

АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В РАСТЕНИЯХ И ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА

*В.А. Литвинский, к.б.н., Е.А. Гришина к.б.н., В.В. Носиков к.б.н., Л.О. Сушкова
ВНИИ агрохимии, ул. Прянишникова, 31А. г. Москва, 127550. Россия
Тел: +7 (499) 976-46-47. E-mail: vl.litvinskiy@gmail.com*

Работа написана по государственному заданию № 0572-2014-0011

Безопасности продукции растениеводства, пригодной для приготовления кормов в органическом животноводстве, в настоящее время уделяют особое внимание, в том числе содержанию микроэлементов, которые при поступлении сверх максимально допустимого уровня способны накапливаться в тканях и органах, проявляя токсичное влияние тяжелых металлов. К таким элементам относится медь. В настоящее время актуальные для РФ нормативные документы предписывают определение содержания меди с использованием сухого и/или мокрого озоления для подготовки пробы и атомно-абсорбционного анализа. Нами предложен комплексный подход, включающий микроволновое разложение проб и анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, для решения этой задачи на современном более высоком уровне.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно-связанная плазма, СВЧ-минерализация, растения, продукция растениеводства, медь, методы определения, органическое животноводство, органическое земледелие.

DOI: 10.25680/S19948603.2018.104.18

«Зеленая революция» середины XX в. привела к росту производства мировой сельскохозяйственной продукции и способствовала широкому применению агрохимикатов. Это в свою очередь привело к высокой антропогенной нагрузке на агроландшафты, в том числе накоплению ксенобиотиков и токсикантов в биологических средах и формированию опасности этой продукции для здоровья как животных, так и человека. Реакцией на негативные последствия внедрения интенсивных систем земледелия с высокой насыщенностью средствами химизации стали системы по снижению количества вносимых агрохимикатов или полный отказ от использования промышленных химических средств при выращивании сельскохозяйственной продукции [2]. Органическое земледелие, получившее из альтернативных систем наибольшее распространение [3], характеризуется возможностью ограниченного применения агрохимикатов при соблюдении строгого контроля количественных и качественных параметров их использования [4]. Это повышает потребность в точном и достоверном аналитическом определении показателей качества и безопасности также и продукции этой системы земледелия, в том числе содержания в ней микроэлементов и тяжелых металлов [5, 6].

Цель наших исследований – разработать комплексную методику, включающую СВЧ-разложение растительных проб и измерение содержания меди методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в растениях и растениеводческой продукции.

Методика. Объекты исследования. При разработке методики для определения в продукции растениеводства содержания микроэлементов и тяжелых металлов, в том числе меди, применяли стандартные образцы (СО) растительной продукции, которая допускается к использованию в органическом животноводстве в качестве кормового сырья.

В целях оценки пригодности СВЧ-минерализации для подготовки проб минерализаты, полученные после СВЧ-разложения, были проанализированы с использо-

ванием рекомендованного нормативными документами ААС-метода.

Кроме того, отбирали аликвоты растворов-озолятов СО для моделирования минерализатов растительного материала различного происхождения с максимально допустимым уровнем (МДУ) содержания меди. Эти растворы готовили добавлением аликвот ГСО, содержащих количество меди, соответствующее ее концентрации в растворе после разложения пробы растительности с содержанием определяемого тяжелого металла, близким к МДУ. Полученные растворы анализировали методом ААС и АЭС-ИСП для оценки метрологических характеристик предлагаемого аналитического метода определения концентраций меди, находящихся в области значений МДУ.

Окончательные варианты эксперимента были следующими: 1. СО 10-222-2017 (зерно пшеницы); 2. СО 10-222-2017 + МДУ; 3. СО 10-223-2017 (сено злаковое); 4. СО 10-223-2017 + МДУ; 5. СО 10-209-2015 (травяная мука бобовая); 6. СО 10-209-2015 + МДУ; 7. СО 10-210-2015 (клубни картофеля); 8. СО 10-210-2015 + МДУ; 9. СО 10-204-2014 (зерно кукурузы); 10. СО 10-204-2014 + МДУ.

Все реактивы, применявшиеся в данном исследовании, имели квалификацию не ниже ЧДА, если не указано иначе, водные растворы были приготовлены с использованием деионизированной воды, соответствующей требованиям ГОСТ Р 52501-2005 [7], полученной путем очистки с использованием системы водоподготовки EasyPure II, пр-во Thermo Scientific. Для анализа брали следующие растворы: 1. HNO_3 конц. 2. ГСО ионов меди 7836-2000, (МСО 0295:2002). 3. Рабочие растворы: 0,000 мг/дм³; 0,025; 0,050; 0,100; 0,500; 1,000; 2,500 мг/дм³.

Пробы растительных объектов высушивали до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 65 °С, затем размалывали на лабораторной мельнице и просеивали через сито с отверстиями 1 мм. Остаток на сите после ручного измельчения в ступке

добавляли к просеянной части и тщательно перемешивали. Массовую долю гигроскопической влаги определяли в приготовленных для испытания пробах по ГОСТ 31640-2012 [8].

Минерализацию навесок СО осуществляли с использованием устройства СВЧ-разложения MDS-2000, производство СЕМ, США. Максимальная мощность данной системы составляет 630 Вт, она оснащена шестью аналитическими фторопластовыми автоклавами.

Навеску растительной пробы массой $1,0 \pm 0,01$ г помещали в автоклав и приливали к ней $10,0 \pm 0,1$ см³ концентрированной азотной кислоты. Автоклавы герметично закрывали и помещали в устройство микроволновой подготовки. Минерализацию осуществляли в соответствии рекомендациям производителя: четыре цикла нагрева/охлаждения (5/10 мин), мощность нагрева – 50 % от максимальной.

После окончания минерализации автоклавы вынимали из устройства микроволновой подготовки и давали остыть в вытяжном шкафу до комнатной температуры. Затем их открывали, каждый минерализат переносили в отдельную мерную колбу объемом 50 см³ и доводили до метки деионизированной водой. Для озолятов с добавлением ГСО раствора меди в отдельные пробирки отбирали 10 см³ и вносили аликвоту ГСО объемом 16 мкл. Также выполняли контрольный опыт, для которого проводили все стадии анализа, кроме взятия навески пробы.

Содержание меди методами ААС и АЭС-ИСП определяли в трехкратной аналитической повторности для каждого из пяти параллельно приготовленных минерализатов каждого стандартного образца.

Для определения содержания меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии использовали ААС-

анализатор ААС Vario 6 (пр-во Analytic Jena AG, Германия), позволяющий выполнять измерения в режиме атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени, что соответствует требованиям нормативных документов, применявшихся при установлении метрологических характеристик СО. Предел обнаружения для определения меди в растворах, согласно описанию типа средства измерения [9], составляет 25 млрд⁻¹.

Атомно-эмиссионный анализ выполняли с использованием АЭС-ИСП-анализатора iCAP 6300 DUO (пр-во Thermo Scientific, США). Данная модель обладает возможностью двойного (радиального и аксиального) обзора плазмы. Предел обнаружения для определения меди в растворах, согласно описанию типа средства измерения [10], составляет 1,0 млрд⁻¹ при радиальном и 0,5 млрд⁻¹ при аксиальном обзорах плазмы.

При выполнении анализа использовали рекомендованные производителем [11] значения рабочих параметров спектрометра.

Рабочие параметры АЭС-ИСП iCAP 6300 DUO	
Параметр	Значение
Мощность плазмы	1150 Вт
Скорость насоса	50 об/мин
Распылительный поток	0,6 л/мин
Вспомогательный поток	0,5 л/мин
Обзор плазмы	Двойной

При выборе длины волн руководствовались стремлением исключить влияние (интерференцию) других присутствующих в минерализатах микроэлементов и тяжелых металлов, содержание которых определяли при разработке методики. Для анализа меди были выбраны три длины волн (рис. 1).

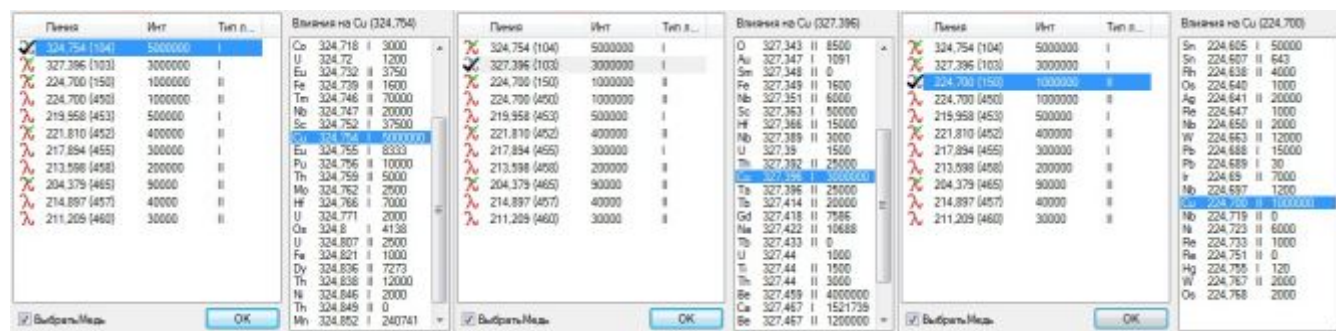


Рис. 1. Аналитические длины волн для анализа меди методом АЭС-ИСП

Результаты и их обсуждение. Для статистического анализа экспериментальных значений использовали доверительный интервал с $\alpha=0,05$.

Для оценки различий варьирования индивидуальных значений содержания меди в минерализатах, приготовленных с использованием СВЧ-минерализации, параллельно из каждого стандартного образца рассматривали значения, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии для трех аналитических повторностей каждого из пяти экспериментальных повторений (рис. 2). Как видно, для любого из стандартных образцов с достоверностью не менее 95 % отсутствовало статистически достоверное отличие между содержанием меди в СВЧ-озолятах, определенное с использованием гостированного аналитического метода.

Варьирование индивидуальных измеренных значений содержания меди, не превышающее 1,8 %, объясняется разницей в степени гомогенности СО зерна, се-на, муки и клубней картофеля.

Результаты, полученные при определении содержания меди методами ААС и АЭС-ИСП, после СВЧ-минерализации навесок стандартных образцов представлены в таблице.

Для каждого стандартного образца содержание меди, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии после СВЧ-минерализации как среднее для аналитических и экспериментальных повторностей, находилось в диапазоне значений, заданном абсолютной погрешностью значения СО, аттестованной с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии после классического озоления, рекомендованного соответствующим ГОСТом.

Средние значения содержания меди в стандартных образцах, определенные методом АЭС-ИСП после СВЧ-разложения навесок, также находились в диапазонах, заданных аттестованной погрешностью значений СО.

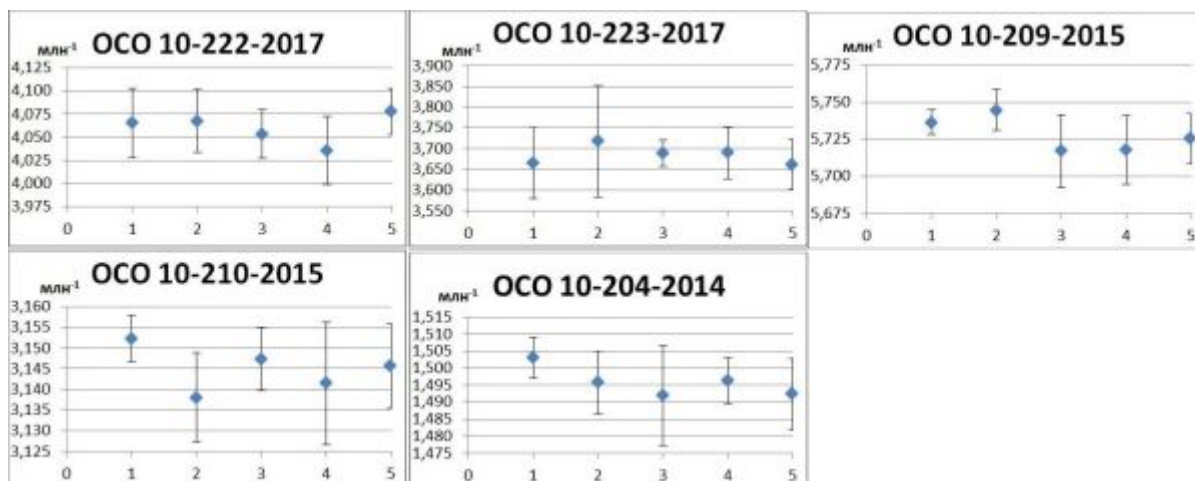


Рис. 2. Анализ варьирования ААС-определения содержания меди в СВЧ-минерализатах для экспериментальных повторностей (n=5)

Определение содержания меди в стандартных образцах растительности атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами

№ п/п	Образец	Среднее значение для ААС измерения*, млн ⁻¹	Доверительный интервал для ААС измерения*, млн ⁻¹	Среднее значение для АЭС-ИСП измерения*, млн ⁻¹	Доверительный интервал для АЭС-ИСП измерения*, млн ⁻¹	Аттестованное значение СО, млн ⁻¹	Аттестованная погрешность измерения СО, млн ⁻¹
1	OCO 10-222-2017	4,060	0,049	4,0333	0,0207	4,050	0,070
2	OCO 10-222-2017+МДУ	84,058	0,0055	84,0577	0,0025	—	—
3	OCO 10-223-2017	3,685	0,101	3,7346	0,0526	3,720	0,140
4	OCO 10-223-2017+МДУ	83,687	0,106	83,7340	0,0514	—	—
5	OCO 10-209-2015	5,728	0,030	5,7153	0,0108	5,730	0,040
6	OCO 10-209-2015+МДУ	85,727	0,033	85,7149	0,0096	—	—
7	OCO 10-210-2015	3,145	0,014	3,1359	0,0043	3,140	0,020
8	OCO 10-210-2015+МДУ	83,140	0,014	83,1362	0,0039	—	—
9	OCO 10-204-2014	1,496	0,012	1,5024	0,0059	1,490	0,020
10	OCO 10-204-2014+МДУ	81,494	0,011	81,5003	0,0036	—	—

*Рассчитано для трех аналитических и пяти экспериментальных повторностей.

Внесение аликвот ГСО в озолоты для моделирования содержания меди в растительности на уровне значений МДУ неизбежно создавало случайную ошибку в измерении и делало невозможным использование расчетных значений содержания определяемого элемента. Поэтому результаты атомно-эмиссионного анализа модельных растворов с содержанием меди, близким к МДУ, сравнивали со значениями, полученными для атомно-абсорбционного анализа этих растворов. Сравнение с использованием доверительного интервала с уровнем значимости 0,95 позволяет утверждать, что для содержаний этого тяжелого металла в количествах, близких к МДУ, достоверно отсутствует различие между результатами анализа гостированным и предлагаемым методами после микроволновой минерализации.

Кроме того видно, что относительные величины доверительного интервала для атомно-эмиссионного определения содержания меди в диапазоне значений 1,0-10,0 млн⁻¹ не превышало 1,5 % и для содержаний свыше 30,0 млн⁻¹ – 0,06 %. Эти значения значительно ниже соответствующих величин этого параметра, закрепленных в нормативных документах для атомно-абсорбционного способа определения содержания меди

в растительной продукции. Абсолютные значения доверительного интервала для АЭС-ИСП-измерений в тех же диапазонах превосходят таковые для ААС-измерений в среднем в 2-4 раза.

Также оценивалось влияние микроволновой пробоподготовки на варьирование результатов анализа содержания меди атомно-эмиссионным методом (рис. 3).

Как видно, для любого из стандартных образцов средние измеренные значения для экспериментальных повторностей с достоверностью не менее 95 % не различались.

Варьирование индивидуальных измеренных значений содержания меди, объясненное ранее разницей в степени гомогенности стандартных образцов, наблюдалось и в этом случае. Однако, несмотря на большую чувствительность атомно-эмиссионного определения по сравнению с атомно-абсорбционным, эта тенденция оставалась статистически недостоверной (вариация менее 1,0 %). Это подтверждает пригодность СВЧ-минерализации для подготовки к анализу содержания меди растительных проб различных физико-механических свойств.

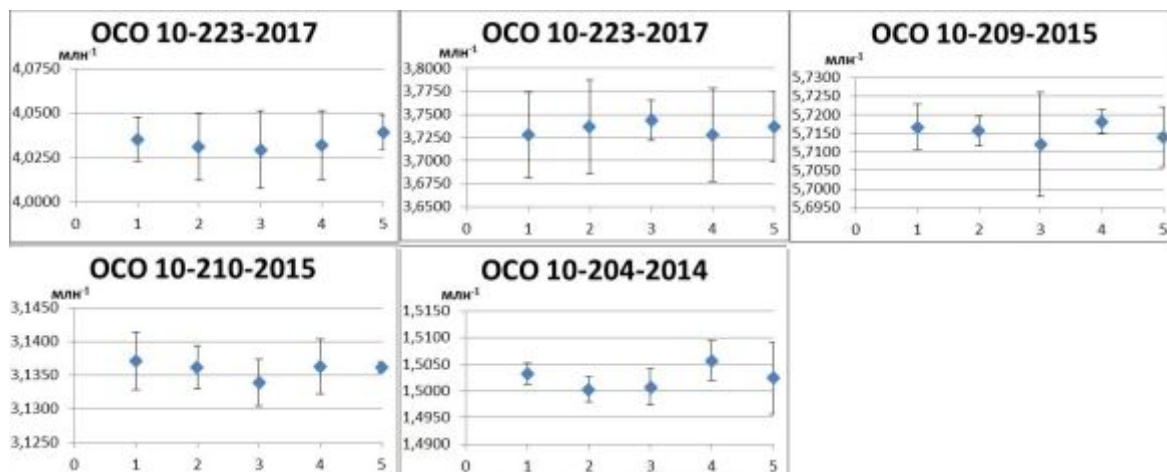


Рис. 3. Анализ варьирования АЭС-ИСП-определения содержания меди в СВЧ-минерализатах для экспериментальных повторностей (n=5)

Выводы. СВЧ-минерализация проб растительной продукции с достоверностью не ниже 95 % не вызвала статистически достоверной вариации измерения содержания меди как для ААС, так и для АЭС-ИСП-определения и в обоих случаях незначительно зависела от механической подготовки растительной пробы. В диапазоне содержания меди в растительной продукции различного вида (зерно, сено, травяная мука, клубнеплоды), соответствующем области значений, нормируемой существующими стандартами с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии, была подтверждена статистическая достоверность ($p < 0,05$) результатов, полученных с помощью предлагаемого метода. Экспериментальные относительная и абсолютная воспроизводимости определения содержания меди в растительной продукции различного происхождения в несколько раз превосходили соответствующие показатели для гостированного аналитического метода. Это свидетельствует о преимуществах предлагаемого подхода перед общепринятым в лабораторной практике, использующим для подготовки проб классические способы озоления и атомно-абсорбционную спектроскопию в качестве аналитического метода. Был предложен комплексный подход для определения содержания меди в растениях и продуктах растениеводства, включающий СВЧ-минерализацию проб и определение методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Пригодность предложенного подхода для определения содержания меди в растениях и продуктах растениеводства подтверждена с использованием статистических показателей и отраслевых стандартных образцов состава кормов и сельскохозяйствен-

ной продукции. Предложенный комплексный подход может быть рекомендован в аналитической практике лабораторий РФ агрохимического профиля и для анализа кормов растительного происхождения, в том числе и в формирующемся в настоящее время органическом животноводстве.

Литература

1. Минеев В.Г., Дебрецени Б., Мазур Т. Биологическое земледелие и минеральные удобрения. - М.: Колос, 1993. - 415 с.
2. Miguel A. Altieri. Agroecology. The Science Of Sustainable Agriculture, Second Edition. Westview Press, 2018. - 433 p.
3. The world of organic agriculture. Statistics & emerging trends 2018. Frick: FiBL-IFOAM, 2018. - 354 p.
4. Regulation (EC) No 834/2007 of 28 June 2007 on organic production and labelling of organic products and repealing Regulation (EEC) No 2092/91.
5. ГОСТ Р 56508-2015 Продукция органического производства. Правила производства, хранения, транспортирования.
6. Литвинский, В.А. Проточные анализаторы: приложение способа автоматизации экологических исследований к классическим методам агрохимического анализа почвы / В.А. Литвинский, Е.А. Гришина, В.В. Носиков, С.Л. Белопухов // Вестник Казанского технологического университета. - 2016. - Т. 19. - № 21. - С. 178-180.
7. ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.
8. ГОСТ 31640-2012 Корма. Методы определения содержания сухого вещества.
9. Описание типа средства измерений. Спектрометры атомно-абсорбционные модели AAS Vario 6. Приложение к свидетельству № 13710 об утверждении типа средства измерений.
10. Описание типа средства измерений. Спектрометры эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой серии iCAP 6000 (iCAP 6200 Duo, iCAP 6300 Radial, iCAP 6300 Duo, iCAP 6500 Radial, iCAP 6500 Duo). Приложение к свидетельству № 42358 об утверждении типа средства измерений.
11. Determination of trace elements in soils and sediments. Application Note: 40756. Cambridge, Thermo Electron Limited, 2008. - 2 p.

INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY FOR COPPER DETERMINATION IN PLANTS AND PRODUCTS OF CROP CULTIVATION

V.A. Litvinskiy, E.A. Grishina, V.V. Nosikov, L.O. Sushkova

Pryanishnikov Institute of Agrochemistry, Pryanishnikova ul. 31A, 127550 Moscow, Russia, E-mail: vl.litvinskiy@gmail.com

The safety of crop production, suitable for the preparation of feed in organic livestock, are currently being given special attention, especially the content of trace elements, which, when supplied in excess of the maximum permissible level, are able to act as heavy metals. Such elements include copper. At the present time, the normative documents relevant to the Russian Federation prescribe the determination of the content of this heavy metal using classical dry and/or wet ashing for sample preparation and AAS analysis. We proposed a comprehensive approach, including microwave digestion of samples and analysis by the AES-ICP method to solve this problem at a modern, essentially higher level.

Key words: atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, microwave digestion, plants, plant products, copper, methods of determination, organic livestock, organic farming.