

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Разработка методик определения содержаний селена и минерального состава сырья, обогащенного наноразмерным селеном, при получении функциональных продуктов питания.

*Н.А. Андреева, В.А. Волченкова, Е.К. Казенас, Е.Е. Казилин,
Л.В. Коваленко, М.А. Федотов, Г.Э. Фолманис*

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-87-113

Формула пищи XXI века предусматривает использование в рационе питания функциональных пищевых продуктов. Такие продукты обогащены необходимыми микронутриентами. К числу наиболее необходимых отнесен селен. К настоящему времени накоплено достаточно данных о том, что селен определяет активность целого ряда важных ферментов. Имеющиеся данные указывают на то, что продолжительность жизни человека в определенной степени определяется уровнем потребления селена. В настоящее время считается, что специфическая патология, связанная с дефицитом селена, развивается у человека при поступлении селена менее 19 мкг/сутки для мужчин и 14 мкг/сутки для женщин. С целью получения обогащенных селеном функциональных продуктов питания, представляется перспективным насыщать им растительное сырье [1]. Ввиду того, что наноразмерный селен характеризуется высокой биодоступностью, сопоставимой с таковой селенита, и выгодно отличается от него малой токсичностью, целесообразно использовать эту новую форму селена [2].

Элементарный селен в воде не растворяется, что затрудняет приготовление его водных растворов. Известно, что использование сильнонеравновесных процессов в экстремальных технологиях открывает принципиально новые возможности получения материалов с заранее заданными контролируемыми свойствами. Поэтому одним из наиболее рациональных способов изготовления водных растворов наноразмерного селена является его внедрение в водную среду путем инъекции под воздействием лазерного импульса большой мощности. В работе, выполненной еще в 1963 г. Г.А. Аскарьяном, А.М. Прохоровым и др., изучены результаты прохождения луча света, создаваемого оптическим квантовым генератором (ОКГ), через слой жидкости. Влияние излучения ОКГ на жидкость существенно зависит от интенсивности луча. При прохождении через жидкость луча большой интенсивности возможно образование пузырьков растворенного в ней газа и даже вскипание жидкости,

что приводит к аномально большому рассеянию света и возникновению различных светогидравлических эффектов.

Создание принципиально нового способа обогащения сырья функциональных продуктов питания наноразмерным селеном требует оптимизации способа приготовления водных растворов наноразмерного селена, разработки методов введения наноразмерного селена в сырье, разработки методов определения качества получаемого сырья.

Раствор наноразмерного селена был получен на базе Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН в лаборатории №9 (под руководством Казилина Е.Е.) путем внедрения селена в водную среду под воздействием лазерного импульса большой мощности [3].

Для установления оптимальных физических параметров получения стабильных водных растворов наноразмерного селена (влияние мощности и времени воздействия лазерного импульса на величину концентрации селена), для изучения устойчивости получаемых растворов, для разработки эффективных методов введения получаемых растворов наноселена в растительное сырье, для изучения изменения минерального состава растительного сырья при введении наночастиц селена и распределения селена в различных частях растений необходимо аналитическое обеспечение – количественное определение концентрации селена и неорганических компонентов в экспериментальных растворах, получаемых под воздействием лазера, в различных частях растений, в комбикормах, воде, кормовых ингредиентах, в продукции птицеводства.

Наиболее доступным и оптимальным методом анализа для решения указанных задач является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП), которая в настоящее время стала доминирующим методом элементного анализа. Индукционная аргоновая плазма – самый эффективный источник атомной эмиссии, который в принципе может быть использован для определения всех элементов, исключая аргон. Пределы обнаружения обычно очень низки (0,1-10 ppb). В спектре присутствует много линий различной интенсивности для каждого элемента, поэтому индукционная плазма пригодна для определения разных концентраций от ультрамалых до макросодержаний. К недостаткам метода следует отнести необходимость переведения образцов в раствор, а также спектральные и матричные влияния. Требование переведения пробы в раствор ограничивает круг одновременно определяемых элементов, но делает возможным анализировать объекты, не имеющие стандартных образцов состава.

Метод представляет удобную спектрометрическую технику, уникальные свойства которой определяются используемым источником возбуждения – индукционной плазмой. Мощность передается газам плазмы путем индукционного разогрева. Газообразный аргон непрерывно поступает в плазменную горелку, размещенную внутри двух- или трехвитковой индукционной катушки, по которой течет переменный ток высокой частоты. Электропроводящий ионизированный газ играет роль вторичной обмотки трансформатора, при этом газ разогревается до высоких температур, вплоть до 10000 К. Геометрия горелки такова, что центральный поток аргона, несущий материал пробы, выдувает вертикальный канал в плоском основании плазмы. Наиболее горячая зона плазмы имеет тороидальную форму. Возбуждаемый материал проходит по центральному каналу и разогревается до температуры около 8000 К. При такой температуре достигаются: практически полная атомизация, высокая степень возбуждения атомов и частичная ионизация. Для получения спектра используется зона над ярко светящейся плазмой, зона, где атомное излучение может быть измерено на низком уровне фона. Именно специальная геометрия плазменной горелки обеспечивает уникальные спектроскопические свойства индукционной плазмы. Материал пробы должен подаваться в плазму центральным газовым потоком, «несущим потоком газа». Чаще всего используется система, в которой растворенная проба частично преобразуется в мелкие капли распылителем. Аэрозоль, состоящий из мелких капелек, вводится в плазму. Практически любые частицы меньше 10 мкм могут переноситься потоком газа, и при этом они не осаждаются на стенках шлангов, так что можно ввести и аэрозоль, состоящий из твердых частиц. Кроме того, анализируемый материал может быть введен и в газовой фазе, если удастся выделить соответствующее летучее соединение.

АЭС с ИСП представляет собой метод, позволяющий одновременно определять большой набор элементов разных концентраций с точностью, нужной для большинства исследований. АЭС с ИСП удачно объединяет в себе экспрессность, возможность надежных замеров аналитических сигналов, низкие пределы обнаружения, сравнительно небольшой уровень влияния сопутствующих элементов. Кроме того, АЭС с ИСП обеспечивает линейность градуировки в диапазоне 5-6 порядков при высокой воспроизводимости, что является определяющим фактором при выборе метода определения. Возможность одновременного определения большого числа элементов в широком диапазоне содержаний на фоне сопутствующих макрокомпонентов также является весомым преимуществом этого метода. Метод АЭС с ИСП

менее подвержен помехам, чем любой другой сопоставимый с ним спектрометрический метод. Общая картина такова, что хотя серьезные влияния действительно встречаются, их часто можно устранить. Применению метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в анализе природных и промышленных объектов посвящено большое число публикаций и ряд монографий [4–5].

Селен определяется в АЭС с ИСП с высокой чувствительностью особенно при использовании кассеты для анализа гидридообразующих элементов (табл.1) и имеет ряд преимуществ перед другими известными методами анализа: простоту выполнения определений, хорошие метрологические характеристики замеров [5-6].

Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы (основы). Эта задача решается путем разделения определяемого элемента и матричных, что связано со значительными трудностями (каждая новая стадия анализа вносит дополнительные погрешности за счет увеличения величины контрольного опыта). Использование кассеты для анализа гидридообразующих элементов, к которым относится селен, позволяет не только отделить элемент от матрицы, но и одновременно концентрировать раствор, что приводит к улучшению метрологических характеристик определения Se (пределу обнаружения и точности) при условии использования реагентов высокой степени чистоты [7]. Для анализа высокочистых веществ наиболее эффективны безреагентные способы концентрирования, вносящие минимум загрязнений [8]. К таким методам относится вакуумная отгонка [9].

В настоящей работе метод АЭС с ИСП был использован для разработки методики прямого одновременного определения Se и сопутствующих минеральных элементов: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Ti, V, W, Zn и Zr в широком диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10\%$ в различных продуктах животного и растительного происхождения.

Экспериментальная часть

РЕАКТИВЫ

Все используемые реактивы были марки ОСЧ. В работе использовали дважды перегнанную воду. Стандартные растворы селена готовили из металла высокой степени чистоты (99,9%) [10]. Стандартные растворы элементов готовили из фиксаналов фирмы «Merck».

АППАРАТУРА

Микроволновая система «МИНОТАВР-2»(фирма ЛЮМЕКС, Россия, Санкт-Петербург).

Минерализатор предназначен для разрушения органических веществ в природных, питьевых и сточных водах, биологических объектах и пищевых продуктах при проведении физико-химического анализа на загрязняющие примеси тяжелых металлов любыми методами. СВЧ-минерализатор применяется для экологического контроля объектов окружающей среды, санитарного контроля и контроля технологических процессов. Герметично закрывающиеся сосуды объемом 50 мл, рассчитанные на температуру до 200°C и давление до 9 атм, позволяют полностью исключить потери определяемых летучих элементов (селен, мышьяк, ртуть);

Основные характеристики

Частота генерируемого излучения магнетрона	2450±50МГц
Количество одновременно разлагаемых проб	1
Максимальный объем обрабатываемой пробы	50 мл
Максимальное рабочее давление в контейнере	9 атм

Микроволновая система MARS 5 (фирма SEM Corporation, США).

Лабораторная система микроволновой пробоподготовки применяется для ускоренного разложения проб с целью дальнейшего определения их элементного состава.

Контроль температуры и давления в реакционном сосуде осуществляется с помощью специальных датчиков. Их обратная связь с магнетроном позволяет регулировать подаваемую мощность и обеспечивает максимально точное воспроизведение задаваемых условий разложения проб, а также высокую безопасность работы. Помимо непрерывного контроля и поддержания заданной температуры и давления в сосуде, безопасность в аварийной ситуации обеспечивает ряд дополнительных систем, в том числе устройство аварийного отключения магнетрона, система вентиляции и отвода из камеры реакционных газов, специальная конструкция двери, устойчивая к броску давления, и т.д.

Герметично закрывающиеся сосуды объемом 50 мл с контрольной мембраной, рассчитанные на температуру до 300°C и давление до 100 атм, позволяют полностью исключить потери определяемых компонентов. Внутренняя часть сосудов изготовлена из различных материалов (TFM, PFA),

что предоставляет широкие возможности выбора условий пробоподготовки, в том числе разнообразных реакционных сред.

Технические характеристики:

1. Максимальная мощность 1500 Вт.
2. Регулировка мощности во всём диапазоне.
3. Непрерывное воздействие микроволновой энергии на образец.
4. Максимальная загрузка – 14/12 автоклавов.
5. Непосредственный контроль температуры и давления внутри автоклава
6. Компактный сенсор давления ESP-1500 plus обеспечивает надёжную регистрацию давления до 1500 psig (100 атм).
7. Коррозионно-стойкий температурный датчик EST-300plus.
8. Контроль температуры до 300⁰С.
9. Загрузка пробы в сосуд: до 5 г

Последовательный атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония).

Монохроматор – голографическая решетка 2400 штрихов/мм, фокусное расстояние 1 м. Спектральный диапазон: стандартный 160–800 нм с опцией для УФ-области 120-180 нм. Разрешение: 5 пм в диапазоне 120-320 нм, 10 пм в диапазоне 320-800 нм. Низкое количество побочного света голографической решетки обеспечивается особой техникой ее приготовления – техникой ионного травления. Побочный свет увеличивает фон и, следовательно, концентрацию, эквивалентную фону, от которой напрямую зависят пределы определения. Перемещение решетки осуществляется шаговым мотором с размером шага 0,001 нм и механической воспроизводимостью 0,0004 нм.

Высокочастотный генератор с частотой 40,68 МГц; микро ЭВМ; условия анализа программируются и осуществляются под контролем ЭВМ.

Для анализа проб использовали распылитель Мейнхарда. Плазменные спектрометры фирмы HORIBA JOBIN YVON имеют дополнительный «вспомогательный» поток аргона (0,8 – 1,2 л/мин), который позволяет уменьшать влияние вязкости раствора на количество аэрозоля, поступающего в плазму. В сочетании с перистальтическим насосом эффект вязкости анализируемого раствора существенно снижается. В спектрометре «ULTIMA 2» применяется схема радиального наблюдения плазмы, что дает

целый ряд преимуществ по сравнению с аксиальным обзором: меньше матричных влияний, большая аналитическая зона наблюдения плазмы.

Пробоподготовка.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой - разрушающий метод анализа. Исследуемый материал должен быть переведён в раствор. Растворение пробы является наиболее трудоемкой операцией и зачастую является главным источником ошибок, тем более что соединения селена легко летучи и могут быть потеряны в ходе разложения. В связи с этим большинство обычных схем пробоподготовки являются неприемлемыми. Главные требования химической пробоподготовки: обеспечение полноты перевода всех элементов в раствор, стабильность растворов во времени, получение низких значений холостого опыта, и т. д.

Методов перевода проб в раствор существует множество. Выбор зависит как от химических свойств самого материала и применяемых для этого реагентов, так и от последующего хода анализа. Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (разложение растворами кислот и щелочей) и «сухим» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами [11]. При разработке методик растворения конкретных объектов растительного и животного происхождения учитывали их специфику. Каких-либо общих правил для выбора способа разложения не существует, однако, главная цель – полнота вскрытия анализируемого образца и исключение потерь летучих элементов.

В данной работе предложены схемы перевода проб в раствор разнообразными смесями кислот, как с применением открытых сосудов, так и в закрытых автоклавных системах: микроволновая система Марс 5, СВЧ-минерализатор «Минотавр-2» при различных режимах (Р, Т).

Проведено сравнение различных способов перевода образцов в раствор.

Переведение проб в раствор с применением открытых сосудов.

Ход анализа:

Навеску предварительно измельченного образца массой 0,5-5 г помещают в высокий термостойкий стакан, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и оставляют при комнатной температуре на 24 часа. Затем добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и медленно нагревают, постепенно повышая температуру до 200⁰ С. Полноты

растворения добивались нагреванием до появления густых белых паров серной кислоты с последующим внесением нескольких капель концентрированной HNO_3 . Образующаяся нитрозилсерная кислота является сильным окислителем. Внесение азотной кислоты продолжали до получения прозрачных растворов. По окончании процесса растворы образцов должны быть прозрачными. Далее растворы охлаждают, добавляют 10 мл концентрированной хлороводородной кислоты и переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, используя дважды перегнанную воду. В полученных растворах определяют содержания Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr и Se, используя метод АЭС с ИСП. Для получения устойчивых во времени растворов всех определяемых элементов применяли 1М HCl .

Для определения кремния этот способ пробоподготовки не подходит. Поэтому проводили сплавление образцов с солями щелочных металлов или использовали классическую схему «Мокрого сплавления» [11].

Переведение проб в раствор с применением закрытых систем.

Для ускорения разложения проб использовали современные автоклавные системы: СВЧ-минерализатор «Минотавр-2» и микроволновую систему MARS 5, в которых микроволновую энергию применяют для нагрева образца. Вещества, такие как вода и другие полярные жидкости, быстро поглощают микроволновую энергию. Образец, помещенный в сосуд, прозрачный для микроволнового излучения, с полярной жидкостью или ионным раствором (обычно кислотой), быстро нагревается, что приводит к разложению или растворению за короткий промежуток времени [12].

Методики растворения.

Для переведения в раствор образцов соединений разнообразного растительного и животного состава чаще всего использовали автоклавное микроволновое растворение с применением модуля MARS 5, позволяющего одновременно растворять 12 проб и варьировать различными смесями кислот. Навеска материала 0,5 -5 г, как правило, полностью растворялась за 50 минут в смеси концентрированных азотной, соляной и плавиковой кислот при температуре 210°C и давлении 2400 кПа. После растворения образцов и удаления плавиковой кислоты остатки переводили с помощью 1М HCl в мерные колбы емкостью 100 мл. Такая высокая концентрация кислоты необходима для получения устойчивых растворов всех определяемых элементов. В случае значительных концентраций макроэлементов (более 100

ppm) полученные растворы перед съемкой разбавляли в 10 раз 1 М HCl. Измерения содержания Se и сопутствующих элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре. Длина волны определения селена – 196,026 нм.

Для определения кремния схему анализа изменяли: навеску материала 0,5 -2 г подвергали двум стадиям разложения, на первой из которых образец и смесь азотной, фтороводородной и соляной кислот в количестве соответственно 3, 5 и 2 мл выдерживали под действием микроволнового излучения при температуре 210°C и давлении 2400 кПа в течение 15 мин. На второй стадии после охлаждения в автоклав добавляли 30 мл борной кислоты и проводили обработку при мощности 600 Вт и температуре 170°C в течение 5 мин.

Для сравнения произведено сплавление проб с Na₂O₂. Результаты анализа после пробоподготовки двумя методами хорошо согласуются между собой. Автоклавное микроволновое растворение с использованием модуля MARS 5 оказалось наиболее эффективным, так как позволило сократить длительность пробоподготовки, снизить расход реактивов и значение фоновой эмиссии по сравнению с методикой пробоподготовки сплавлением, а главное улучшить метрологические характеристики определения элементов: чувствительность и точность.

По сравнению с модулем MARS 5 СВЧ-минерализатор «Минотавр-2» имеет существенные ограничения: количество одновременно разлагаемых проб – 1, более мягкие режимы разложения и использование только азотной кислоты. Поэтому он применялся очень ограниченно для единичных проб с простой минерализацией, например для разложения йогуртов.

Выбор оптимальных аналитических длин волн.

Программное обеспечение спектрометра “ULTIMA-2” дает возможность использовать 125000 эмиссионных спектральных линий. Все эти линии достаточно чувствительны (0,1-20 ppb), что теоретически позволяет определять элементы на уровне 10^{-4} %. Однако при переходе к реальным объектам наблюдается резкое ухудшение метрологических характеристик. В изучаемых образцах матричные элементы (Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe) либо являются легко ионизируемыми элементами (Al, Ca, Mg, K, Na), либо имеют богатый спектр (Fe), и их потенциальные спектральные, ионизационные и другие влияния высоки.

Выбор аналитических длин волн для определения матричных (Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe), сопутствующих (Ag, B, Ba, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) и токсичных элементов (As, Be, Bi, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W и Zr) в

исследуемых объектах включает рассмотрение тех спектральных линий, которые обеспечивают подходящие пределы обнаружения и требуемый минимум поправок на фон и перекрывание спектральных линий. Предварительный выбор аналитических длин волн проводили, пользуясь таблицами и атласами для эмиссионной спектроскопии [13]. Характеристики оптимальных аналитических длин волн для определения Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, W, Zn представлены в таблице 1. Пределы обнаружения элементов-примесей, оцененные с учетом контрольного опыта, составили $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ % масс., за исключением распространенных элементов: Al, Fe, Ca и Si ($1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ %). Общий минеральный анализ проб проводился по программе, разработанной для одновременного определения 30 указанных элементов в широком диапазоне концентраций от 0,001 до 100 ppm. В таблицах 3-7 представлены результаты анализа проб разнообразного состава растительного (в частности, различных частей топинамбура) и животного происхождения (йогурты). Обнаружены значительные количества калия, натрия, алюминия и железа. Литературные данные о влиянии этих элементов на АЭС с ИСП определение селена немногочисленны [6].

Для определения селена выбрали наиболее чувствительную аналитическую линию 196,026 нм, с пределом обнаружения 1,5 ppb.

Пределы обнаружения селена оценивались по формуле:

$$LOD = k \cdot BEC \cdot RSD_0,$$

где: LOD - предел определения (limit of detection);

k – коэффициент, принимается равным 3 для пределов обнаружения при 3σ ;

BEC – концентрация уровня шума;

RSD_0 – относительное стандартное отклонение для нулевого стандарта.

Для оценки пределов определения строится калибровочный график по двум точкам 0 и 5 ppm Se. Калибровка используется для определения концентрации уровня шума BEC. Относительное стандартное отклонение RSD_0 определяется по результатам анализа нулевого стандарта в течение 5 минут.

Таблица 2.

Характеристики аналитических линий определяемых элементов.

№	Элемент	Длина волны	Предел обнаружения, ppb (3σ)
---	---------	-------------	---------------------------------------

		$\lambda, \text{нм}$	В чистом растворе (1 М HCl)	На фоне 100 ppm Ca	На фоне 300 ppm Ca,	На фоне 500 ppm Al, Ca, Na, Fe, Si
1	Al	396,152	0,5	1,5	5,7	7,8
2	Ag	328,068	0,8	1,6	3,2	5,8
3	As	193,695	1,2	5,2	8,2	10,0
4	B	208,959	0,2	2,2	3,9	6,1
5	Ba	433,527	0,2	1,1	3,1	5,0
6	Be	313,042	0,1	0,6	1,8	2,6
7	Bi	206,170	1,5	4,9	9,6	9,9
8	Ca	317,933	0,03	0,8	1,1	4,2
9	Cd	226,502	0,02	0,4	0,9	1,1
10	Co	228,616	0,1	1,5	3,0	7,5
11	Cr	267,716	0,2	1,8	3,0	4,9
12	Cu	324,754	0,15	1,2	2,9	4,5
13	Fe	259,940	0,1	1,0	3,8	8,7
14	K	766,490	1,5	5,8	12	16
15	Li	670,784	1,0	3,8	6,9	7,1
16	Mg	279,553	0,09	1,2	2,9	5,5
17	Mn	257,810	0,05	0,9	1,8	3,6
18	Mo	203,844	0,2	1,8	4,9	4,7
19	Na	589,592	0,6	3,0	5,4	8,8
20	Ni	231,604	0,2	2,5	6,5	8,1
21	Pb	220,353	0,8	3,6	7,2	8,5
22	Sb	217,919	0,9	2,5	4,7	6,3
23	Se	196,026	1,5	3,1	5,4	5,5
24	Si	251,611	1,3	4,0	9,0	12,4
24	Sr	405,783	0,6	1,9	3,5	3,9
25	Sn	189,989	1,0	2,7	5,9	8,7
26	Ti	334,941	0,1	1,6	3,5	4,7
27	V	292,402	0,2	1,9	3,4	4,1
28	W	207,911	0,4	4,2	9,8	12,4
29	Zn	213,856	0,06	0,96	2,4	4,6
30	Zr	343,823	0,6	1,5	2,6	3,5

В качестве нулевого калибровочного раствора использовался стандартный раствор смеси элементов: Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe, содержащий по 100 ppm каждого элемента (приготовленные из металлов высокой степени чистоты).

Таблица 2.

Метрологические характеристики оптимальной аналитической линии АЭС с ИСП определения селена.

Аналитическая линия λ , нм	Пределы обнаружения, ppb		Линейный интервал концентраций ppm	Относительное стандартное отклонение S_r
	Чистый водный раствор	На минеральном фоне растений		
196,026	1,5	5,5	0.002-100	0,08 – 0,003
196,026 (с кассетой для анализа гидридообразующих элементов)	0,2	1,0	0.0002-100	0,10 – 0,005

Второй калибровочный раствор готовился на фоне стандартного раствора смеси элементов: Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe, содержащего по 100 ppm каждого элемента. Концентрация определяемого элемента Se - 5 ppm.

В таблице 2 представлены рассчитанные пределы обнаружения селена. Видно, что пределы обнаружения Se на фоне 100 ppm смеси элементов: Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe значительно отличаются от таковых в чистых растворах и не в лучшую сторону.

Оптимизация условий анализа.

Оптимизация условий анализа, при которых обеспечивалось бы достижение достаточно низких пределов обнаружения элементов, достигалась следующим образом:

во-первых, оптимизацией условий определения индивидуальных элементов в плазме с целью нахождения оптимально-компромиссного режима возбуждения многоэлементного спектра;

во-вторых, оптимизацией условий химической пробоподготовки, обеспечивающей полноту перевода всех элементов в растворы, исключая их потери и получение низких значений холостого опыта, стабильность растворов во времени и т. д.

Существенным фактором является и выбор концентрации матричных элементов в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка - распылитель. Для смеси элементов: Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe благоприятной является концентрация не более 200 ppm.

Повышение точности определений примесей достигается учетом вклада сопутствующих элементов в аналитический сигнал определяемого элемента.

При изучении влияния основных операционных параметров на определение селена нами установлено, что с увеличением мощности разряда интенсивность сигнала селена сначала увеличивается, а затем падает. Для определения селена оптимальная мощность разряда составляет 1,0 кВт.

Было изучено влияние потоков аргона. Найдено, что роль плазмообразующего и охлаждающего потоков газа в изменении метрологических характеристик прибора незначительна, что не противоречит литературным данным [7,8]. Оптимальными оказались потоки плазмообразующего и охлаждающего газов соответственно 0,6 и 14 л/мин.

Также были определены величины потока транспортирующего газа и установлено оптимальное значение, равное 0,8 л/мин. Оптимальная высота зоны наблюдения -15 мм над уровнем индуктора.

Было изучено влияние скорости ввода пробы при помощи распылителя Мейнхарда на величину аналитического сигнала. Изменение скорости подачи пробы с 0,2 мл/мин до 2 мл/мин существенно не изменяет метрологические характеристики, в частности, минимальную концентрацию определяемых элементов. Оптимальная скорость подачи пробы -1 мл/мин.

Так как различные образцы содержат элементы в широком диапазоне концентраций, была изучена линейность графиков при определении элементов. Установлено, что графики линейны в интервале концентраций от 0,01 до 100 ppm. Линейный участок градуировочной зависимости 5 порядков позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ, используя один раствор пробы без дифференцированного разбавления для элементов с разным содержанием, что сокращает время аналитических работ, расход реактивов, горючих газов и электроэнергии.

Влияние кислот на определение селена

Было изучено влияние кислот на АЭС с ИСП определение селена. На графике 1 представлены зависимости аналитических сигналов селена от природы и концентрации кислот, находящихся в анализируемом растворе. Из полученных кривых следует, что повышение концентрации кислоты приводит к понижению интенсивности аналитических сигналов, причём степень изменения зависит и от природы кислоты. Серная кислота ($C = 2,5$ М) понижает аналитический сигнал на 20%, а соляная и азотная кислоты той же концентрации – на 10%.

Депрессирующее действие кислот связано с понижением температуры плазмы, вследствие повышения затрат энергии на атомизацию молекул кислот. Для уменьшения погрешности определения элементов

градуировочные и анализируемые растворы готовили по возможности одинаковыми по составу кислот.

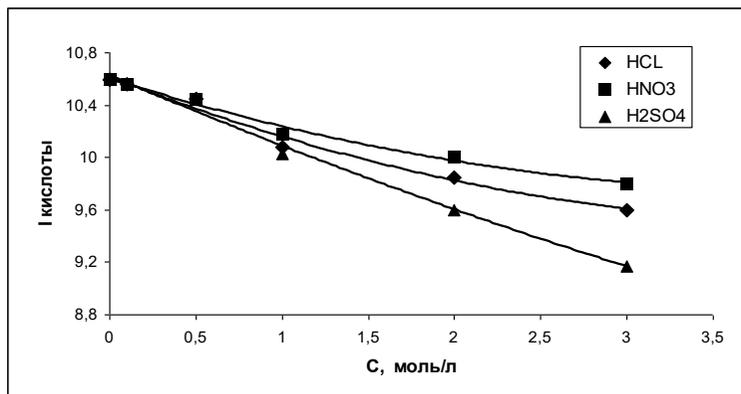


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала селена от природы и концентрации кислоты.

Влияние матрицы на определение селена.

При разработке конкретных методик анализа объектов растительного и животного происхождения учитывали их специфику: необходимость определения ничтожно малых количеств селена и токсичных элементов, связанных по природе происхождения со специфическими органическими соединениями, присутствие в пробе в преобладающих и переменных количествах элементов, составляющих основу природных объектов (Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe и т.д.).

Было изучено изменение величин аналитических сигналов селена в зависимости от изменения концентраций матричных элементов (Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe и т.д.) Калибровочные графики для определения Se одинаковы для чистых растворов и содержащих не более 100 ppm Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe. Для значительного числа исследуемых проб содержания матричных элементов в получаемых после минерализации растворах не превышали указанного предельного значения. Для больших содержаний матричных элементов (более 100 ppm) необходимо строить калибровочные графики, используя растворы, имитирующие матричный состав анализируемых образцов, или применять метод добавок, или вводить поправочные коэффициенты для получения правильных результатов.

Для градуировки плазменного спектрометра и контроля правильности результатов анализа готовили многоэлементные стандартные растворы, моделирующие полный химический состав анализируемых проб (как матричный катионный состав, так и кислотность растворов).

На фоне сложных матриц особенно затруднено определение элементов вблизи пределов их обнаружения. Это обусловлено и временным дрейфом фона, и сложной формой фона в области аналитической линии, и слабой интенсивностью сигнала. Увеличение времени интегрирования снижает пределы обнаружения, но не решает проблему влияния матрицы. Это в первую очередь искривление градуировочных графиков вследствие заметного изменения аналитических сигналов элементов вблизи пределов их обнаружения и, следовательно, ухудшение метрологических характеристик определения элементов. При определении элементов вблизи пределов их обнаружения (5 ppb) на их аналитические сигналы начинают влиять и другие элементы-примеси (при их содержании более 10 ppm). В литературе встречается много работ по изучению калибровочных функций для анализа больших концентраций, и практически нет работ по уменьшению погрешностей определения малых концентраций [14]. Для учёта матричного влияния при определении селена и других микроэлементов вблизи пределов обнаружения использовали метод орторекурсивных разложений для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов [15-16]. Так как орторекурсивные разложения по системе Фабера-Шаудера со сдвигами выдерживают любое конечное множество ошибок, применение данного метода при построении калибровочных функций позволило значительно уменьшить погрешность вычислений, учесть влияние многих матриц при определении селена и ускорить проведение аналитических измерений.

Это сделало возможным проводить прямое АЭС с ИСП определение низких концентраций селена (от 0,005 ppm) в анализируемых растворах с улучшенными метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (S_r) определения селена не превышало 0,10.

При необходимости для компенсации низкочастотного дрейфа и частичных спектральных наложений проводили фоновую коррекцию в непосредственной близости от аналитической линии селена и использовали метод добавок. Нижний предел количественного обнаружения селена, оценённый экспериментально, равен 0,005 мкг/мл, что при исходной навеске 2 г и объёме рабочего раствора 25 мл составляет 0,06 мкг/г или $6 \cdot 10^{-6}\%$. В ряде случаев, когда содержание сопутствующих минеральных элементов (минеральный состав) в пробе не очень высокое (менее $n\%$), предел обнаружения селена можно снизить до $1 \cdot 10^{-6}\%$, увеличив навеску образца до 5 г и (или) уменьшив объём реакционного раствора до 10 мл.

Использование приставки для анализа гидридообразующих элементов позволяет снизить предел обнаружения селена до $1 \cdot 10^{-7}\%$. Правильность полученных результатов определения селена контролировали, используя метод «введено-найдено» и сопоставляя результаты анализа, выполненные данным методом и независимым. В качестве независимого служил флуоресцентный метод анализа или экстракционно-абсорбционный метод определения селена в форме селеноорганических соединений с гексенон-1 в графитовой печи. Систематической погрешности не установлено.

Линейный участок градуировочной зависимости 5 - 6 порядков позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ, используя один раствор пробы без дифференцированного разбавления для элементов с разным содержанием, что сокращает время аналитических работ, расход реактивов, горючих газов и электроэнергии, а главное, решается проблема проведения анализа из ограниченного объема аналита.

Обсуждение результатов

По разработанным программам проводился анализ проб. В таблицах 3-6 представлены результаты определения матричных: Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe, сопутствующих: Ag, B, Ba, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Zn и токсичных элементов: As, Be, Bi, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W, Zr и Se в различных продуктах животного и растительного происхождения. Величина относительного стандартного отклонения (S_r) составляет 0,03 - 0,10. Из-за отсутствия стандартных образцов состава для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными других методов: атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС с ИСП) и метода: «введено – найдено». Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами (таблица 7).

Таблица 3.

 Результаты АЭС с ИСП определения селена и других элементов в различных частях
 топинамбура

Элемент	Массовое содержание, %								
	урожайный			фиолет де ренис			скороспелка		
	стебли	листья	плоды	стебли	листья	плоды	стебли	листья	плоды
Al	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$
B	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Ba	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Be	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ca	0,780	2,37	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,475	1,750	$2,48 \cdot 10^{-2}$	0,532	2,580	$8,14 \cdot 10^{-2}$
Cd	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Co	$5 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Cr	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,59 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$6,06 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$	$3,79 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$
K	0,198	0,228	1,360	0,506	0,360	1,166	1,813	1,270	2,245
Mg	$7,65 \cdot 10^{-2}$	0,377	$8,94 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$6,19 \cdot 10^{-2}$	$38,4 \cdot 10^{-2}$	$5,21 \cdot 10^{-2}$
Mn	$9,35 \cdot 10^{-3}$	$3,07 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$5,72 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
Mo	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Na	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,43 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$5,22 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Se	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,47 \cdot 10^{-4}$
Si	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$

ИМЕТ РАН
80 лет

Sr	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$
Ti	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$6,94 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7,99 \cdot 10^{-3}$	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$
V	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$
W	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Zn	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$
Zr	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Таблица 4.

Результаты АЭС с ИСП определения селена и других элементов в различных частях
Тописолнечника «Малыш».

Элемент	Без обработки Se (контроль)-3 ряд от ВВП			Без обработки Se (контроль)-1 ряд от ВВП			Опыт с Se – 2 ряд от ВВП		
	стебли	листья	клубни	стебли	листья	клубни	стебли	листья	клубни
Al	$7,83 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$5,21 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$3,90 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$
As	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
B	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$9,59 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$9,52 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Ba	$8,53 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
Bi	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ca	0,945	4,860	0,146	0,863	4,359	0,121	1,040	4,425	0,116
Cd	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Co	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$5,97 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$7,87 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$
K	4,303	1,057	2,056	3,614	1,256	2,243	3,607	0,981	2,206
Mg	$8,80 \cdot 10^{-2}$	0,382	$7,91 \cdot 10^{-2}$	$6,71 \cdot 10^{-2}$	0,404	$8,19 \cdot 10^{-2}$	$8,75 \cdot 10^{-2}$	0,351	$8,30 \cdot 10^{-2}$
Mn	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Mo	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

ИМЕТ РАН
80 лет

	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Na	8,00*1 0 ⁻³	2,22*1 0 ⁻³	6,77*1 0 ⁻³	8,91*1 0 ⁻³	1,79*1 0 ⁻³	6,40*1 0 ⁻³	9,69*1 0 ⁻³	1,61*1 0 ⁻³	6,83*1 0 ⁻³
Ni	<1*10 ⁻⁵								
Pb	<1*10 ⁻⁵								
Se	<1*10 ⁻⁵	4*10 ⁻⁵	1,5*10 ⁻⁴	<1*10 ⁻⁵					
Sr	5,88*1 0 ⁻³	1,73*1 0 ⁻²	8*10 ⁻⁴	4,99*1 0 ⁻³	2,87*1 0 ⁻²	6,8*10 ⁻⁴	5,76*1 0 ⁻³	1,58*1 0 ⁻²	6,6*10 ⁻⁴
Ti	<1*10 ⁻⁴	1,33*1 0 ⁻³	<1*10 ⁻⁴	<1*10 ⁻⁴	2,3*10 ⁻⁴	<1*10 ⁻⁴	<1*10 ⁻⁴	1,30*1 0 ⁻³	<1*10 ⁻⁴
V	<1*10 ⁻⁶								
Zn	2,61*1 0 ⁻³	6,46*1 0 ⁻³	2,2*10 ⁻⁴	4,23*1 0 ⁻³	7,50*1 0 ⁻³	5,8*10 ⁻⁴	5,18*1 0 ⁻³	6,66*1 0 ⁻³	3,8*10 ⁻⁴

Разработанные новые методики определения элементов выгодно отличаются от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от 1·10⁻⁶ до n·10% в различных продуктах животного и растительного происхождения с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (Sr) меньше 0,10 и не превышает Sr других методов.

Таблица 5.

Результаты АЭС с ИСП определения селена и других элементов в продуктах растительного и животного происхождения

Элемент	Массовое содержание, мг/кг						
	Йогурт	Пищевые волокна		Топинамбур 2005		Топинамбур 2006	
		1	1а	2	2а	3	3а
Ag	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al	0,80	151,65	110,70	27,00	19,96	68,4	39,50
B	2,19	32,80	41,87	7,31	9,03	8,96	9,98
Ba	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bi	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ca	920,00	5128	6238	1272,00	1390,00	143	159,00
Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Co	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

ИМЕТ РАН
80 лет

Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	1,75	937,00	938,00	587,00	359,00	96,4	81,10
K	0,198	0,228	1,360	0,506	0,360	1,166	1,813
Mg	130	498	534	632	723,00	598	697,00
Mn	0,32	103	129,00	<0,1	6,30	3,45	24,78
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na	61,80	170,00	206,60	66,32	83,39	45,8	49,00
Ni	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Se	<0,01	<0,01	0,60	0,80	2,80	0,96	3,88
Si	3,84	29,9	114,9	<0,1	40,3	1,65	16,79
Sn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sr	8,19	73,63	96,55	8,6	8,99	10,3	18,5
Ti	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
V	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	2,7	202	529	51,37	49,5		15,89
Zr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Таблица 6.

Результаты АЭС с ИСП определения селена и других элементов в йогуртах

Элемент	Массовое содержание, %							
	1	2	3	4	4а	5	6	7
Ag	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Al	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-16}$	$0,74 \cdot 10^{-4}$	$0,79 \cdot 10^{-4}$
B	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$
Ba	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ca	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$9,44 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,085	0,085	$8,51 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Cd	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$5,69 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Fe	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$9,16 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$6,72 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$13,80 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$
K	0,157	0,21	0,20	$2,09 \cdot 10^{-3}$	0,198	0,2	0,16	0,151

ИМЕТ РАН
80 лет

Mg	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$138,2 \cdot 10^{-4}$	$13,1 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$
Mn	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$0,83 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$0,29 \cdot 10^{-4}$	$0,38 \cdot 10^{-4}$
Mo	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$4,09 \cdot 10^{-6}$	$7,18 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Na	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$6,44 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$
Ni	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$				
Pb	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$				
Sb	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$				
Se	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Si	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$				
Sr	$3,40 \cdot 10^{-3}$	$6,10 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$0,84 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Ti	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$				
V	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$				
W	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$				
Zn	$6,68 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,58 \cdot 10^{-4}$

Таблица 7.

Результаты определения элементов в топинамбурах, полученные различными методами (n=3, P=95).

Элемент Аналитическая длина волны. Предел обнаружения, (ppb)	№ образца	АЭС с ИСП		МС с ИСП, ААС (или другой метод)	
		Содержание, %	S _r	Содержание, %	S _r
Al 396,152 нм 2,5 ppb	1	0,0036	0,10	0,0040	0,15
	2	0,051	0,05	0,054	0,06

ИМЕТ РАН
80 лет

Ba 433,527 нМ 2,5 ppb	1	0,0082	0,10	0,0080	0,10
	2	0,019	0,06	0,017	0,07
Ca 317,933 нМ 2,0 ppb	1	0,28	0,10	0,27	0,10
	2	4,90	0,05	4,81	0,06
Co 228,616 нМ 3,0 ppb	1	$<1 \cdot 10^{-5}$		$<1 \cdot 10^{-4}$	
	2	0,0001	0,08	0,000095	0,18
Cr 267,716 нМ 1,5ppb	1	$<1 \cdot 10^{-5}$	0,10	$<1 \cdot 10^{-5}$	0,16
	2	0,00004	0,10	0,00005	0,16
Cu 324,754 нМ 2,0 ppb	1	0,0022	0,10	0,0020	0,10
	2	$<1 \cdot 10^{-4}$		$<1 \cdot 10^{-4}$	
Fe 259,940 нМ 3,5 ppb	1	0,0019	0,10	0,0022	0,09
	2	0,039	0,07	0,036	0,06
K 766,490 нМ 5,5 ppb	1	0,54	0,10	0,59	0,09
	2	4,56	0,04	4,63	0,06

ИМЕТ РАН
80 лет

Mg 279,553 нм 2,5 ppb	1	0,036	0,10	0,037	0,16
	2	0,61	0,03	0,64	0,08
Mn 259,373 нм 1,5 ppb	1	0,0001	0,10	0,000094	0,10
	2	0,0056	0,07	0,0053	0,07
Mo 203,844 нм 3,5 ppb	1	$<1 \cdot 10^{-5}$	0,10	$<1 \cdot 10^{-5}$	0,15
	2	0,00042	0,07	0,00045	0,09
Na 589,592 нм 3,5 ppb	1	0,0014	0,10	0,0012	0,15
	2	0,012	0,10	0,013	0,10
Ni 231,604 нм 3,5 ppb	1	$<1 \cdot 10^{-5}$		$<1 \cdot 10^{-5}$	
	2	0,00029	0,08	0,00020	0,10
Pb 220,353 нм 4,5 ppb	1	$<1 \cdot 10^{-5}$		$<1 \cdot 10^{-5}$	
	2	0,00011	0,08	0,00010	0,08
Se 196,026 нм 5,5 ppb	1	0,00012	0,10	0,00015	0,12
	2	0,00062	0,10	0,00062	0,10

ИМЕТ РАН
80 лет

Si	1				
251,611 нм		0,0034	0,09	0,0039	0,12
12 ppb					
	2				
		0,045	0,05	0,040	0,08
Sr	1				
405,783 нм		$<1 \cdot 10^{-5}$	0,10	$<1 \cdot 10^{-4}$	0,19
1,5 ppb					
	2				
		0,081	0,06	0,086	0,17
V	1				
310,230 нм		$<1 \cdot 10^{-5}$		$<1 \cdot 10^{-5}$	
1,5 ppb					
	2	0.00023			
			0.08	0,00025	0,10
Zn	1	0.0002			
213,856 нм			0.10	0,0003	0,18
1,5 ppb					
	2				
		0,0021	0,08	0,0028	0,17

Изучение устойчивости растворов селена, полученных способом лазерной абляции

Экспериментально полученные способом лазерной абляции [3] растворы селена изучались в течение нескольких лет. Методом АЭС с ИСП в растворах определялась концентрация селена. На рис.2 показана зависимость изменения концентрации селена в растворе от времени. В течение длительного времени концентрация растворов не менялась. Резкое уменьшение концентрации Se произошло после четырех лет хранения растворов, а точнее после аномально жаркого лета 2010 года.

Из полученных результатов следует, что метод лазерной абляции подходит для изготовления устойчивых во времени водных растворов наноразмерного селена. Данный материал пригоден для изготовления биологически активных препаратов и может быть использован для создания принципиально нового способа обогащения наноразмерным селеном сырья функциональных продуктов. На основе наночастиц Se созданы биопрепараты нового поколения, успешно испытанные в растениеводстве [17].

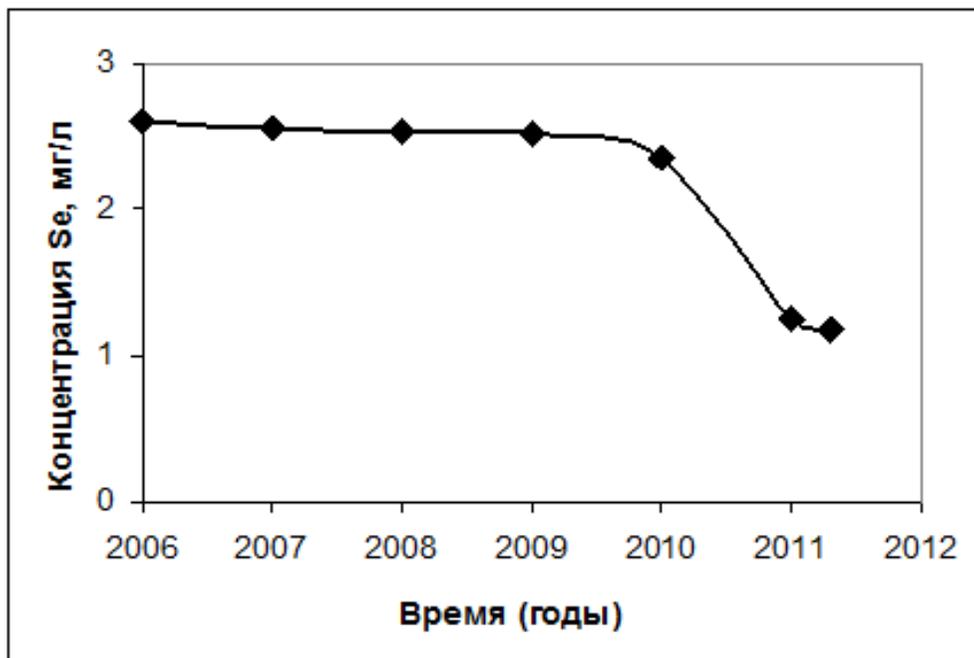


Рис.2. Зависимость устойчивости растворов селена от времени.

Выводы

Разработаны методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения селена и сопутствующих минеральных элементов, выгодно отличающиеся от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10\%$ в различных продуктах животного и растительного происхождения с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (S_r) 0,10 – 0,003. Нижний предел количественного обнаружения селена составляет 0,006 мкг/мл или $6 \cdot 10^{-6}\%$. В ряде случаев, когда содержание сопутствующих минеральных элементов проб не очень высоко, предел обнаружения селена можно снизить до $1 \cdot 10^{-6}\%$.

Новые аналитические методики являются неотъемлемой составной частью исследований по получению высокоэффективных препаратов на основе наноразмерного селена для разработки нового способа обогащения селеном растительного сырья с целью производства функциональных продуктов питания, в том числе птицеводческих продуктов для решения проблемы дефицита селена в рационе человека.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта по программе фундаментальных исследований президиума РАН: «Разработка методов диагностики и исследования структуры и свойств металлических функциональных и наноразмерных материалов».

Литература

1. В.Н. Богачев, Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис, В.А. Волченкова. Природные селеносодержащие материалы. Перспективные материалы 2007, №3, с. 37-40.
2. Богачев В.Н., Коваленко Л.В., Иванов Л.И., Фолманис Г.Э., Волченкова В.А. Суспензии наноразмерного селена в растениеводстве. Перспективные материалы, 2008, № 2, с. 54-56.
3. Е.Е. Казилин, Г.Э. Фолманис, Л.И. Иванов, Л.В. Коваленко, М.И. Маркевич, А.С. Подольцев, В.А. Янушкевич, В.А. Волченкова. Формирование методом лазерной абляции коллоидного раствора селена в воде. Перспективные материалы, 2006, №3, с.30-33.
4. Томпсон М., Уолш Д. «Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой». М.: Недра, 1988г., 288 с.
5. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.: ВИНТИ, 1990, 255 с.
6. Н.А. Андреева. Применение метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения содержания селена в топинамбуре. Материалы IV ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" Москва, ИМЕТ РАН 20-22 ноября 2007 г.
7. Черевко А.С., Байдина Н.Л. Гидридно-атомно-абсорбционное определение селена в почвах. Тезисы 1-ой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ 2009) г. Новосибирск, 11-16 октября 2009 года.
8. Е.В. Полякова, Л.Н. Комиссарова, И.В. Николаева, А.И. Сапрыкин. МС анализ высокочистого теллура и его диоксида с предварительным концентрированием микропримесей. Тезисы 1-ой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ 2009) г. Новосибирск, 11-16 октября 2009 года.
9. Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И. Оценка возможностей атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электротермическим испарением проб для анализа высокочистых реактивов. ЖАХ Т.69, №6, 2014, с.652-659.
10. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976, с. 121-125.
11. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Москва. Химия. 1984. 432 с.
12. Кубракова И.В., Горопченова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях. ЖАХ Т.68, №6, 2013, с.524-534.
13. Boumans P.W. J.M. Line Coincidence Tables for Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectrometry. Vol.1,2. Oxford. Pergamon Press. 1984, 902 p.

14. Nygaard D.D., Chase D.S., Leighty D.A. Определение элементов вблизи предела обнаружения с помощью последовательно сканирующего эмиссионного спектрометра с индукционной плазмой. *Appl. Spectrosc.*, 1983, 37, №5, p.432-435.
15. Лукашенко Т.П. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера-Шаудера. Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2000, с. 168.
16. Паунов А.К. Применение методов аппроксимации для построения калибровочных функций при определении низких концентраций элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Перспективные материалы. Специальный выпуск, ноябрь 2008, №5, с.253-257.
17. Волченкова В.А., Андреева Н. А., Казенас Е.К., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э.
18. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для исследования влияния наночастиц селена на различные сорта топинамбура. Материалы I Международной конференции «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль) 2008 г.