кислоты в растворе может снизить интенсивности аналитических сигналов аналитов и повредить стеклянные и кварцевые детали прибора [14]. Хлорная кислота повышает окислительную способность реакционной смеси, но является взрывоопасной, в связи с чем ее использование часто запрещено, при этом она в любом количестве

оказывает депрессирующее влияние на аналитический сигнал [15]. Использование серной кислоты ограничивает возможность определения содержания серы — эссенциального элемента в растениях. Минерализация мхов и лишайников лучше протекает в присутствии соляной или хлорной кислот, а хвои или морских водорослей — фтористоводородной кислоты [30, 31].

Объем реакционной смеси и соотношение в ней реагентов — также важные параметры, которые следует учитывать для обеспечения полноты и скорости ХП, как и масса аналитической навески. Полученные растворы должны быть стабильными и иметь низкую остаточную кислотность, которая близка к кислотности градуировочных растворов, поэтому реакционная смесь не должна содержать избытка кислоты. Кроме того, надежность химической пробоподготовки зависит не только от состава и массы образца, от природы и объема добавляемых реагентов, но также от температурно-временных режимов работы СМВР.

Таблица 3. Некоторые варианты химической пробоподготовки разных видов растений в разных системах микроволнового разложения для элементного анализа

Объект	Аналиты	СМВР	Масса навески (мг); реакционная смесь (объем, мл)	Число ступеней / общее время (мин)	Метод анализа	Литература
Хвоя сосны	Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na P, S, Zn	Mars 5	200; HNO ₃ (2) + H ₂ O ₂ (1) + H ₂ O (2)	1 / 30	АЭС-ИСП	[15]
Лишайник, листья персика, шпинат и томата, хвоя сосны	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Li, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn		250; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (2) + HF (0.01) + H ₃ BO ₃ (0.1)	1 / 20	МС-ИСП	[5]
Лист березы, Травосмесь луговая, водоросли, ХСС	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr		100; HNO ₃ (7.5) + HCl (2.5) + HF (0.4)	1 / 60	АЭС- и МС-ИСП	[16]
Листья яблони, канолы и табака, травосмесь, пшеничное зерно	Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, S, Zn		500; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (1)	3 / 80	АЭС-ИСП	[17]
Лекарственные растения	Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Zn		500–1000; HNO ₃ (н/д)	н/д	АЭС-ИСП	[18]
Водоросли	Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Zn	Mars 6	500; HNO ₃ (5)	1 / 35	МС-ИСП	[19]
Орегано, петрушка, базилик, кинза, листья яблони и персика	Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr, V, Zn	Star System-2	1000; HNO ₃ (24) + H ₂ SO ₄ (2.5) + H ₂ O ₂ (20)	4 / 21	АЭС- и МС-ИСП	[20]

Таблица 3. Окончание

Объект	Аналиты	СМВР	Масса навески (мг); реакционная смесь (объем, мл)	Число ступеней / общее время (мин)	Метод анализа	Литература
Рис и семена	Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, S, Zn	Multiwave 3000	250; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (5)	1 / 50	АЭС- и МС-ИСП	[21]
Листья оливы	Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, U, V, W, Zn, Zr	Ethos 900-Mega II	100; HNO ₃ (4) + HClO ₄ (0.2) + HF (0.12)	2 / 150	МС-ИСП	[22]
Листья шпината	Ba, C, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Zn	ETHOS 1600	250; HNO ₃ (2) + H ₂ O ₂ (1)	4 / 17	АЭС-ИСП	[23]
Листья томата	Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, V, Zn		300; HNO ₃ (7) + H ₂ O ₂ (1)	2 / 25	АЭС- и МС-ИСП	[24]
Листья чая	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pt, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	Ethos Plus	500; HNO ₃ (3) + H ₂ O ₂ (1) + H ₂ O (4)	3 / 19,5	ПАЭС, АЭС- и МС-ИСП	[25]
Листья яблони	Al, Cu, Fe, Mo, Mn, Rb, Se, Sr, Zn, C	UltraWAVE	500; HNO ₃ (5)	3 / 33	АЭС- и МС-ИСП	[7]
Листья яблони, персика и томата, рисовая и пшеничная мука, хвоя сосны	Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Zn	QWAVE-1000	500; HNO ₃ (5) + HF (0.1)	1 / 30	МС-ИСП	[26]
Береза, крапива двудомная, зверобой, тысячелистник	Fe, P, Zn	Uniclever BM-lz	500; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (3)	3 / 22	ААС	[27]

Примечание: ПАЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия в пламени, ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Анализ данных по ХП растительных материалов для элементного анализа с помощью СМВР при всем разнообразии таких систем показал, что до сих пор отсутствуют надежные схемы химической пробоподготовки, одновременно пригодные для всех видов растений (табл. 3). В принципе унификация схемы химической пробоподготовки возможна, так как минерализация органических соединений (клетчатка, белок, липиды и др.), из которых состоят любые растения, приводит к образованию большого количества воды и газовой фазы (пары воды, оксиды углерода, азота и т. д.), а уровень содержаний большого числа определяемых химических элементов в полученных растворах невысок. Разработка единой схемы ХП была бы полезна для полного (многоэлементного), а не фрагментарного изучения растительного мира Земли. Даже для одной и той же модели СМВР процедура ХП может иметь широкий спектр вариантов, начиная от выбора массы аналитической навески и объемов реагентов. Однако большинство исследователей не обосновывают свой выбор используемой (приглянувшейся) массы аналитической навески. Общее время, затрачиваемое на получение растворов в приведенных примерах, варьирует от 17 до 150 мин. Однозначно не установлено необходимое число ступеней и скорость нагрева, хотя известно, что не должно быть резкого нагрева для предотвращения быстрого образования газовой фазы [15]. Публикации о химической пробоподготовке растений в СМВР туннельного типа не были найдены.

Ограничение круга определяемых элементов в обсуждаемых работах обычно однозначно не связано с возможностями аналитических методов, а исходит из каких-то последующих интерпретационных посылов. Списки аналитов в разных работах полностью не совпадают, и их число варьирует от 3 до 42 при использовании сочетания методов АЭС-ИСП и МС-ИСП. В работах [17, 18, 20, 25] показано, что для определения эссенциальных и некоторых токсичных элементов, содержания которых находятся в диапазоне от $n \times 10^{-5}$ до n мас. %, достаточно применения метода АЭС-ИСП.

При экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья требуется определение как можно более широкого круга элементов, поскольку жизненная необходимость или токсичность большинства химических элементов требует подтверждения или изучена только для некоторых видов растений. С другой стороны, определение большого набора элементов требует специфической химической

пробоподготовки. Например, из-за проблем, возникающих при ХП, число публикаций, в которых определено содержание кремния — эссенциального элемента, отвечающего за иммунитет растения, крайне мало [3]. При всех трудностях химической пробоподготовки методы атомной спектроскопии могут обеспечить не только определение большого числа элементов, но и надежность результатов с достаточной точностью и повторяемостью на уровне микро- и ультрасодержаний аналитов [1, 32].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможностей микроволновой системы туннельного типа и разработке надежной процедуры химической пробоподготовки разнообразных растений для одновременного определения элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты, материалы и оборудование. *Образцы.* Для оценки качества разных вариантов химической пробоподготовки использовали сертифицированные стандартные образцы (ССО) состава водных и наземных растений:

- элодеи канадской (**ЭК-1**) ГСО 8921-2007 / СО КООМЕТ 0065-2009-RU;
- травосмеси (**Тр-1**) ГСО 8922-2007 / СО КООМЕТ 0066-2008-RU;
- листа березы (**ЛБ-1**) ГСО 8923-2007 / СО КООМЕТ 0067-2008-RU;
- хвои сосны сибирской (**ХСС-1**) ГСО 11961-2022.

Перечисленные ССО состава растений, которые являются чувствительными индикаторами загрязнения природных наземных и водных экосистем, имеют достаточно полное описание элементного состава 63—68 химических элементов, причем органические соединения составляют более 95 мас. %, а содержания эссенциальных и потенциально токсичных элементов изменяются от $n \times 10^{-5}$ до n мас. % [33].

Реагенты и стандартные растворы. В процессе исследования использовали деионизованную воду (**ДИ-вода**; 18.2 МΩ/cm), полученную с помощью системы очистки Milli-Q IQ7005 (Millipore SAS, Франция); концентрированные кислоты HNO₃ ос. ч. (АО “Купавнареактив”, Россия), HF ос. ч. (ООО “Сигма Тек”, Россия) и HCl ос. ч. (ЗАО “Реактив”, Россия), очищенные перегонкой без кипячения кислоты в системах Savillex DST-100 Sub-boiling Distillation System (Savillex corp., США) и СПК-1 (ООО “Аналит Продактс”, Россия); пероксид

водорода 30%-ный медицинский (ООО “Инновация”, Россия); стандарт-титры кислоты соляной и гидроксида натрия (0.1 моль/л, ТУ 2642-001-33813273-97, ООО “Уралхиминвест”, Россия); фенолфталеин ч. д. а. (ООО “Кемифилд”, Россия); спирт этиловый первый сорт (96.0%, Россия); аргон газообразный ос. ч. (высший сорт, ГОСТ 10157-2016, ООО “Маяк”, Россия); многоэлементные стандартные растворы СОП 15608-2014, СОП 15615-2014 и СОП 15616-2014 (ООО НПП “СКАТ”, Россия).

Градуировочные растворы готовили из отдельно взятых аликвот многоэлементных стандартных растворов при добавлении конц. HNO_3 и последующем разбавлении ДИ-водой. Содержания каждого аналита составили (мг/л): Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Zn, K, P, B, V, Si, Cu, Ni, Ti, Rb — 0.01, 0.5, 1, 5, 10, 50; Ba, Sr — 0.001, 0.4, 2, 10, 20) в 1 М HNO_3 .

Рабочий раствор щелочи готовили из ампулы стандарт-титра $c(\text{NaOH})$, содержимое которой количественно переносили в мерную колбу емк. 1 л, объем доводили до метки ДИ-водой. Аналогично готовили стандартизирующий раствор HCl . Навеску 0.5 г фенолфталеина растворяли в 0.05 л этилового спирта для приготовления 1% спиртового раствора-индикатора.

Лабораторное оборудование и посуда. Для всех химических процедур использовали дозаторы механические одноканальные емк. 0.01—0.1, 0.1—1, 1—5 мл (ВЮНИТ, Россия), градуированные полипропиленовые пробирки емк. 15 и 50 мл, колбы стеклянные мерные емк. 250 и 1000 мл, колбы Эрленмейера емк. 250 мл, бюретки для титрования номинальной емк. 25 мл с ценой деления шкалы 0.1 мл. Систему очистки лабораторной посуды пропариванием СОП-13 (ООО “Аналит Продактс”, Россия) использовали при подготовке посуды.

Полипропиленовую химическую посуду перед использованием замачивали в свежеприготовленном 10%-ном (по объему) растворе HNO_3 в течение трех дней, раз в день меняя кислоту и промывая посуду ДИ-водой. Затем в течение двух часов посуду пропаривали ДИ-водой в системе СОП-13 и трижды промывали ДИ-водой.

Стеклянную посуду для титрования подготавливали классическим способом.

Химическую пробоподготовку растительных материалов выполняли в СМВР туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада). Реакционные сосуды с политетрафторэтиленовыми вкладышами емк. 75 мл устанавливают в единый 12-позиционный транспортировочный штатив,

который помещается в туннель из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Каждая позиция на штативе подвергается индивидуальному фокусированному микроволновому излучению от магнетрона (мощность 350 Вт), а контроль температуры осуществляется с помощью 12 независимых ИК-датчиков. Мощности магнетронов контролируются по цепям обратной связи через температуру в каждом сосуде. Такие технические особенности СМВР удобны для одновременной химической пробоподготовки аналитических объектов с разными матрицами (растения, почвы, зола уноса, горные породы и т. д.). Максимальные рабочие показатели температуры и давления составляют 200 °С и 90 атм соответственно. Однако при давлении 34 атм происходит аварийный сброс газовой фазы с последующим отключением магнетрона для этого автоклава (табл. 1).

Спектры градуировочных растворов и образцов, полученных после процедур ХП, регистрировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 DUO (Thermo Scientific, Великобритания). Система ввода аэрозоля в плазму состояла из кварцевых горелки, инжектора, циклонной распылительной камеры и распылителя SeaSpray, в которые раствор подавался с помощью перистальтического насоса. Операционные условия работы спектрометра представлены в табл. 4.

Содержания аналитов определяли в программе iTEVA на следующих атомных (I) и ионных (II) аналитических линиях (нм): Si I 212.4(R) и I 251.6(R); Al I 237.3(R) и I 308.2(R); Mg II 280.2(R) и I 285.2(R); Ca II 317.9(R) и I 422.6(R); Fe II 259.9(R); Na I 589.5(R); K I 766.4(R); Ba II 455.4(R) и II 493.4(R); Sr II 407.7(R) и II 421.5(R); Rb I 780(A); P I 213.6(A) и I 214.9(R); B I 249.6(A) и I 249.7(A); Mn II 257.6(A); Ti II 334.9(A); Ni II 231.6(A); V II 292.4(A); Cu I 324.7(R); Zn II 206.2(A) и 213.8(R). Сочетание наиболее и менее чувствительных длин волн линий аналитов позволило максимально расширить динамический диапазон определяемых содержаний, не прибегая к разбавлению образцов.

Методы исследования. *Варианты химической пробоподготовки.* Получение правильных результатов анализа растений зависит от массы анализируемого вещества; состава, объема и варианта добавления реакционной смеси к навеске образца при химической пробоподготовке; скорости нагрева и времени нахождения сосудов в СМВР.

Изучено влияние следующих аспектов химической пробоподготовки на полноту перевода

Таблица 4. Операционные условия работы

Параметр прибора	Показатель
Настройки источника:	
Мощность, Вт	1150
Скорость плазмообразующего газа, л/мин	12
Скорость пробоподающего газа, л/мин	0.5
Условия работы перистальтического насоса:	
Скорость при промывке системы ввода, об/мин	100
Скорость при анализе, об/мин	65
Время успокоения между промывкой и анализом, с	5
Условия получения аналитического сигнала:	
Наблюдение	Аксиальное (А), Радиальное (R)
Время накопления аналитического сигнала, с	15(A), 5(R), 30 (полный спектр)
Число измерений	2

в раствор четырех ССО состава разновидовых растений:

— различные аналитические навески образцов (0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5 г);

— пять реакционных смесей ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) с разными объемами реагентов, что обеспечило одиннадцать модификаций состава реакционной смеси (табл. 5);

— три варианта добавления химических реагентов к аналитической навеске ССО;

— три режима нагрева сосудов в СМВР.

Перед реализацией любого варианта добавления химических реагентов во вкладыши сосудов СМВР отбирали соответствующую аналитическую навеску ССО.

Вариант I. Последовательно приливали соответствующие объемы HNO_3 и H_2O_2 (если пероксид водорода входил в реакционную смесь). Через два часа после прекращения вспенивания штатив с сосудами помещали в СМВР. После минерализации и охлаждения к полученным растворам добавляли соответствующий объем HF и разбавляли водой до конечного объема 15 мл.

Вариант II. В зависимости от массы навески ССО последовательно добавляли HNO_3 и H_2O_2 (если пероксид водорода входил в реакционную смесь), а через 1–2 ч добавляли HCl и H_2O в зависимости от состава реакционной смеси. Закрытые автоклавы с реакционной смесью оставляли на 18 ч, а затем помещали в СМВР, после микроволнового воздействия к полученным растворам добавляли

соответствующий объем HF и разбавляли водой до конечного объема 15 мл.

Вариант III — это отдельно-последовательное добавление реагентов к аналитической навеске. В зависимости от массы навески добавляли 2/3 от общего объема HNO_3 и оставляли на 18 ч в закрытых автоклавах. Затем последовательно добавляли оставшиеся объемы азотной кислоты, H_2O_2 (если пероксид водорода входил в реакционную смесь), HCl и H_2O (также в зависимости от состава реакционной смеси). После завершения пенообразования (в течение двух-трех часов) вкладыши помещали в СМВР, в остывшие полученные растворы добавляли соответствующий объем HF и разбавляли водой до конечного объема 15 мл.

Испытали три режима нагрева сосудов (табл. 6): режим 1 состоял из одноступенчатого нагрева до 180 °C и использовался только для 1 и 2 модификаций состава реакционной смеси с навесками 0.5 г, как рекомендовано в работе [28]; режим 2 — это двухступенчатый нагрев с максимальной температурой 200 °C; режим 3 — трехступенчатый нагрев с максимальной температурой 180 °C. Одно- и двухступенчатый режимы запрограммированы в СМВР MultiVIEW.

Определение остаточной кислотности приготовленных растворов проб. Анализируемые и градуировочные растворы должны иметь одинаковую фоновую концентрацию кислоты [14], поэтому для установления коэффициента разбавления растворов после микроволнового разложения определяли их остаточную кислотность методом кислотно-основного титрования — измеряли объем рабочего раствора, затрачиваемого на

Таблица 5. Составы исследованных реакционных смесей

Модификация реакционной смеси		Применяемые реагенты и их объемы, мл				
Номер	Индекс	HNO ₃	H ₂ O ₂	HF	HCl	H ₂ O
1	9N-0.15F	9	—	0.15	—	—
2	9N-0.15F-2Cl	9	—	0.15	2	—
3	3N-0.5OH-0.05F	3	0.5	0.05	—	—
4	3N-1OH-0.05F	3	1	0.05	—	—
5	4N-1OH-0.05F	4	1	0.05	—	—
6	5N-1OH-0.05F	5	1	0.05	—	—
7	5N-1.5OH-0.05F	5	1.5	0.05	—	—
8	6N-1.5OH-0.05F	6	1.5	0.05	—	—
9	4N-1.5OH-0.05F-0.5Cl	4	1.5	0.05	0.5	—
10	4N-1.5OH-0.05F-1Cl	4	1.5	0.05	1	—
11	4N-1.5OH-0.05F-1Cl-2Aq	4	1.5	0.05	1	2

Примечание: индексы построены из сокращенных обозначений применяемых реагентов (N, F, Cl, OH и Aq — соответственно HNO₃, HF, HCl, H₂O₂ и вода), где числа — их объемы.

Таблица 6. Операционные условия температурно-временных режимов системы микроволнового разложения MultiVIEW

Режим	Ступень 1			Ступень 2			Ступень 3		
	Температура, °C	Время, мин		Температура, °C	Время, мин		Температура, °C	Время, мин	
		нагрева	выдержки		нагрева	выдержки		нагрева	выдержки
1	180	10	10	—	—	—	—	—	—
2	150	12	5	200	8	5	—	—	—
3	90	25	15	120	10	10	180	10	10

нейтрализацию. Остаточную кислотность рассчитывали по формуле:

$$c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}^+)},$$

где $c(\text{H}^+)$ — остаточная кислотность анализируемых растворов, М; $c(\text{OH}^-)$ — концентрация рабочего раствора NaOH, М; $V(\text{OH}^-)$ — объем затраченного рабочего раствора щелочи, мл; $V(\text{H}^+)$ — аликвота анализируемого раствора, мл.

В связи с тем, что гидроксид натрия гигроскопичен, перед каждой процедурой титрования требуется стандартизация его раствора. Для этого

в коническую колбу помещали 10 мл приготовленного стандартного раствора HCl, приливали 150 мл воды, добавляли три капли раствора-индикатора и титровали рабочим раствором NaOH до появления устойчивой светло-розовой окраски, которая сохранялась в течение 30 с.

Остаточную кислотность приготовленных растворов проб (аликвота составляла 0.1 мл) определяли аналогичным образом.

Контроль полноты извлечения аналитов из образцов растительных материалов в раствор. Надежность процедуры химической пробоподготовки оценивали с помощью критерия R :

$$R = \frac{c}{A} \times 100\%,$$

где s и A — найденное и аттестованное содержание аналита в стандартном образце.

Полученные оценки разбивали на три класса: норма или хорошо ($R = 100 \pm 10$); удовлетворительно ($75 < R \leq 90$ и $110 < R \leq 125$); брак ($R < 75$ и $R > 125$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего выполнили 216 экспериментов по ХП с варьированием масс аналитических навесок четырех сертифицированных стандартных образцов состава разновидовых растений (ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1, ХСС-1), модификаций состава реакционной смеси, объемов реагентов и способов их добавления к навескам ССО при изменении режима нагрева сосудов. Полученные результаты приведены в табл. 7 и 8, а также на рис. 1 и 2.

Влияние температурно-временных режимов системы микроволнового разложения на полноту разложения образцов. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что для определения микроэлементов в растениях желателно увеличить число кислот и/или время микроволнового нагрева, при этом скорость нагрева реакционной смеси не должна превышать $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Одноступенчатый нагрев, запрограммированный в СМВР MultiVIEW для ХП по данным [28], обеспечивает резкий набор температуры ($15.9^\circ\text{C}/\text{мин}$) и неконтролируемое повышение давления в сосудах, что может способствовать аварийному отключению магнетрона на конкретной ячейке штатива (табл. 6). Большая часть растворов, полученных с помощью одноступенчатого нагрева, содержала осадок, т.е. разложение образцов было неполным (табл. 7). При получении отрицательных результатов (отключение отдельных ячеек СМВР или образование осадка в растворе) проводили повторные эксперименты. Действительно, если было зафиксировано аварийное отключение магнетрона для одной ячейки, то это не сказывалось на выполнении заданной программы в остальных ячейках штатива. Химическую пробоподготовку одновременно выполняли для полностью заполненного штатива. Стабильность работы системы микроволнового разложения MultiVIEW подтверждали повторением химических пробоподготовок ССО ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1 и ХСС-1, выполненных в одинаковых операционных условиях. Вариации реальной температуры для разных образцов не превышали $\pm 6^\circ\text{C}$. Повторное получение отрицательных результаты дополнительно свидетельствовало о необходимости изменения реакционной смеси, варианта добавления реакционной смеси к навеске, температурно-временных режимов СМВР. Число

получаемых в одноступенчатом режиме растворов с осадком снизилось только при отдельно-последовательном добавлении реакционной смеси к навеске (вариант III) (табл. 7).

Ход нагрева и достижение заданных температур при двух- и трехступенчатом режиме работы СМВР показаны на примере получения растворов ССО ЭК-1 и ССО ХСС-1 из навесок 0.1 г и комбинации кислот 3N-0.5OH-0.05F (рис. 1). При двухступенчатом режиме работы СМВР (скорость нагрева на первой ступени $10.75^\circ\text{C}/\text{мин}$) и варианте I добавления реагентов для навески ССО ЭК-1 (содержание кремния 1.1 мас. %) срабатывает аварийное отключение магнетрона, когда реальная температура значительно отличается от заданной (рис. 1а). Аварийное отключение при режиме 2 нагрева сосудов и добавлении реагентов по варианту II не наблюдали. Тем не менее в растворе ЭК-1 наблюдали осадок (табл. 7). Кроме этого, в течение первых трех минут в сосуде происходит резкий рост температуры (синяя линия), значительно отличающийся от заданного (красная линия) (рис. 1б, в). Аналогичный скачок температуры наблюдали при получении раствора ССО ХСС-1 (рис. 1д–з). Таким образом, запрограммированный двухступенчатый режим снижает количество брака при химической пробоподготовке навесок массой 0.1 г (табл. 7), но не исключает вариант неполного перевода больших масс образца в раствор даже при максимальной температуре. Наиболее плавное достижение заданных температур происходит в трехступенчатом режиме (табл. 6), когда скорость нагрева содержимого сосудов на первой ступени составляет $2.76^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 1в, г, ж, з).

Для исключения работы СМВР MultiVIEW на максимальной для нее температуре увеличили время выдержки растворов на каждой ступени (табл. 6), что позволило полностью исключить ситуации аварийного отключения системы и уменьшить вариации реальной температуры для разных образцов до $\pm 2^\circ\text{C}$. Кроме этого, увеличенная выдержка растворов на каждой из трех ступеней позволяет без значимого увеличения времени воздействия микроволнового излучения получить растворы из масс, превышающих 0.1 г. В дальнейшей работе за основной приняли режим 3 работы СМВР.

Влияние состава реакционной смеси и варианта ее добавления на полноту разложения образцов. Варьирование способа добавления реагентов дает возможность предотвратить отказ работы СМВР и уменьшить число растворов с осадком (табл. 7) даже для модификаций 1 и 2 состава

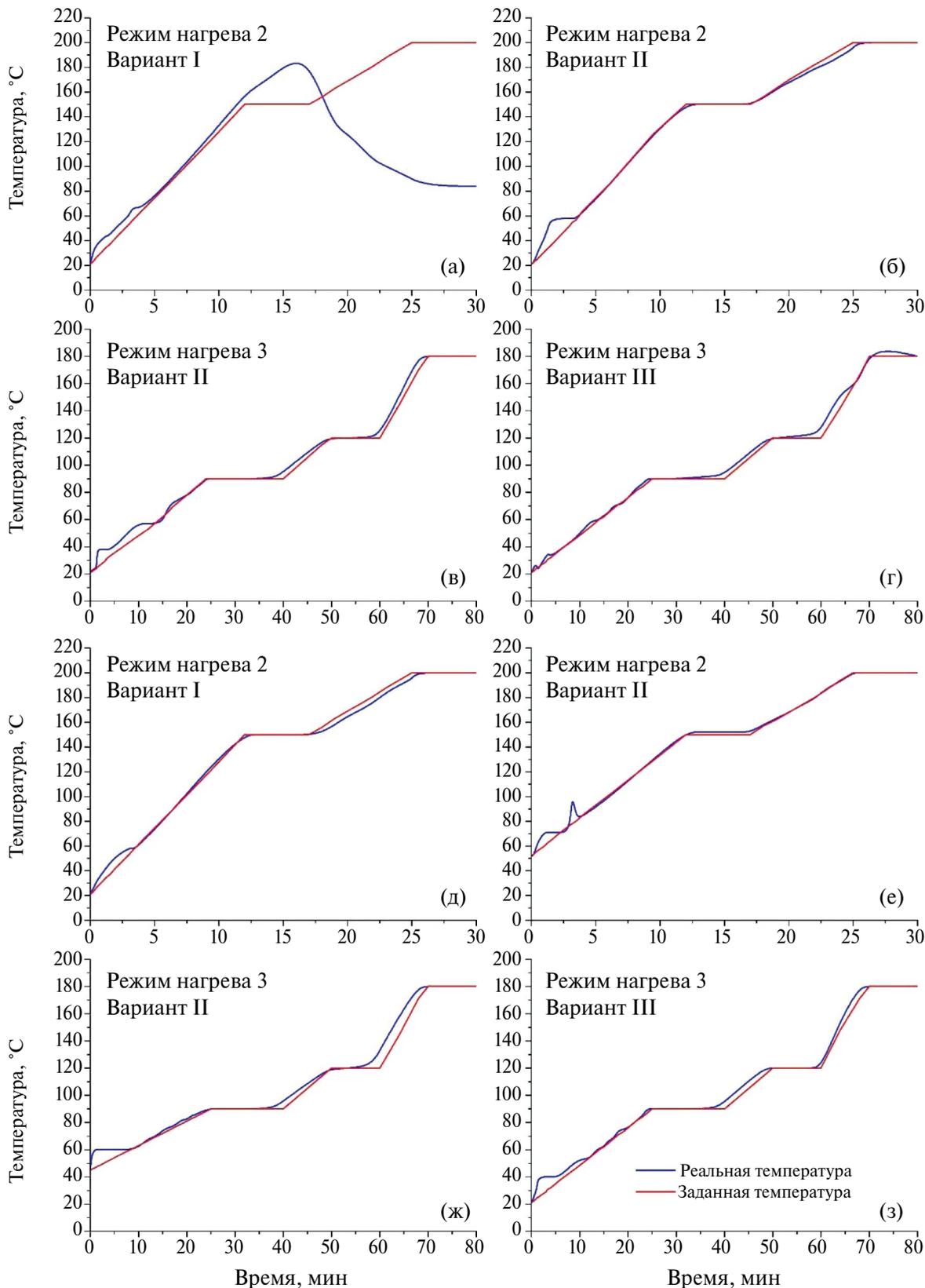
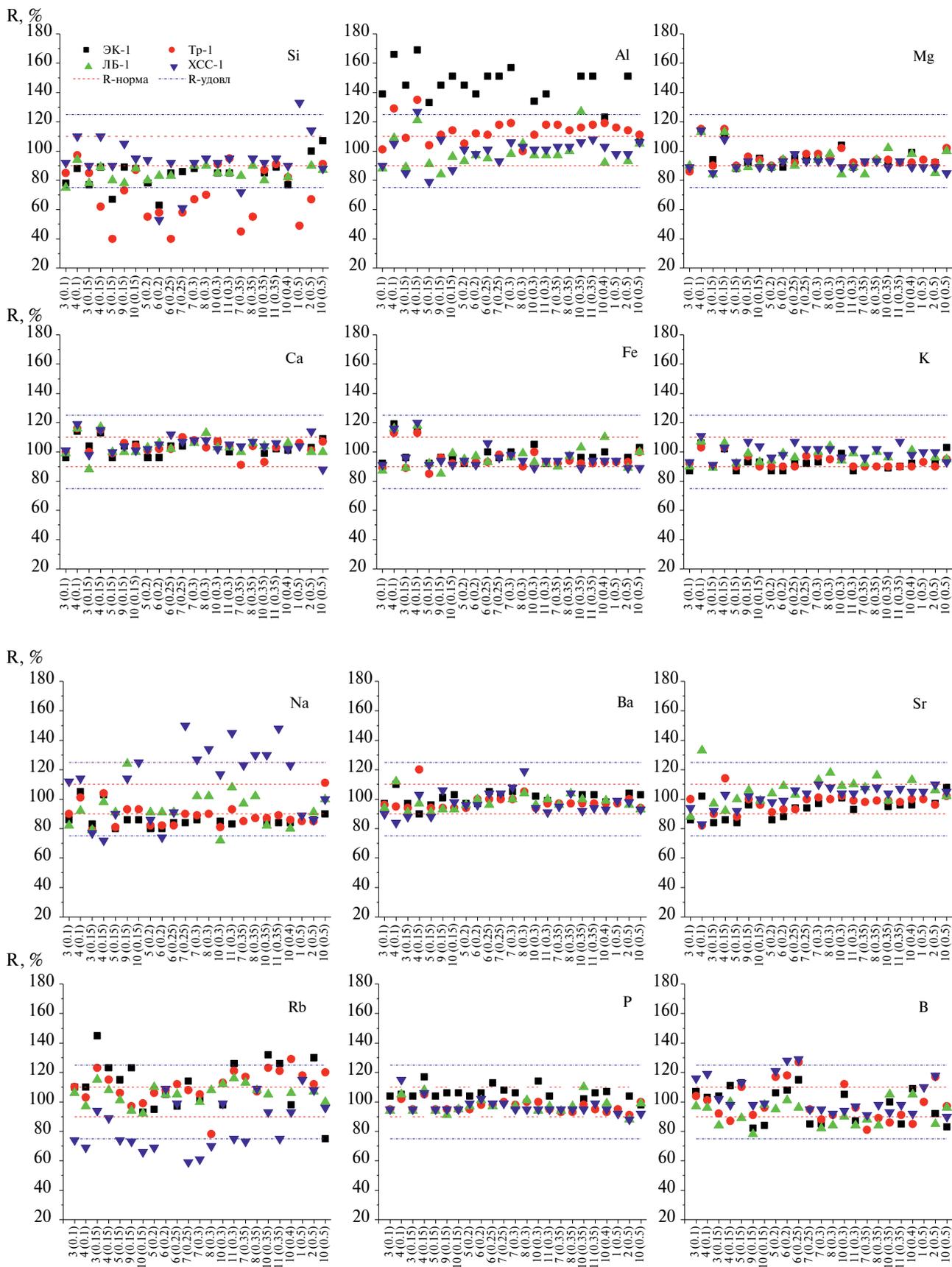


Рис. 1. Температурные диаграммы двух- и трехступенчатого режимов нагрева сосудов в MultiVIEW при разных вариантах добавления комбинации кислот 3N-0.5OH-0.05F к аналитическим навескам сертифицированных стандартных образцов ЭК-1 (а)–(г) и ХСС-1 (д)–(з) массой 0.1 г.



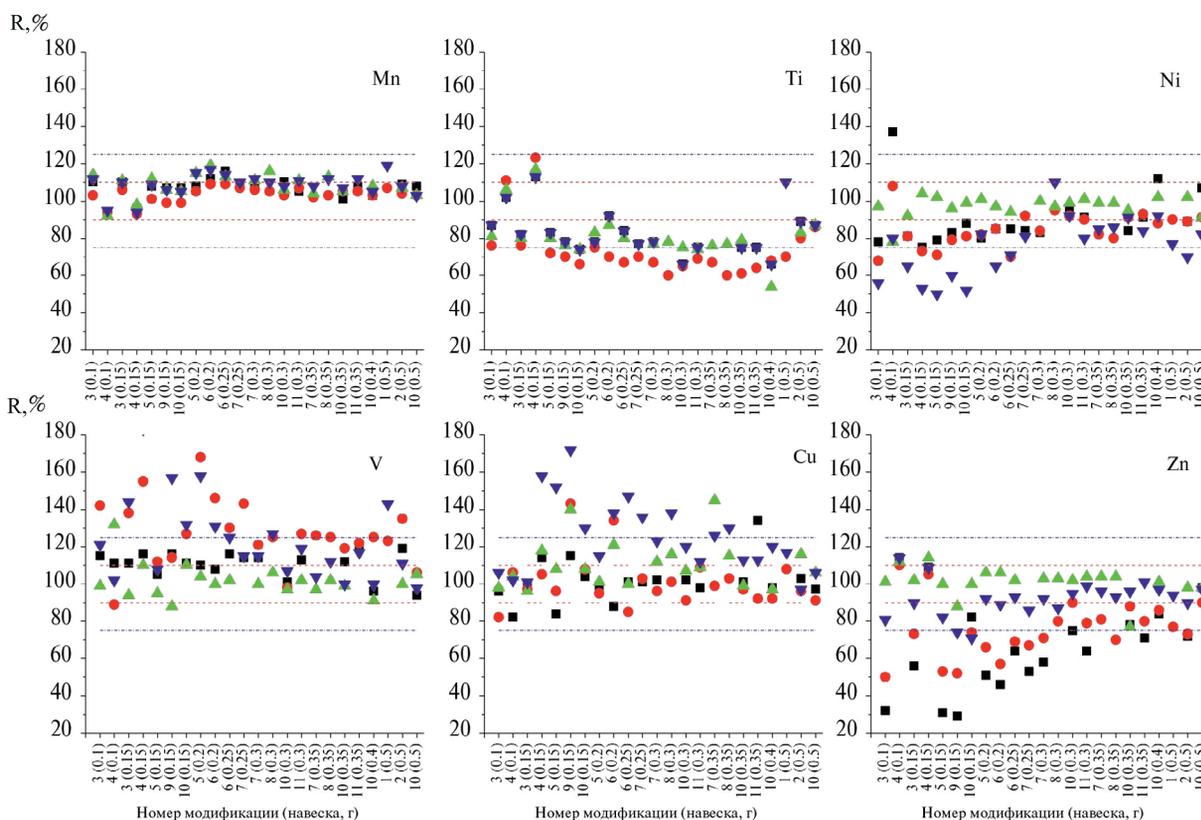


Рис. 2. Оценка степени извлечения аналитов в раствор из порошков сертифицированных стандартных образцов в зависимости от состава и объема реакционной смеси и массы навески.

реакционной смеси. Присутствие в реакционной смеси соляной кислоты увеличивает вероятность полного перевода аналитической навески массой 0.5 г в раствор. Однако получаемые с помощью этих модификаций растворы имеют высокую остаточную кислотность и требуют 7–8-кратного разбавления для приведения их к фоновому содержанию кислоты, сопоставимому с градуировочными растворами. Значительное разбавление растворов негативно сказывается на пределах определения аналитов на уровне ультразвуковых концентраций [1].

Из 16 растворов, полученных с помощью варианта I при одно- и двухступенчатом режиме нагрева сосудов в СМВР, в девяти присутствовал осадок. В 100 растворах, приготовленных согласно варианту II при одно-, двух- и трехступенчатых режимах нагрева СМВР, только в 40% случаев получили растворы без осадков (табл. 7). Увеличение массы аналитических навесок и объема только HNO_3 не обеспечивает получение растворов без осадка (комбинации 4N-1OH-0.05F; 5N-1OH-0.05F и 6N-1OH-0.05F). Наименьшая доля растворов с осадком получена при использовании реакционных смесей, включающих HCl (комбинации 4N-1.5OH-0.05F-0.5Cl;

4N-1.5OH-0.05F-1Cl). Одновременное увеличение объемов HNO_3 и H_2O_2 при большей массе навески незначительно снижает число растворов с осадком, однако остаточная кислотность таких растворов увеличивается от 4.8 до 5.8 М (табл. 7). Чем ниже остаточная кислотность получаемых растворов, тем меньше требуемая кратность разбавления полученного раствора для приведения к фоновому содержанию кислоты в градуировочных растворах, и тем больше аналитов возможно одновременно определить методом АЭС-ИСП.

При добавлении реагентов к навеске в соответствии с вариантом III получили только 7% растворов с осадками при всех режимах нагрева сосудов в СМВР. Исключительно для комбинации реактивов 4N-1.5OH-0.05F-1Cl из разных аналитических навесок в диапазоне масс 0.15–0.5 г все полученные растворы были без осадков. Остаточная кислотность (3.0 М) оказалась наименьшей в растворах, полученных при указанной комбинации реактивов и навеске массой 0.5 г, что при разбавлении незначительно повлияет на пределы определения аналитов. Например, разбавление растворов в четыре раза и более приводит к занижению

Таблица 7. Количество образцов с осадком и остаточная кислотность растворов, полученных при разных модификациях состава реакционной смеси, вариантах добавления реакционной смеси, температурно-временных режимах системы микроволнового разложения и для разных масс аналитических навесок (пустые клетки – растворы в соответствующих условиях не готовили)

Модификация реакционной смеси		Навеска, г	Количество растворов с неполным разложением образца (осадок или аварийное отключение СМВР) при разных вариантах добавления реагентов (I, II, III) и разных режимах нагрева сосудов (1, 2, 3) в СМВР									Остаточная кислотность растворов при разных вариантах добавления реагентов, М		
			вариант I			вариант II			вариант III					
номер	индекс		1	2	3	1	2	3	1	2	3	I	II	III
1	9N-0.15F	0.5	3			4			2			7.1	7.3	8.2
2	9N-0.15F-2Cl	0.5	1			1			0			7.3	7.2	8.0
3	3N-0.5OH-0.05F	0.1		2			1	1		0	0	2.6	3.2	3.2
		0.15		3			2	3		0	0	2.6	3.1	3.2
4	3N-1OH-0.05F	0.1					3			0			3.1	3.2
		0.15								0				3.1
5	4N-1OH-0.05F	0.15					4			0			3.9	4.1
		0.2					4			0			4.0	4.0
6	5N-1OH-0.05F	0.2					1			0			4.8	5.1
		0.25					1			0			4.8	4.9
7	5N-1.5OH-0.05F	0.25					2			1			4.8	4.7
		0.3					4			0			4.8	4.6
		0.35					3			1			4.5	4.0
8	6N-1.5OH-0.05F	0.3					4			1			5.4	5.8
		0.35					4			1			5.4	5.5
9	4N-1.5OH-0.05F-0.5Cl	0.15					1			0			3.8	4.0
10	4N-1.5OH-0.05F-1Cl	0.15					1			0			4.2	4.0
		0.3					1			0			4.1	3.6
		0.35					2			0			4.0	3.5
		0.4					1			0			3.6	3.1
		0.5					1			0			3.5	3.0
11	4N-1.5OH-0.05F-1Cl-2Aq	0.3					4			0			4.1	4.0
		0.35					4			1			4.0	3.9
Всего получено растворов			8	8		8	8	84	8	8	84			

результатов определения цинка в образцах с содержанием ниже 40 мг/кг (табл. 8 и рис. 2).

Таким образом, для навесок массой 0.15–0.5 г добавление реакционной смеси (комбинация реактивов 4N-1.5OH-0.05F-1Cl) в соответствии с вариантом III позволяет получать растворы требуемого качества.

Влияние массы аналитической навески на точность определения аналитов. Все описанные выше

проблемы (отключение отдельных ячеек СМВР или получение растворов с осадком) чаще характерны только для образцов ЭК-1 и ЛБ-1, гранулометрический и элементный состав которых значительно варьирует [33]. Только в этих образцах массовая доля фракции частиц размером >125 мкм составляет 23.09 и 18.38% для ССО ЭК-1 и ЛБ-1 соответственно, что в разы больше, чем для образцов ССО Тр-1 и ХСС-1. Элементный состав образца

Таблица 8. Результаты определения цинка в растворах, полученных в температурно-временном режиме 3 системы микроволнового разложения из разных масс аналитических навесок и при разных модификациях реакционной смеси, добавляемой согласно варианту III (с – найденное содержание)

Номер модификации реакционной смеси (навеска, г)	Коэффициент разбавления растворов для достижения фоновой концентрации кислоты 1 М	ЭК-1		Тр-1		ЛБ-1		ХСС-1	
		c_{Zn} , мг/кг	R, %						
1 (0.5)	8	–	–	18.2	77	–	–	42	94
2 (0.5)	8	14.8	72	17.2	73	92	98	41	90
3 (0.1)	3	6.6	32	11.8	50	95	101	36	81
3 (0.15)	3	11.5	56	17.2	73	96	102	41	90
4 (0.1)	3	23.5	114	26.0	110	105	112	51	114
4 (0.15)	3	22.5	109	24.8	105	107	114	49	109
5 (0.15)	4	6.4	31	12.5	53	94	100	37	82
5 (0.2)	4	10.5	51	15.6	66	100	106	41	92
6 (0.2)	5	9.5	46	13.5	57	100	106	40	89
6 (0.25)	5	13.2	64	16.3	69	96	102	42	93
7 (0.25)	5	10.9	53	15.8	67	–	–	39	86
7 (0.3)	5	11.9	58	16.8	71	97	103	41	92
7 (0.35)	4	–	–	19.1	81	98	104	43	96
8 (0.3)	6	–	–	18.9	80	97	103	39	87
8 (0.35)	6	–	–	16.5	70	98	104	42	93
9 (0.15)	4	6.0	29	12.3	52	83	88	33	74
10 (0.15)	4	16.9	82	17.5	74	94	100	32	71
10 (0.3)	4	15.4	75	21.3	90	96	102	43	95
10 (0.35)	4	15.2	74	20.8	88	73	77	43	96
10 (0.4)	3	15.3	74	20.3	86	94	101	44	97
10 (0.5)	3	20.2	98	21.3	90	92	98	44	97
11 (0.3)	4	13.2	64	18.6	79	98	104	45	99
11 (0.35)	4	14.6	71	18.9	80	–	–	45	101

Примечание: аттестованное содержание цинка в образцах, мг/кг: ЭК-1 – 20.6 ± 1.4 ; Тр-1 – 23.6 ± 1.1 ; ЛБ-1 – 94 ± 6 ; ХСС-1 – 45 ± 3 .

водного растения характеризуется повышенными содержаниями Ca, K, Si, Fe, Mn, Sr и Ti (мас. %): 2.8 ± 0.2 , 3.22 ± 0.16 , 1.1 ± 0.2 , 0.26 ± 0.01 , 0.052 ± 0.003 , 0.0174 ± 0.0009 , 0.0077 ± 0.0014 соответственно. Для элементного состава образца листа березы специфичны высокие содержания Ca, Mn и Ti (мас. %): 1.6 ± 0.09 , 0.093 ± 0.007 , 0.0059 ± 0.0012 соответственно. Несмотря на указанные особенности, а также отличия в составе ССО во всех случаях получили растворы без осадка. Результаты анализа растворов всех ССО свидетельствуют о полном извлечении аналитов из порошков (рис. 2).

Удовлетворительные и хорошие результаты определения Mg, Ca, Fe, K, Mn, Ba, Sr и P достигнуты для растворов, приготовленных из навесок массой 0.15 г и более, минерализованных обработкой реакционными смесями разных модификаций (рис. 2). Однако для АЭС-ИСП-определения В, Rb, Ni, Cu, V, Zn с содержаниями менее 15, 5, 3, 5, 1 и 25 мг/кг соответственно требуется приготовление растворов из аналитических навесок более 0.35 г (рис. 2 и табл. 8).

Хорошие результаты определения кремния (рис. 2) достигнуты только при комбинации кислот

4N-1.5OH-0.05F-1Cl (модификация 10 реакционной смеси) и навесок массой более 0.35 г. Разбавление растворов более чем в четыре раза не позволяет получать удовлетворительные результаты определения кремния для содержания 0.3 мг/кг.

Не доказано, что алюминий является жизненно необходимым для растений элементом, однако информация о его содержании требуется при экологическом мониторинге. Надежные результаты определения алюминия (рис. 2) получили только для навесок массой 0.4 и 0.5 г при комбинации кислот 4N-1.5OH-0.05F-1Cl (модификация 10 реакционной смеси). Однако для ЭК-1 (водоросль) малые аналитические навески и/или разбавление растворов более чем в пять раз приводит к завышению результатов. Качество результатов определения натрия зависит от массы аналитической навески и/или коэффициента разбавления растворов (рис. 2): разбавление растворов с низким содержанием (менее 0.01 мг/кг) натрия более чем в три раза приводит к завышенным результатам. Надежность определения титана (рис. 2) также связана со степенью разбавления полученных растворов, максимально допустимое разбавление — в три раза. Точность определения также зависит от используемой реакционной смеси и массы аналитической навески. Если HCl входит в смесь и масса навески составляет 0.5 г, то хороший результат анализа любого вида растения можно гарантировать.

Для всех исследованных элементов (рис. 2) использование комбинации кислот 4N-1.5OH-0.05F-1Cl (модификация 10 реакционной смеси) при минерализации 0.5 г любых видов растений расширило круг элементов, определяемых методом АЭС-ИСП, в сравнении с данными [7, 15–18, 20, 21, 23, 25].

В работе [25] показано, что реакционная смесь, в которой воду использовали как дополнительный реагент, интенсифицирует химическую пробоподготовку в СМВР Ethos Plus. Однако результаты определения аналитов с применением модификации 11 состава реакционной смеси не подтверждают этого для СМВР MultiVIEW.

* * *

Для разработки надежной процедуры химической пробоподготовки разнообразных растений с помощью MultiVIEW СМВР туннельного типа проведено более 216 экспериментов с варьированием масс аналитических навесок четырех сертифицированных стандартных образцов разнородных растений (ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1, ХСС-1), модификации состава и объемов реагентов, а также способов их

добавления к навескам ССО при изменении температурно-временных режимов работы системы микроволнового разложения.

Показано, что при отдельно-последовательном добавлении реакционной смеси, состоящей из HNO₃ (4 мл), H₂O₂ (1.5 мл), HCl (1мл) и HF (0.05 мл), к навеске образца растений массой 0.5 г и использовании трехступенчатого режима нагрева сосудов, когда скорость нагрева на первой ступени составляет 2.76 °C/мин и время выдержки растворов увеличено до 15 мин, получают растворы без осадков с низкой остаточной кислотностью. Благодаря необходимости их разбавления в минимальной степени возможно надежное ($R, \% = 100 \pm 10$) одновременное определение содержаний большинства эссенциальных элементов (Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mg, Mn, P, Ba, Sr, B, Rb, Ti, Ni, Cu, V и Zn) методом АЭС-ИСП.

Таким образом, предложенная процедура химической пробоподготовки оказалась универсальной для минерализации образцов растений разных видов и состава, расширила круг одновременно определяемых элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой при использовании внешней градуировки по стандартным растворам, что позволит более полно изучать элементный состав растительного мира Земли.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН в рамках государственного задания по теме НИР № 0284-2021-0005 “Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов — инструмент обеспечения единства химических измерений // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 2. С. 99. <https://doi.org/10.31857/s0044450221020146> (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 2. P. 137. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>)
2. НСАМ № 512-МС Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2011. 50 с.
3. Васильева И.Е. Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и

- контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 298.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.011>
4. *Baffi C., Bettinelli M., Beone G.M., Spezia S.* Comparison of different analytical procedures in the determination of trace elements in lichens // *Chemosphere*. 2002. V. 48. № 3. P. 299.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00094-2)
 5. *Sucharová J., Suchara I.* Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 576. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.004>
 6. *Enamorado-Báez S.M., Abril J.M., Gómez-Guzmán J.M.* Determination of 25 trace element concentrations in biological reference materials by ICP-MS following different microwave-assisted acid digestion methods based on scaling masses of digested samples // *ISRN Anal. Chem.* V. 2013. Article 851713.
<https://doi.org/10.1155/2013/851713>
 7. *Nóbrega J.A., Pirola C., Fialho L.L., Rota G., De Campos Jordão CEKMA, Pollo F.* Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? // *Talanta*. 2012. V. 98. № 8. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.079>
 8. *Кубракова И.В., Торопченова Е.С.* Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68, № 6. С. 524.
<https://doi.org/10.7868/S0044450213060091>
(Kubrakova I.V., Toropchenova E.S. Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies // *J. Anal. Chem.* 2013. V. 68. № 6. P. 467.
<https://doi.org/10.1134/S1061934813060099>)
 9. *Rocha D.L., Batista A.D., Rocha F.R.P., Donati G.L., Nóbrega J.A.* Greening sample preparation in inorganic analysis // *Trends Anal. Chem.* 2013. V. 45. № 4. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.015>
 10. *Deaker M., Maher W.* Determination of arsenic in arsenic compounds and marine biological tissues using low volume microwave digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1193.
<https://doi.org/10.1039/a903790j>
 11. *Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Byambasuren T., Khuukhenkhuu B.* Elemental profiles of wild *Thymus L.* plants growing in different soil and climate conditions // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. № 8. Article 3904.
<https://doi.org/10.3390/AP12083904>
 12. *Momen A.A., Zachariadis G.A., Anthemidis A.N., Stratis J.A.* Optimization and comparison of two digestion methods for multi-element analysis of certified reference plant materials by ICP-AES. Application of Plackett-Burman and central composite designs // *Microchim. Acta*. 2008. V. 160. P. 397.
<https://doi.org/10.1007/s00604-007-0776-1>
 13. *Hoenig M.* Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps // *Talanta*. 2001. V. 54. № 6. P. 1021.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00329-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00329-0)
 14. *Todolí J.L., Mermet J.M.* Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction // *Spectrochim. Acta B*. 1999. V. 54. № 6. P. 895.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00041-5)
 15. *Ohlsson K.E.A.* Uncertainty budget for multi-elemental analysis of plant nutrients in conifer foliar material using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) // *Accreditation. Qual. Assur.* 2012. V. 17. № 3. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s00769-011-0859-x>
 16. *Николаева И.В., Кравченко А.А., Палесский С.В., Нечепуренко С.Ф., Семенова Д.В.* Элементный анализ растительных стандартных образцов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 6. С. 11.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-11-24>
 17. *Huang L., Bell R.W., Dell B., Woodward J.* Rapid nitric acid digestion of plant material with an open-vessel microwave system // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2004. V. 35. № 3-4. P. 427.
<https://doi.org/10.1081/CSS-120029723>
 18. *Zengin M., Ozcan M.M., Cetin U., Gezgin S.* Mineral contents of some aromatic plants, their growth soils and infusions // *J. Sci. Food Agric.* 2008. V.88. № 4. P. 581.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.3120>
 19. *Thodhal Yoganandham S., Raguraman V., Muniswamy G.K., Sathyamoorthy G., Rajan Renuka R., Chidambaram J., Rajendran T., Chandrasekaran K., Santha Ravindranath R.R.* Mineral and trace metal concentrations in seaweeds by microwave-assisted digestion method followed by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry // *Biol. Trace Elem. Res.* 2019. V. 187. № 2. P. 579.
<https://doi.org/10.1007/s12011-018-1397-8>
 20. *Barin J.S., Pereira J.S.F., Mello P.A., Knorr C.L., Moraes D.P., Mesko M.F., Nóbrega J.A., Korn M.G.A., Flores E.M.M.* Focused microwave-induced combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP OES and ICP-MS // *Talanta*. 2012. V. 94. № 5. P. 308.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.048>
 21. *Hansen T. H., Laursen K. H., Persson D. P., Pedas P., Husted S., Schjoerring J. K.* Micro-scaled high-throughput digestion of plant tissue samples for multi-elemental analysis // *Plant Methods*. 2009. V. 5. № 12. P. 1. <https://doi.org/10.1186/1746-4811-5-12>
 22. *Bocca B., Conti M.E., Pino A., Mattei D., Forte G., Alimonti A.* Simple, fast, and low-contamination microwave-assisted digestion procedures for the determination of chemical elements in biological and environmental matrices by sector field ICP-MS // *Int.*

- J. Environ. Anal. Chem. 2007. V. 87. № 15. P. 1111.
<https://doi.org/10.1080/03067310701485416>
23. Araújo G.C.L., Gonzalez M.H., Ferreira A.G., Nogueira A.R.A., Nóbrega J.A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials // Spectrochim. Acta B. 2002. V. 57. № 12. P. 2121.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00164-7)
24. Bressy F.C., Brito G.B., Barbosa I.S., Teixeira L.S.G., Korn M.G.A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion // Microchem. J. 2013. V. 109. № 7. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.010>
25. Alnaimat A.S., Barciela-Alonso M.C., Herbelo P., Domínguez-González R., Bermejo-Barrera P. In vitro assessment of major and trace element bioaccessibility in tea samples // Talanta. 2021. V. 225. № 4. Article 122083.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122083>
26. Feng X., Wu S., Wharmby A., Wittmeier A. Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. № 6. P. 939.
<https://doi.org/10.1039/a804683b>
27. Konieczynski P., Wesolowski M., Radecka I., Rafalski P. Bioavailable inorganic forms of essential elements in medicinal plants from Northern Poland // Chem. Speciat. Bioavailab. 2011. V. 23. № 2. P. 61.
<https://doi.org/10.3184/095422911X13026925862779>
28. US-EPA, Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, DC USA: United States Environmental Protection Agency, 1996.
29. Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W. Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2002. V. 57. № 8. P. 1277.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00068-X)
30. Väisänen A., Laatikainen P., Ilander A., Renvall S. Determination of mineral and trace element concentrations in pine needles by ICP-OES: evaluation of different sample pre-treatment methods // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2008. V. 88. № 14. P. 1005.
<https://doi.org/10.1080/03067310802308483>
31. Domínguez-González R., Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera P. Application of ultrasound-assisted acid leaching procedures for major and trace elements determination in edible seaweed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Talanta. 2005. V. 66. № 4. P. 937.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.051>
32. Helaluddin A., Khalid R.S., Alaama M., Abbas S.A. Main analytical techniques used for elemental analysis in various matrices // Trop. J. Pharm. Res. 2016. V. 15. P. 427.
<https://doi.org/10.4314/tjpr.v15i2.29>
33. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau U. Features of the "Plants" cluster in the collection of reference materials of Vinogradov institute of geochemistry SB RAS / Reference Materials in Measurement and Technology. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2022. P. 161.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_13

CHEMICAL SAMPLE PREPARATION OF PLANT MATERIALS IN TUNNEL-TYPE MICROWAVE DIGESTION SYSTEMS FOR ELEMENTAL ANALYSIS

E. V. Shabanova^{a,*}, A. A. Zak^a, I. E. Vasil'eva^a

^a Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033 Irkutsk, Russia

*e-mail: shev@igc.irk.ru

Abstract. Analyzing plant materials is essential for environmental monitoring, analytical control of food products, and medicinal raw materials. A review of global practices has shown that there are still no standard proceedings for chemical sample preparation suitable for all plant types without restrictions on the range of elements determined. Creating a standardized scheme for plants is feasible, as the macro composition of any plants consists of at least 90% organic compounds (cellulose, protein, lipids, etc.), whose mineralization results in the formation of water and a gaseous phase. In this study, certified plant samples were mineralized in a tunnel-type microwave digestion system MultiVIEW (SPC SCIENCE, Canada) with variations in analytical sample sizes, composition and volume of reagents, options for adding the reaction mixture, and vessel heating modes for simultaneous determination of a wide range of elements using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The completeness of dissolution (the degree of correspondence between found and certified contents) was used as one of the criteria for the optimality of sample preparation conditions. It was shown that with a three-stage heating regime of the vessels (heating rate at the first stage 2.76 °C/min) with a sample weight of 0.5 g and separate sequential addition of the reaction mixture (4 ml HNO₃, 1.5 ml H₂O₂, 1 ml HCl, and 0.05 ml HF), it is possible to reliably determine typical plant contents of Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ba, Sr, Rb, P, B, Mn, Ti, Ni, V, Cu, Zn.

Keywords: *plant materials, tunnel-type microwave digestion system, elemental analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.*