

УДК 543.423

DOI: 10.17223/24135542/14/2

**Д.Е. Бабенков, И.С. Кукова, А.В. Обухова,
В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, Е.С. Рабцевич**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Атомно-эмиссионный спектральный анализ объектов растительного и животного происхождения

Проведена оценка учета матричных влияний при анализе объектов растительного и животного происхождения методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Для подготовки проб к анализу указанным методом предпочтительно использовать «сухую» минерализацию. Метод «сухой» минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания анализируемой пробы в муфельной печи при контролируемом температурном режиме. С помощью метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии и метода ИК-спектроскопии по элементному и молекулярному составу зольных остатков исследована и вскрыта природа рассматриваемых в работе объектов. Установлено, что зольные остатки флоры и фауны в основном состоят из карбонатов и сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов. Чаще всего в состав зольных остатков тканей животных входят минеральные соли кальция, а в состав зол растений – калия. Иногда в небольшом количестве присутствуют фосфаты. По минеральному составу золы можно идентифицировать исследуемые объекты; состав волос можно использовать для оценки экологической обстановки регионов проживания, а небольшие добавки золы волос человека и шерсти животных могут быть эффективно использованы в материаловедении. Установление элементного состава лекарственных растений и органов подопытных животных является важной составной частью процесса создания лекарственных препаратов. Определение микропримесей осуществляется, как правило, при разбавлении зольного остатка не более чем в 10–20 раз, содержание матрицы в пробе остается достаточно высоким (достигает 2–4 мас. % по катиону), что существенно влияет на метрологические характеристики количественного определения микропримесей в исследуемых объектах. Устранение матричных влияний предлагается осуществлять путем добавления к стандартным образцам на графитовой основе водно-спиртовых растворов соответствующих солей, преобладающих в зольных остатках. При этом содержание добавляемой соли должно строго соответствовать ее содержанию в золе. Для этого предварительно, перед анализами, необходимо проводить скрининг на макроэлементы. Предлагаемые подходы реализованы на стадии создания и аттестации методик анализа на содержание элементов в исследуемых объектах.

Ключевые слова: матричные влияния, зольный остаток, объекты растительного и животного происхождения, спектральный анализ, элементный и молекулярный состав.

Введение

Определение элементного состава исследуемых объектов в настоящее время очень актуально. Так, по анализу биосубстратов человека (например, волос) можно установить нарушение элементного баланса, что дает дополнительную информацию для правильной диагностики заболеваний [1, 2]. Также элементный состав волос можно использовать для оценки экологической обстановки регионов проживания. Небольшие добавки золы волос человека и шерсти животных могут быть эффективно использованы в материаловедении. Установление элементного состава лекарственных растений и органов подопытных животных является важной составной частью процесса создания лекарственных препаратов. Зола древесины, по предварительным данным, является важной добавкой, улучшающей эксплуатационные свойства строительных материалов.

Пробоподготовка объектов растительного и животного происхождения при спектральном анализе заключается в деструкции органической основы пробы методами «сухой» (термической) либо «мокрой» (кислотной) минерализации [3, 4]. При недостаточной чувствительности проводят концентрирование микроэлементов с последующим определением спектральным методом. Метод «сухой» минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания анализируемой пробы в муфельной печи при контролируемом температурном режиме. Метод «мокрой» минерализации основан на полном разложении органических веществ пробы при нагревании в смеси концентрированных кислот. Способ пробоподготовки объектов растительного и животного происхождения выбирают в соответствии с аппаратным оснащением аналитической лаборатории.

При проведении спектрального анализа методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) целесообразно использовать способ «сухой» минерализации, позволяющий объединить в едином цикле удаление органической составляющей проб с получением аналитического концентрата, удобного для данного метода [5–9]. Оценка матричного влияния важна при определении микропримесей, играющих существенную роль в определяемых объектах. А поскольку определение микропримесей осуществляется, как правило, при разбавлении зольного остатка не более чем в 10–20 раз, то содержание матрицы в пробе остается достаточно высоким (достигает 2–4 мас. % по катиону), что существенно влияет на метрологические характеристики количественного определения микропримесей. В этом случае необходимо принимать правильные решения по устранению или учету матричных влияний при проведении анализа. Решению этих проблем главным образом и посвящена данная работа.

Методика эксперимента

Взвешенные порции пробы (1,0000–5,0000 г) исследуемых объектов подвергали обжигу в муфельной печи при постепенном увеличении темпе-

ратуры до 500°C и выдерживали при данной температуре в течение 2–3 ч до постоянной массы. После взвешивания зольные остатки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем разбавляли графитовым порошком высокой чистоты в 100 раз. Такое разбавление выбрано для создания соответствующей концентрации матричных элементов в пробе для определения их с помощью стандартных образцов на графитовой основе.

Количественное определение проводили методом градуировочных характеристик, построенных с помощью Государственных стандартных образцов состава графитового порошка СОГ-37 [10]. «Сухая» минерализация позволяет удалить органическую основу образцов без дополнительного использования реактивов и получить концентрат в виде зольного остатка. Навеску 0,015 г разбавленного зольного остатка помещали в кратер графитового электрода (анод), глубина кратера 4 мм, диаметр 3 мм, толщина стенок 1 мм. Противозлектродом служил графитовый электрод, заточенный на конус (катод). Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами 0,003 м; время экспозиции 20 с. Элементный анализ проводили методом ДАЭС с МАЭС с использованием спектрального комплекса «Гранд» и источника возбуждения спектров генератора «Везувий-3» (НПО «Оптоэлектроника», Россия) [11–17]. Для установления молекулярного состава матрицы использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры, полученные с использованием Фурье спектрометра Nicolet 6700, позволили оценить анионный состав зольного остатка исследуемых объектов. Интерпретация ИК-спектров была проведена с использованием литературных данных [18].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено содержание макроэлементов в зольных остатках волос человека. Видно, что зольный остаток довольно однороден, и по его характерному составу можно с уверенностью идентифицировать волосы человека как объекта живой природы. Макрокомпонентами золы волос человека являются следующие (в порядке убывания их содержания в зольном остатке): $\text{Ca} > \text{P} \approx \text{Zn} > \text{K} > \text{Mg}$. Поскольку содержание кальция существенно превышает содержание других компонентов, то с уверенностью можно предположить, что именно этот элемент оказывает основное матричное влияние на определение микропримесей. Также важно было установить, в какой молекулярной форме присутствует кальций в составе зольного остатка. Из рис. 2 (кривая 2) следует, что основная валентная полоса пропускания принадлежит сульфат-ионам. Таким образом, основное влияние на определение микропримесей может оказывать сульфат кальция.

Рисунок 3 свидетельствует, что состав зольного остатка шерсти животных существенно зависит от их вида, поэтому зола может быть использована для идентификации различных видов животных. Например, после статистической обработки массива данных можно составить

сводные таблицы для определения видов редких животных по зольному остатку их шерсти в районах обитания.

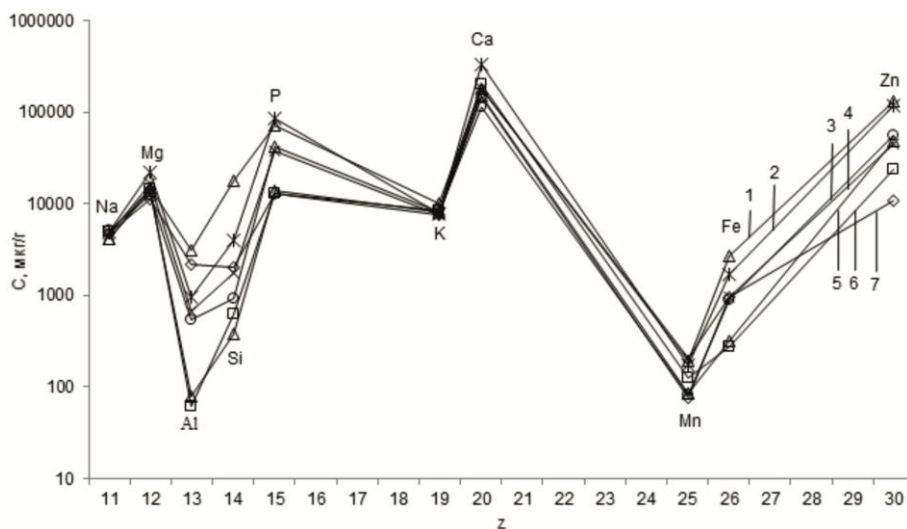


Рис. 1. Содержание макроэлементов в зольных остатках волос человека:
1–7 – выборка пациентов

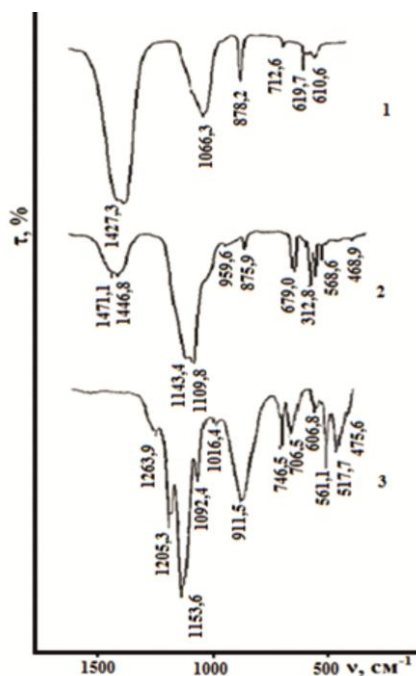


Рис 2. ИК-спектры пропускания зольных остатков исследуемых объектов:
1 – растения, древесина; 2 – волосы, шерсть; 3 – органы подопытных животных

К примеру, известно, что по результатам идентификации шерсти, взятой с места стоянки «снежного человека» – йети, было установлено, что она принадлежит разновидности гималайских медведей. Что касается спектрального анализа шерсти животных, то матричные элементы в порядке убывания их содержания можно представить следующим рядом: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg}, \text{Si}$. Поскольку содержание кальция, как и в зольном остатке волос человека, преобладает, его следует рассматривать как основной элемент, оказывающий матричное влияние при определении микропримесей. Анионный состав (см. рис. 2, кривая 2), аналогично зольному остатку волос человека, представлен главным образом сульфат-ионами.

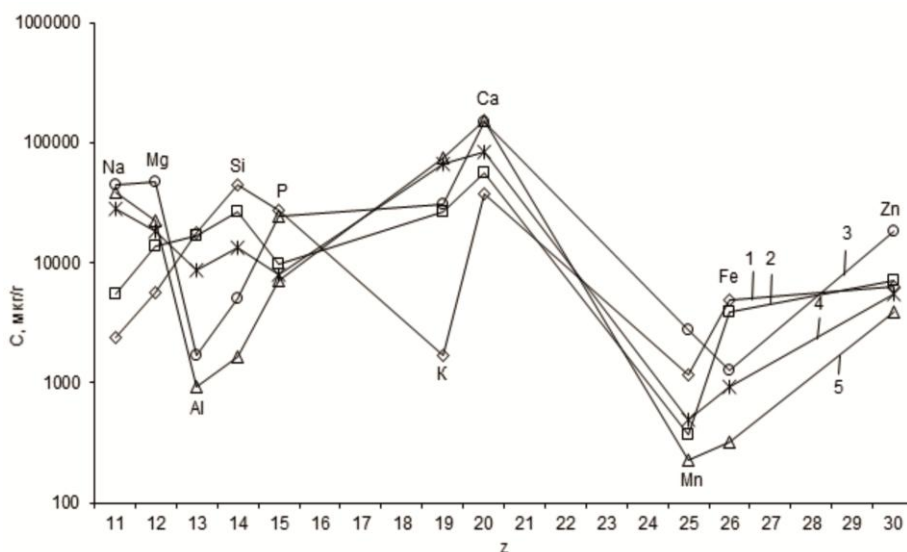


Рис 3. Содержание макроэлементов в зольных остатках шерсти животных:

1 – медведь; 2 – лось; 3 – бык; 4 – лошадь; 5 – корова

По зольному остатку древесины (рис. 4) можно дифференцировать хвойные деревья от лиственных, а по содержанию элементов в годовых кольцах деревьев – проводить оценку экологической обстановки регионов, оценивать возраст и качество древесины. Зола деревьев можно использовать в качестве добавки для улучшения свойств строительных материалов и качества горюче-смазочных жидкостей. На спектральное определение микропримесей наибольшее влияние может оказывать кальций. В некоторых случаях в большом количестве присутствует кремний, но его влияние на результаты спектрального анализа не установлено. Из рис. 2 (кривая 1) следует, что анионный состав зольного остатка древесины представлен главным образом карбонатами. Следовательно, основное матричное влияние следует ожидать от карбоната кальция.

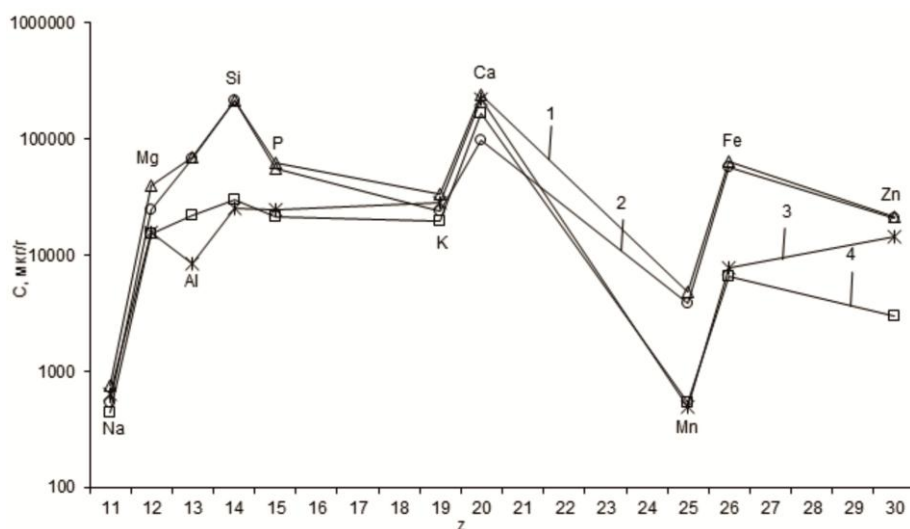


Рис 4. Содержание макроэлементов в зольных остатках древесины:
1 – сосна; 2 – кедр; 3 – береза; 4 – ель

Основное матричное влияние на количественное определение микропримесей в растениях методом ДАЭС-МАЭС (рис. 5) следует ожидать от карбонатов калия (см. рис. 2, кривая 1). Зольный остаток органов подопытных животных в качестве макрокомпонента содержит калий (рис. 6), который находится в зольном остатке главным образом в виде сульфата (см. рис. 2, кривая 3).

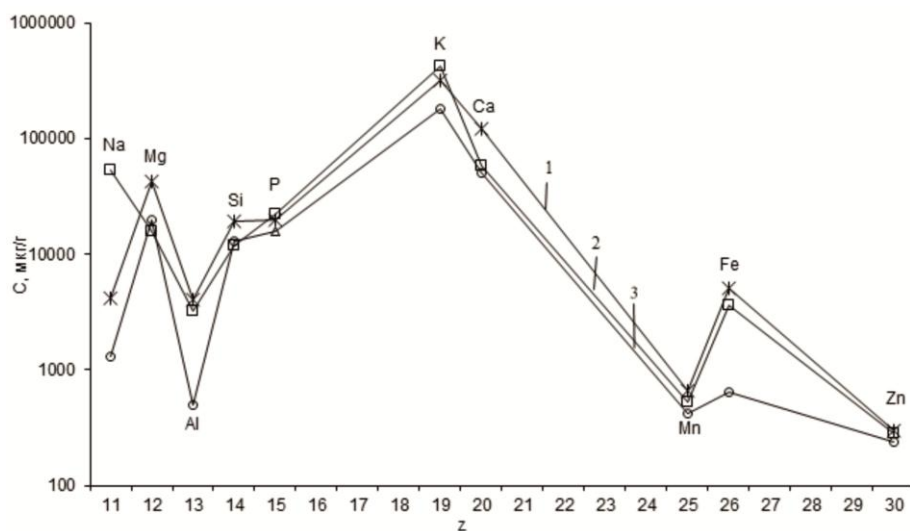


Рис. 5. Содержание макроэлементов в зольных остатках растений:
1 – мелисса; 2 – ромашка; 3 – лабазник

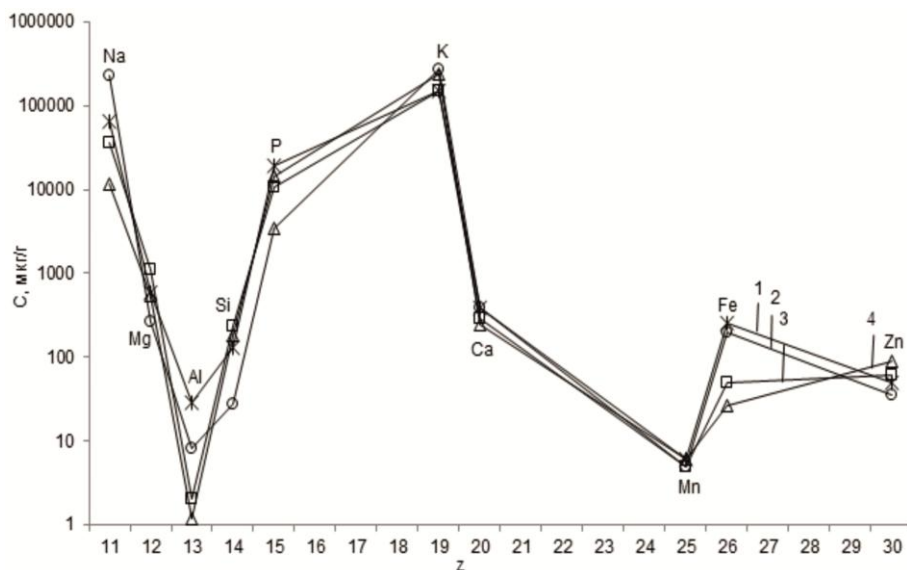


Рис 6. Содержание макроэлементов в золевых остатках органов крыс:
1 – мозг; 2 – кровь; 3 – сердце; 4 – почки

При рассмотрении ИК-спектров растений и древесины (см. рис. 6, кривая 1) можно заключить, что их спектры в основном имеют две основные полосы пропускания. Основная полоса пропускания лежит в области 1450–1410 см^{-1} и принадлежит карбонат-ионам CO_3^{2-} (ν_1 – валентные колебания). Полоса в области 1100–1000 см^{-1} принадлежит фосфат ионам PO_4^{3-} (ν_2 – деформационные колебания). Спектры волос и шерсти (см. рис. 2, кривая 2) представлены основной полосой пропускания, лежащей в интервале 1250–1000 см^{-1} ($\nu_3(\text{F}_2)$ – валентные антисимметричные колебания), принадлежащей сульфат-ионам SO_4^{2-} . Также имеются примеси карбонатов. ИК-спектры органов подопытных животных (крыс) (см. рис. 2, кривая 3) имеют более сложный состав. Основная полоса пропускания принадлежит сульфат-ионам SO_4^{2-} , полоса пропускания, лежащая в интервале 800–1000 см^{-1} принадлежит ковалентно связанной карбонатной группе, которая может появляться вследствие частичного разрушения органической составляющей анализируемого объекта. В области 700–750 см^{-1} расположены пики, принадлежащие также карбонат-ионам CO_3^{2-} . Пики, лежащие в области 500–560 см^{-1} , скорее всего, принадлежат SiO_4^{4-} -ионам. Таким образом, можно заключить, что анионный состав исследуемых объектов в основном представлен SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

Установленный элементный и молекулярный состав золевых остатков объектов растительного и животного происхождения позволяет рассмотреть возможности устранения матричных влияний при определении микропримесей методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для проведения спектрального анализа с описанной выше пробоподготовкой можно рассмотреть следующие способы устранения матричных влияний:

- 1) увеличение значений погрешности с учетом матричных влияний;
- 2) использование буферных смесей;
- 3) введение поправочных коэффициентов;
- 4) введение в стандарты фиксированного количества преобладающих матричных компонентов.

Первый способ нежелателен, так как снижает достоверность получаемых результатов.

Второй способ приводит к изменению аттестованных значений стандартов, что трудно будет учесть при проведении спектрального анализа с использованием метода градуировочного графика.

Третий способ является трудоемким и требует набора большого количества статистического материала.

Для учета матричных влияний в настоящей работе выбран четвертый способ, который может быть реализован путем приготовления специальных корректирующих растворов для приведения в соответствие содержания основных компонентов в стандартных образцах содержанию этих компонентов в пробах. Зная элементный и молекулярный состав зольных остатков исследуемых объектов, были приготовлены водно-спиртовые растворы (1 : 1), соответствующие содержанию основных соединений, входящих в состав зольных остатков. Расчеты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Состав, приготовление и введение корректирующих растворов
в электроды с СО при анализе различных объектов**

№ п/п	Объект исследования	Макро-элемент (М) ЗО	$\omega(M)$ в ЗО, разбавленном ГП, мас. %	Химическая форма М	Состав КР	$c(X)$ вещества в КР, моль/дм ³	Объем КР, вводимого в СО, см ³
1	Ткани подопытных животных	К	2,5	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	0,24	0,02
2	Растения (надземные части)	К	3,0	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	0,29	0,02
3	Волосы	Са	2,5	CaSO ₄	CaCl ₂ Na ₂ SO ₄	0,47 0,47	0,02 0,02
4	Шерсть животных	Са	1,0	CaSO ₄	CaCl ₂ Na ₂ SO ₄	0,19 0,19	0,02 0,02
5	Древесина	Са	2,0	CaCO ₃	CaCl ₂ Na ₂ CO ₃	0,37 0,37	0,02 0,02

Примечание. ЗО – зольный остаток, М – макроэлемент, СО – стандартный образец; КР – корректирующий раствор; ГП – графитовый порошок.

Рассчитанное содержание компонентов вводили непосредственно в кратер графитового электрода микродозатором, объем капли составлял

0,01 см³. Таким образом, при анализе тканей подопытных животных в стандарты рекомендуется вводить 2 капли водно-спиртовых растворов K₂SO₄, а при анализе растений – K₂CO₃. Более сложная комбинация для учета матричных влияний предполагается при анализе зольных остатков шерсти животных, волос человека и золы древесины. Для приведения в соответствие состава стандартных образцов анализируемым пробам по содержанию макрокомпонентов использовали одновременно два корректирующих раствора, которые непосредственно в электроде в результате химической реакции превращались в малорастворимые сульфат и карбонат кальция. Поскольку еще одним продуктом реакции взаимодействия компонентов двух корректирующих растворов является NaCl, то его введение становится обязательным в пробы золы шерсти животных, волос человека и древесины в количестве, соответствующем его содержанию в стандартных образцах. Все расчеты по введению корректирующих растворов в электроды со стандартными образцами и пробами приведены в табл. 1, 2.

Таблица 2

Состав, приготовление и введение корректирующих растворов в электроды с пробой при анализе волос человека, шерсти животных (бык) и древесины

№ п/п	Объект исследования	Вещество КР	ω(Na) в ЗО, разбавленном ГП, мас. %	ω(Na) в СО после введения в них КР, мас. %	ω(Na), вводимого в пробы, мас. %	c(NaCl) в КР, моль/дм ³	Объем КР, вводимого в пробы, см ³
1	Волосы	NaCl	0,08	2,88	2,8	0,91	0,02
2	Шерсть животных (лось)	NaCl	0,06	1,16	1,1	0,36	0,02
3	Древесина	NaCl	0,004	2,27	2,3	0,75	0,02

Примечание. ЗО – зольный остаток, М – макроэлемент, СО – стандартный образец; КР – корректирующий раствор; ГП – графитовый порошок.

Таблица 3

Содержание микроэлементов в стандартном образце листа березы ЛБ-1, определенное с использованием и без введения корректирующей добавки K₂CO₃ в стандартные образцы (P = 0,95, n = 10, t_{табл.} = 2,28)

Элемент	Аттестованное значение, мкг/г	Найдено сухого стандартного образца ЛБ-1, мкг/г			
		Без добавки K ₂ CO ₃	t _{эксп}	С добавкой K ₂ CO ₃	t _{эксп}
B	50	28 ± 4	12,6	57 ± 8	2,0
Be	0,05	0,027 ± 0,005	10,5	0,044 ± 0,007	1,95
Cd	0,16	0,24 ± 0,03	6,09	0,15 ± 0,02	1,14
Co	0,79	0,65 ± 0,09	3,55	0,72 ± 0,09	1,77
Cr	4,3	3,6 ± 0,3	5,32	4,5 ± 0,5	0,91
Cu	7,3	9,9 ± 1,3	4,57	7,8 ± 0,8	1,44
Mo	0,16	0,12 ± 0,02	4,57	0,16 ± 0,02	0,14
Ni	5,8	4,7 ± 0,4	6,27	6,3 ± 0,6	1,90
Pb	3,7	3,2 ± 0,4	2,85	3,3 ± 0,4	2,28
Ti	59	46 ± 4	7,42	66 ± 8	1,99
V	2,1	1,6 ± 0,4	2,85	2,5 ± 0,6	1,52
W	0,3	0,25 ± 0,07	1,63	0,34 ± 0,05	1,83
Zr	5,5	4,1 ± 0,5	6,40	5,1 ± 0,5	1,82

Эффективность выбранного способа учета матричных влияний при спектральном анализе сложных по составу объектов доказана путем анализа стандартных образцов растений и тканей живых организмов по *t*-критерию Стьюдента. В табл. 3 приведены результаты оценки правильности спектрального определения регламентированных элементов в стандартном образце листа березы ЛБ-1 [19]. Видно, что предлагаемый способ устранения матричного влияния путем введения в СО корректирующих растворов, содержащих соединения, преобладающие в зольных остатках анализируемых проб, достаточно эффективен и может быть использован при проведении анализов исследуемых объектов методом ДАЭС с МАЭС при определении примесей и микропримесей.

Выводы

Данные исследования положены в основу создания методик выполнения измерений методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Методики предназначены для определения основных и примесных элементов при проведении скрининга на 30 элементов. Адекватность предлагаемых подходов проверена при проведении оперативного контроля по алгоритму правильности и внутрилабораторной прецизионности, а также по статистическому контролю с применением карт Шухарта в аккредитованной лаборатории мониторинга окружающей среды (аттестат аккредитации RA.RU.21BO08 от 16.11.2017), входящей в состав Томского регионального центра коллективного пользования НИ ТГУ.

Литература

1. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М. : Мир, 2004. 272 с.
2. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М. : Мир, 2004. 216 с.
3. МУК 4.1.1482–03. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : метод. указания. М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 56 с.
4. МУ ФР.1.31.2013.13831. Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016.
5. Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замощина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2016. № 2. С. 35–44.
6. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е., Петрова Е.В. Разработка спектральных методик анализа биологических объектов животного происхождения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 37–45.
7. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Петрова Е.В. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 9. С. 50–59.

8. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Горст Д.А., Петрова Е.В., Бабенков Д.Е. Создание методики определения элементного состава клещей для оценки их восприимчивости к возбудителям клещевых инфекций // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 11. С. 23–31.
9. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В., Шилова И.В., Шелег Е.С., Бабенков Д.Е. Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, ч. II. С. 60–66.
10. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ–УПИ. Екатеринбург, 2003. 12 с.
11. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, ч. II. С. 73–77.
12. Бабенков Д.Е., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Повесьма Ю.А., Салосина Ю.Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. № 85, № 1, ч. II. С. 77–81.
13. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.
14. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.
15. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Омельченко М.В., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В. Оценка достоверности проведения химического анализа волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 25–36.
16. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Атомно-эмиссионный анализ биологических объектов с целью проведения экомониторинга районов Томской области и горного Алтая // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 1. С. 73–77.
17. Отмахов В.И. Методика оценки экологической безопасности водного бассейна по загрязнению донных отложений // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 6. С. 39–41.
18. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.
19. ГСО 8923–2007. Стандартный образец состава листа березы (ЛБ-1) / Ин-т геохимии им. А.П. Вернадского СО РАН. Иркутск, 2007.

Информация об авторах:

Бабенков Денис Евгеньевич, ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: denis_babenkov@list.ru

Кускова Ирина Сергеевна, кандидат химических наук, инженер-исследователь лаборатории мониторинга окружающей среды Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Обухова Анастасия Валерьевна, магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Отмахов Владимир Ильич, доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Петрова Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

Рабцевич Евгения Сергеевна, инженер-исследователь Центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 14, 26–39. DOI: 10.17223/24135542/14/2

**D.E. Babenkov, I.S. Kuskova, A.V. Obukhova,
V.I. Otmakhov, E.V. Petrova, E.S. Rabtsevich**

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Atomic emission spectral analysis of plant and animal objects

This article evaluates the accounting of matrix effects in the analysis of plant and animal origin objects by the method of arc atomic emission spectroscopy with a multichannel analyzer of emission spectra. For the preparation of samples for analysis by this method, it is preferable to use dry mineralization. The method of dry mineralization is based on the complete decomposition of organic substances by burning the analyzed sample in a muffle furnace at a controlled temperature. Based on data about the elemental and molecular composition of the ash residues obtained using the method of arc atomic emission spectroscopy and the method of IR-spectroscopy the nature of the objects considered in the work was investigated and revealed. It has been established that the ash residues of flora and fauna mainly consist of carbonates and sulphates of alkaline and alkaline-earth elements. Most often mineral salts of calcium are included in the composition of the ash residues of animal tissues, and potassium is a part of plant ash. Sometimes phosphates are present in small quantities. Using the data about the mineral composition of the ash, as necessary, you can identify the studied objects, hair composition data can be used to assess the ecological situation of the regions, and small additives of human hair and animal hair ash can be effectively used in materials science. The determination of the elemental composition of medicinal plants and organs of experimental animals is an important part of the medicinal preparations creation. Trace elements are usually determined by diluting the ash residue by no more than 10–20 times, the content of the matrix in the sample remains quite high (up to 2–4% of the mass. by cation), which significantly affects the metrological characteristics of the quantitative determination of trace contaminants in the studied objects. The elimination of matrix effects is proposed to be carried out by adding to the graphite based standard samples aqueous-alcoholic solutions of the salts prevailing in the ash residues. Moreover, the content of the added salt should strictly correspond to its content in the ashes. For this, it is necessary to screen for macro elements prior to analysis. The proposed approaches are implemented at the stage of creation and certification of techniques for analyzing the content of elements in the studied objects.

Key words: *matrix influences, ash residue, plant and animal origin objects, spectral analysis, elemental and molecular composition.*

References

1. Skal'nyj A.V.; Rudakov I.A. Bioelementy v medicine. Mir: Moskva, 2004; s. 272.
2. Skal'nyj A.V. Himicheskie elementy v fiziologii i ekologii cheloveka. Mir: Moskva, 2004; s. 216.

3. MUK 4.1.1482-03 *Opređenje himičeskih elementov v biologičeskih sredah i preparatah metodami atomno-emissionnoj spektroskopii s induktivno-svyazannoj plazmoj i mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoj plazmoj: Metodicheskie ukazaniya. Fed. centr gos-sanepidnadzora Minzdrav Rossii: Moskva, 2003; s. 20.*
4. MU FR.1.31.2013.13831 *Metodika (metod) izmerenij massovoj koncentracii elementov v probah volos metodom atomno-emissionnogo analiza s dugovym vozbuzhdeniem spektra. Svidetel'stvo ob attestacii metodiki (metoda) izmerenij №08-47/380.01.00143-2013. 2016; s. 11.*
5. Otmahov V.I.; Kuskova I.S.; Petrova E.V.; Krasnov E.A.; Zamoshchina T.A.; Reshetov Ya.E.; Rabcevic E.S.; Babenkov D.E. *Analiticheskoe soprovozhdenie polucheniya litijsoedержащих растений экстрактов ритмомодулирующего действия. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2016, 2(4), ss. 35-44.*
6. Otmahov V.I.; Rabcevic E.S.; Babenkov D.E.; Petrova E.V. *Razrabotka spektral'nyh metodik analiza biologičeskih ob'ektov životnogo proiskhoždeniya. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2018, 12, ss. 37-45.*
7. Otmahov V.I.; Obuhova A.V.; Ondar S.A.; Petrova E.V. *Opređenje elementnogo statusa čeloveka s cel'yu ocenki ekologičeskoj bezopasnosti regionov. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2017, 9, ss. 50-59.*
8. Otmahov V.I.; Rabcevic E.S.; Gorst D.A.; Petrova E.V.; Babenkov D.E. *Sozdanie metodiki opredeleniya elementnogo sostava kleshchej dlya ocenki ih vospriimčivosti k vozbuditeljam kleshčevyh infekcij. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2018, 11, ss. 23-31.*
9. Otmahov V.I.; Rabcevic E.S.; Petrova E.V.; SHilova I.V.; SHEleg E.S.; Babenkov D.E. *Elementnyj analiz lekarstvennyh rastenij Sibiri metodom dugovoj atomno-emissionnoj spektrometrii s mnogokanal'nym analizatorom emissionnyh spektrov. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2019, 85, 1, CHast' II, ss. 60-66.*
10. GSO 8487-2003. *Standartnye obrazcy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesej. Komplekt SOG-37. UGTU-UI: Ekaterinburg, 2003, s. 12.*
11. Otmahov V.I.; Sarkisov Yu.S.; Pavlova A.N.; Obuhova A.V. *Periodicheskie zavisimosti raspredeleniya himičeskih elementov v zol'nom ostatke volos čeloveka. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2019, 85, 1, CHast' II, ss. 73-77.*
12. Babenkov D.E.; Otmahov V.I.; Petrova E.V.; Poves'ma Yu.A.; Salosina Yu.E. *Metodologiya vybora algoritmov optimizacii uslovij provedeniya dugovogo atomno-emissionnogo spektral'nogo analiza. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2019, 85, 1, CHast' II, ss. 77-81.*
13. Otmahov V.I.; Petrova E.V.; Varlamova N.V. *Strukturno-metodologičeskaya skhema sozdaniya metodik analiza oksidnyh materialov s primeneniem metoda atomno-emissionnoj spektroskopii. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2008, 74, 8, ss. 15-17.*
14. Otmahov V.I. *Metodologičeskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-emissionnogo analiza različnyh ob'ektov. Analitika i kontrol'. 2005, 9, 3, ss. 245-249.*
15. Otmahov V.I.; Obuhova A.V.; Ondar S.A.; Omel'chenko M.V.; Rabcevic E.S.; Petrova E.V. *Ocenka dostovernosti provedeniya himičeskogo analiza volos metodom dugovoj atomno-emissionnoj spektroskopii. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2018, 12, ss. 25-36.*
16. Otmahov V.I.; Petrova E.V. *Atomno-emissionnyj analiz biologičeskij ob'ektov s cel'yu provedeniya ekomonitoringa rajonov Tomskoj oblasti i gornogo Altaya. Izv. Tom. politekhn. un-ta. 2004, 307, 1, ss. 73-77.*
17. Otmahov V.I. *Metodika ocenki ekologičeskoj bezopasnosti vodnogo bassejna po zagrязneniyu donnyh otloženij. Izv. Tom. politekhn. un-ta. 2003, 306, 6, ss. 39-41.*
18. Nakamoto K. *IK spektry i spektry KR neorganičeskij i koordinacionnyh soedinenij (pod red. Pentina Yu.A.). Mir: Moskva, 1991; ss. 137, 154.*
19. GSO 8923-2007. *Standartnyj obrazec sostava lista berezy (LB-1). Inst. geohim. im. A.P. Vernad'skogo SO RAN: Irkutsk, 2007.*

Information about the authors:

Babnikov Denis, assistant, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: denis_babnikov@list.ru

Kuskova Irina, PhD, engineer-researcher, Laboratory of environment monitoring, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Obukhova Anastasiya, master student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Otmakhov Vladimir, PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Petrova Elena, PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elena1207@sibmail.com

Rabtsevich Evgeniya, engineer-researcher, Shared Access Center «Analytical Center for Geochemistry of Natural Systems», National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: evgenia882-a@mail.ru