

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-12-20

УДК (UDC) 543.427.4

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ¹

© Алексей Валерьевич Малков², Александр Юрьевич Кожевников^{2,3},
Татьяна Михайловна Константинова², Дмитрий Сергеевич Косяков^{2,3},
Анастасия Эдуардовна Паршина²

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (проект № 4.2518.2017/4.6).

² Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», г. Архангельск, Россия; e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

³ ФИЦКИА РАН, г. Архангельск, Россия.

Статья поступила 21 марта 2017 г.

Выполнено сравнение различных вариантов подготовки пробы водорослей для определения микроэлементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО): суспендирования со стабилизатором (додецилсульфатом натрия) и Triton X-100; частичного кислотного разложения; полного кислотного разложения в автоклаве. Использование стабилизатора суспензии Triton X-100 улучшает воспроизводимость определения по сравнению с додецилсульфатом натрия. Полное кислотное разложение улучшает воспроизводимость результатов определения микроэлементного состава водорослей при существенном снижении экспрессности анализа относительно прочих рассмотренных вариантов. При этом понижение уровня фонового рассеяния приводит к уменьшению пределов обнаружения большинства элементов, вследствие чего в кислотной вытяжке водорослей можно определять ряд металлов, не обнаруживаемых в суспензиях. Сравнение полученных результатов показывает, что для K, Ca, Ti, V, Sr, Pb, Cr, Mn и Sr предел обнаружения ниже в случае полного кислотного разложения, для Fe, Co, Zn он существенно не изменяется, а для Cu и Ni — увеличивается. Таким образом, полное кислотное разложение является предпочтительным методом пробоподготовки как с точки зрения пределов обнаружения большинства элементов, так и с точки зрения внутрилабораторной воспроизводимости. Для большинства определяемых элементов предел обнаружения составляет 0,3 – 0,6 мг/кг. Достигнутые значения сопоставимы с пределами обнаружения элементов методом ИСП-АЭС и уступают методам ААС и ИСП-МС. Определение в образцах водорослей элементов, образующих легколетучие соединения (Cl, Br, I, Hg), методом РФА ПВО нецелесообразно.

Ключевые слова: метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением; РФА ПВО; водоросли-макрофиты; микроэлементный состав; микроволновая пробоподготовка.

IMPROVEMENT OF THE SAMPLE PREPARATION IN DETERMINATION OF THE MICROELEMENT COMPOSITION OF BROWN ALGAE USING X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS WITH TOTAL EXTERNAL REFLECTION

© Aleksey V. Malkov,¹ Aleksandr Yu. Kozhevnikov,^{1,2} Tatyana M. Konstantinova,¹
Dmitry S. Kosyakov,^{1,2} and Anastasiya E. Parshina¹

¹ M. V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Core Facility Center “Arktika,” Arkhangelsk, Russia;
e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

² Federal Center for Integrative Arctic Research, Arkhangelsk, Russia.

Submitted March 21, 2017.

We consider the features of sample preparation in determination of the microelement composition of algae using x-ray fluorescence analysis with total external reflection (TXRF). It is shown that complete acid decomposition in a microwave oven is the preferred method of sample preparation, which improves the intra-laboratory reproducibility of the results and reduces the detection limits for the majority of the detectable elements upon TXRF determination of the elemental composition of algae. The detection limit ranges within 0.3 – 0.6 mg/kg for most of the studied ele-

ments. Determination of the elements forming volatile compounds (Cl, Br, I, Hg) in algae samples using TXRF method appeared inexpedient.

Keywords: x-ray fluorescence analysis with total external reflection; TXRF; algae-macrophytes; microelement composition; microwave sample preparation.

Определение элементного состава водорослей представляется важной задачей, в частности, для оценки степени загрязнения различных территорий тяжелыми металлами [1].

В качестве экологических токсикантов в растительности часто определяют тяжелые металлы [1]. Допустимые значения содержания тяжелых металлов для нерыбных объектов промысла (водоросли и травы морские) составляют (мг/кг): As — 5,0; Pb — 0,5; Cd — 1,0; Hg — 0,1 [2]. Из-за низких значений предельно допустимых концентраций элементов в растительном сырье для их определения используют ограниченное число методов, отличающихся по точности, временным затратам и стоимости анализа [2].

В настоящее время для анализа биологических образцов используют такие инструментальные методы, как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), нейтронно-активационный анализ (НАА) и др. [3]. Определение тяжелых металлов в растительности также важно при использовании высших растений для очистки загрязненных сред (фиторемедиации) и в биологии растений [4].

В работах [5, 6] 30 основных микроэлементов в растениях определяли методом НАА. Пределы обнаружения определяемых элементов составили (%): Na, Ca, Fe — 10^{-2} ; Rb, Sr, Ba, Zn, Co, Br — 10^{-4} ; Cr, As, Se, Sb, Ag, Au, Cs, Hf, Ta, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U — 10^{-6} .

В работе [7] показана возможность совместного использования ИСП-МС и ИСП-АЭС для определения элементов в растворе, полученном после автоклавного растворения проб растительного происхождения. Пределы обнаружения в зависимости от определяемого элемента составляют: Na, B, Mg, Al, P, S, K, Ca, Fe — 1 – 20 мкг/г; Sc, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sn — 0,1 – 1 мкг/г; Li, V, Co, Ga, Sr, Y, Rh, Pd, Ag — 10 – 100 нг/г; Be, Cd, In, Sb, Te, Cs, Ba и РЗЭ — менее 10 нг/г [6].

Авторы работ [8 – 14] для анализа растительных образцов использовали метод ААС. Уровень определяемых содержаний элементов составляет (мг/кг): Cu — 0,7 – 96; Zn — 2 – 100; Mn — 6 – 700; Pb — 0,06 – 7; Cd — 0,01 – 0,8; Cr — 0,01 – 3; Ni — 0,06 – 7.

Для определения элементного состава растительного сырья часто используют метод ИСП-МС [15, 16]. Предел обнаружения тяжелых металлов после кислотного разложения образцов составляет 0,1 – 1 мг/дм³.

Одновременно с этим происходит развитие методов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Для определения металлов в растительности также используют методы РФА и РФА ПВО, которые позволяют проводить многоэлементный анализ и отличаются простой пробоподготовкой, высокой производительностью и низкой стоимостью единичного определения [17 – 20]. В работах [21, 22] показана возможность использования РФА для определения элементов в растительном сырье. В работах [23 – 28] описано определение Ca, Fe, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb методом РФА в образцах растений без химического или термического разложения. При пробоподготовке растительное сырье измельчали и прессовали в таблетку на подложке из борной кислоты. Значения пределов обнаружения [23] составляют от десятых долей мкг/г (для Ni, Cu, Zn, Mn) до 1,5 – 4 мкг/г (для Ca, Cr, Fe, Sr, Cr, Ti, Ba, Pb).

В работах [28, 29] определяли микроэлементный состав растительного сырья методом РФА при другом варианте пробоподготовки: сырье озоляли методом «мокрой» минерализации азотной кислотой, анализируя полученные зольные остатки [28]. В работе [29] анализ проводили после озоления и прессования из золы таблетки на подложке из борной кислоты. Такой вариант пробоподготовки имеет свои недостатки: процесс становится более длительным и трудоемким, увеличивается риск загрязнения пробы или потери части определяемых элементов.

В работе [30] показано, что методы РФА и РФА ПВО хорошо подходят для определения K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb и Sr в некоторых видах сирийских лекарственных растений. Авторы работы [31] использовали метод РФА ПВО для определения Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в листьях деревьев разных видов с использованием кислотного разложения проб при микроволновом озолении.

В работе [32] предложена методика одновременного определения K, Ca, S, Mn и Sr методом РФА ПВО в образцах листьев *Arabidopsis thaliana* с пределами обнаружения, сопоставимыми с методом ИСП-МС. При этом авторы отмечают возможность получения точных и надежных результатов при анализе образцов массой до 0,3 мг.

В работе [33] предложена быстрая, простая и надежная методика многоэлементного анализа растительных продуктов с использованием метода РФА ПВО. Образцы суспендировали в деионизированной воде. Показано, что присутствует риск загрязнения и

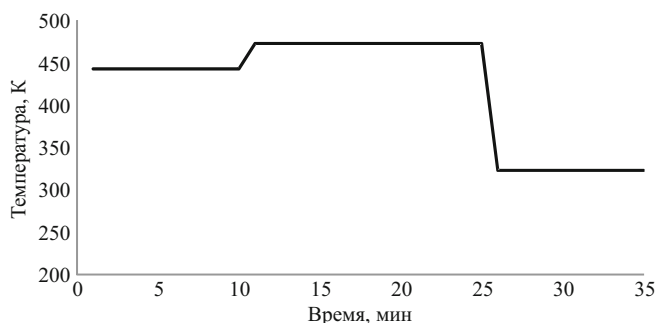


Рис. 1. Температурный график кислотного разложения проб в микроволновой печи

потерь анализов, который снижается по сравнению с кислотным разложением.

Таким образом, РФА ПВО является относительно молодым, но перспективным методом анализа образцов растительного происхождения, наиболее эффективным при определении малых количеств элементов. Низкие пределы обнаружения, возможность одновременного определения до 30 элементов в пробе при относительно малой стоимости анализа ставят РФА ПВО в один ряд с наиболее эффективными инструментальными аналитическими методами.

При использовании метода РФА ПВО для определения различных элементов в растительности недостаточно изучено влияние различных способов пробоподготовки. Работ по определению металлов методом РФА ПВО в водорослях практически не встречается.

В качестве объектов исследования брали бурые водоросли *Fucus vesiculosus* и *Laminaria saccharina*. Пробы отбирали в прибрежной зоне северной и северо-восточной частей архипелага Новая Земля, южной части архипелага Земля Франца-Иосифа, острова Колгуев, полуострова Канин Баренцева моря, островов Сосновец, Большой Соловецкий, Русский Кузов Белого моря.

Образцы высушивали в лабораторных условиях в течение не менее трех суток, поддерживая в помещении повышенную температуру (40 °С) с помощью тепловой пушки.

Аппаратура и реактивы. Использовали государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов металлов V, Cr (VI), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi (1 мг/см³), Fe (III) (10 мг/см³) с погрешностью аттестованного значения не более 1 % ($P = 0,95$). В качестве внутреннего стандарта использовали стандартный образец галлия Gallium standard solution 1,000 ± 0,002 г/л ICP (Panreac, Reference standard acc. NIST SRM 3119 a), разбавленный до концентрации 2,50 мг/дм³. Стандартные растворы готовили с использованием ГСО состава металлов, разбавляя взятые с помощью микропипеток-дозаторов аликвоты в мерных колбах деионизированной водой с удельным сопротивлением 18,2 МОм · см, которую получали с

помощью установки Simplicity UV (Millipore, Германия). Для стабильности стандартные растворы подкисляли концентрированной азотной кислотой (осч, ГОСТ 11125), перегнанной без кипения с использованием установки Saville DST-1000. В качестве стабилизатора суспензии использовали додецилсульфат натрия NaC₁₂H₂₅SO₄ (Sigma) и Triton X-100 [C₈H₁₇-C₆H₄(OCH₂CH₂)_nOH for analysis, Merck].

Для анализа использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр полного внешнего отражения S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия) в модификации с модулем высокой эффективности и автоматической загрузкой проб. Источником возбуждающего излучения служит рентгеновская трубка максимальной мощностью 37 Вт (50 кВ, 750 мкА) с Мо-анодом, оборудованная многослойным Ni/C-монокроматором (энергия — 17,5 кэВ). Детектор — кремниевый дрейфовый, с термоэлектрическим охлаждением, площадью 30 мм². Максимальная скорость счета — более 100 тыс. имп/с, энергетическое разрешение — <150 эВ на линии MnKα.

Пробоподготовка. Пробу водорослей измельчали в мелкодисперсный порошок с помощью планетарной шаровой мельницы Retsch PM 100. Использовали гарнитуру из карбида вольфрама. Скорость вращения планетарного диска составляла 400 мин⁻¹, время размола — 5 мин. Фракцию образца с размером частиц менее 63 мкм далее использовали для приготовления суспензии или полного кислотного разложения.

Для приготовления суспензии навеску образца водорослей (0,01 г) помещали в вialу, добавляли 900 мкл раствора стабилизатора и 100 мкл стандартного раствора галлия. В качестве стабилизатора использовали 1 %-ный раствор Тритона X-100 или додецилсульфата натрия. После смешивания компонентов вialы с образцами помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин для гомогенизации и получения устойчивой суспензии.

Минерализацию проб водорослей проводили в микроволновой печи Torwave (Analytik Jena, Германия). Для этого навеску образца (не менее 0,250 г) переносили в автоклав, добавляли 10 мл концентрированной азотной кислоты и выдерживали 3 ч. Затем добавляли 10 мл деионизированной воды и помещали в микроволновую печь для разложения в температурном режиме, представленном на рис. 1, с мощностью 870 Вт. По окончании разложения пробы автоклавы охлаждали до комнатной температуры, после чего раствор переносили в мерную колбу объемом 50 мл. Аналогичным образом готовили холостую пробу.

Методика анализа методом РФА ПВО. На кварцевый прободержатель наносили 10 мкл суспензии водорослей и высушивали в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре, чтобы избежать потерь летучих элементов (хлор, бром, йод). После высушивания образца в течение 15 мин определяли Cl, Br и I. После

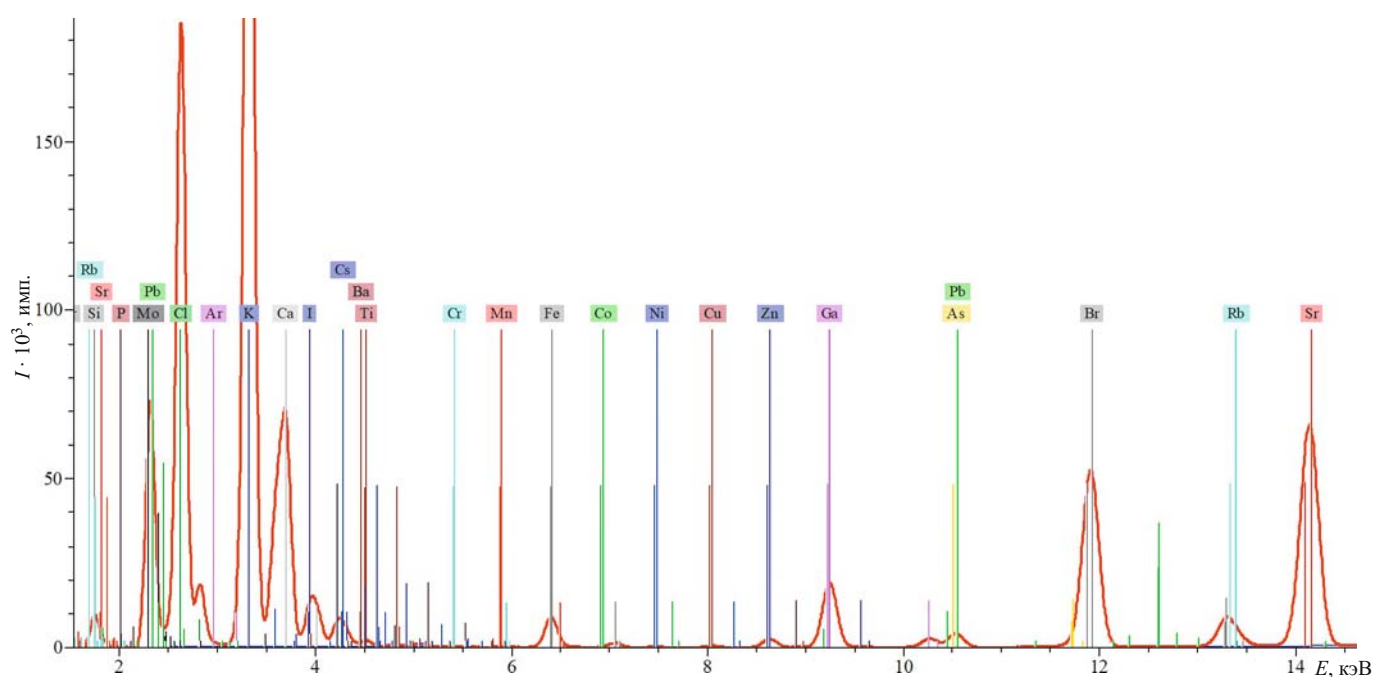


Рис. 2. Спектр образца ламинии в виде суспензии

этого на прободержатель с сухим остатком наносили 10 мкл концентрированной азотной кислоты для снижения фоновой сигнала за счет удаления галогенидов и высушивали на плитке при 65 °С в течение 5 мин. Прободержатель с сухим остатком снова помещали в прибор и определяли остальные элементы при ускоряющем напряжении 50 кВ, токе 60 мкА и времени экспозиции 1200 с. Режим деконволюции спектра — Profile Bayes normal fit. Концентрацию элементов рассчитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали Ga, внесенный в раствор в концентрации 250 мкг/дм³.

Полученные концентрации металлов (мкг/дм³) пересчитывали в массовые доли элемента (ω , %) в исходном образце с учетом массы навески (0,01 г) и объема приготовленной суспензии (0,001 л).

Анализ суспензий водорослей. Метод РФА ПВО позволяет анализировать твердые образцы в виде суспензий. Для получения стабильной суспензии необходимо добавление стабилизатора — поверхностно-активного вещества. В качестве стабилизатора суспензии мы использовали 1 %-ные растворы Triton X-100 и додецилсульфата натрия (был выбран по причине низкой стоимости и высокой доступности).

Спектр суспензии ламинии приведен на рис. 2.

Полученные значения содержаний микроэлементов и коэффициенты вариации повторяемости приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 приведены результаты анализа многоэлементного стандартного раствора (125 мкг/л), взятого в качестве модельного. Поскольку фоновое рассеяние излучателя, полученное из истинного раствора, всегда ниже, чем излучателя,

приготовленного из суспензии, соотношение сигнал/шум для модельного раствора заведомо выше.

По данным табл. 1 можно сделать вывод, что использование Triton X-100 в качестве стабилизатора суспензии улучшает воспроизводимость определения. Об этом можно судить по значениям коэффициента вариации, которые ниже при использовании Triton X-100 по сравнению с додецилсульфатом натрия. Однако воспроизводимость результатов, полученных с использованием Triton X-100, все же существенно ниже, чем для многоэлементного стандартного раствора.

Необходимо также отметить, что при использовании данного способа прободоподготовки наблюдается расхождение в результатах определения некоторых элементов. Вероятнее всего, это связано с потерями части летучих элементов в процессе высушивания прободержателя с нанесенной суспензией. Расхождение для K и Sr мы связываем с нестабильностью суспензии, поэтому суспензирование не является подходящим способом прободоподготовки.

При дальнейших исследованиях суспензированных образцов мы использовали Triton X-100.

Применение кислотного разложения. Далее исследовали образцы, подвергнутые частичному или полному кислотному разложению. Для частичного кислотного разложения на излучатель, полученный описанным выше способом, наносили 10 мкл концентрированной HNO₃. Пример спектра такого образца представлен на рис. 3.

При сравнении рис. 2 и 3 видно, что для образца после частичного кислотного разложения интенсивность линий Cl, Br и J значительно ниже, однако зна-

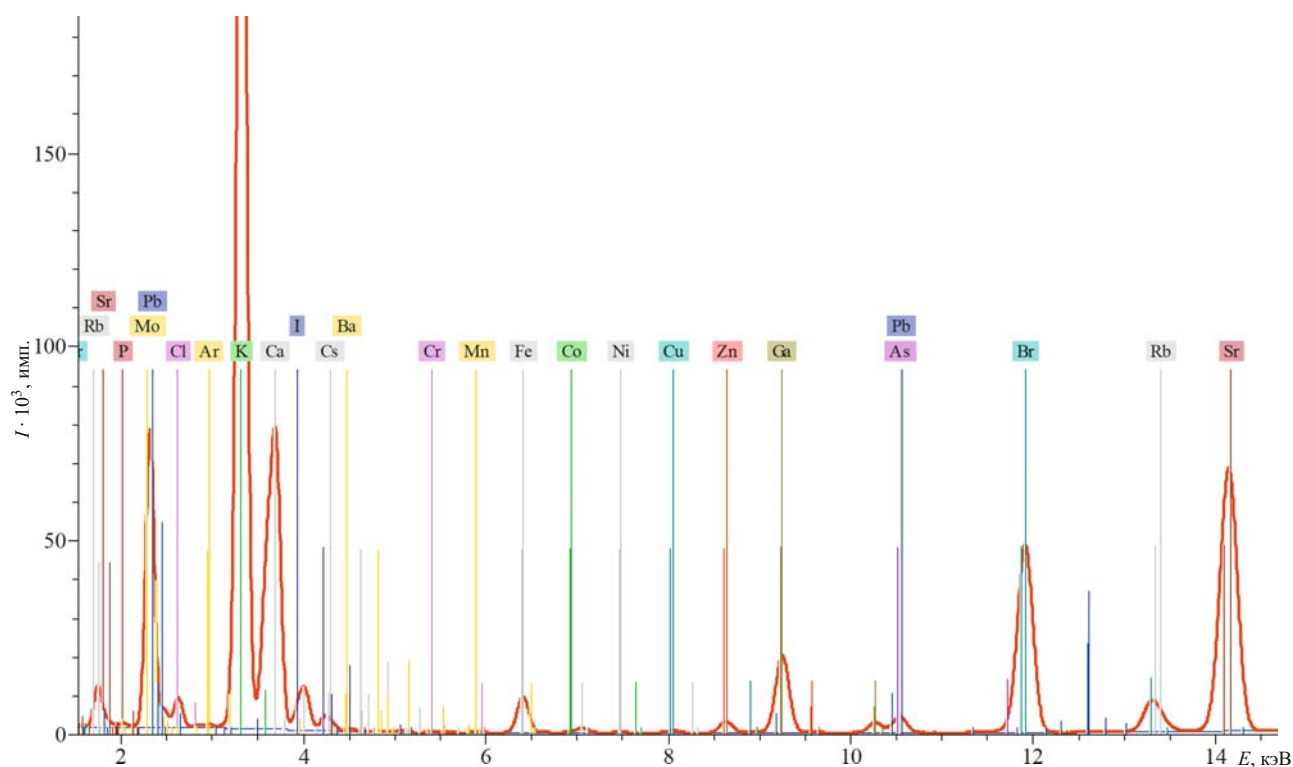


Рис. 3. Спектр образца ламинарии в виде суспензии после частичного кислотного разложения

чимого уменьшения интенсивности фонового сигнала не наблюдается.

Для полного кислотного разложения образцы водорослей обрабатывали азотной кислотой в микроволновой печи. При этом происходит полная минерализация пробы. Пример спектра образца водорослей после полного кислотного разложения представлен на рис. 4.

Результаты анализа водорослей после различных вариантов пробоподготовки и значения коэффициента вариации (V) внутрилабораторной прецизионности приведены в табл. 2 и 3.

Частичное разложение пробы (добавление азотной кислоты) приводит к снижению коэффициента вариации для ряда определяемых элементов. Это объясняется понижением уровня фонового сигнала и, соответственно, повышением отношения сигнал – шум.

Таблица 1. Результаты и воспроизводимость определения элементов в образце ламинарии методом РФА ПВО

Определяемый элемент	Стандартный раствор		Суспензия, стабилизированная додецилсульфатом натрия		Суспензия, стабилизированная Triton X-100	
	$\omega \cdot 10^7, \%$	$V, \%$	$\omega, \%$	$V, \%$	$\omega, \%$	$V, \%$
S	—	—	3,83	45	1,06	21
Cl	—	—	7,20	5,4	2,52	8,5
K	—	—	5,01	31	1,78	11
Ca	—	—	0,74	7,9	0,91	14
Ti	—	—	0,0032	189	0,0021	32
V	134	10	—	—	0,00023	15
Cr	113	7,5	0,00027	45	0,00022	25
Mn	115	7,3	0,0015	106	0,0033	10
Fe	124	5,3	0,059	132	0,027	25
Co	113	7,7	—	—	0,0016	16
Ni	113	5,9	0,00052	104	0,00057	87
Cu	116	6,4	0,00049	26	0,00040	53
Zn	121	5,1	0,0056	53	0,0039	12
Br	—	—	0,063	2,7	0,064	10
Sr	—	—	0,12	20	0,057	15
I	—	—	0,68	35	0,093	27
Pb	123	7,3	—	—	0,011	10

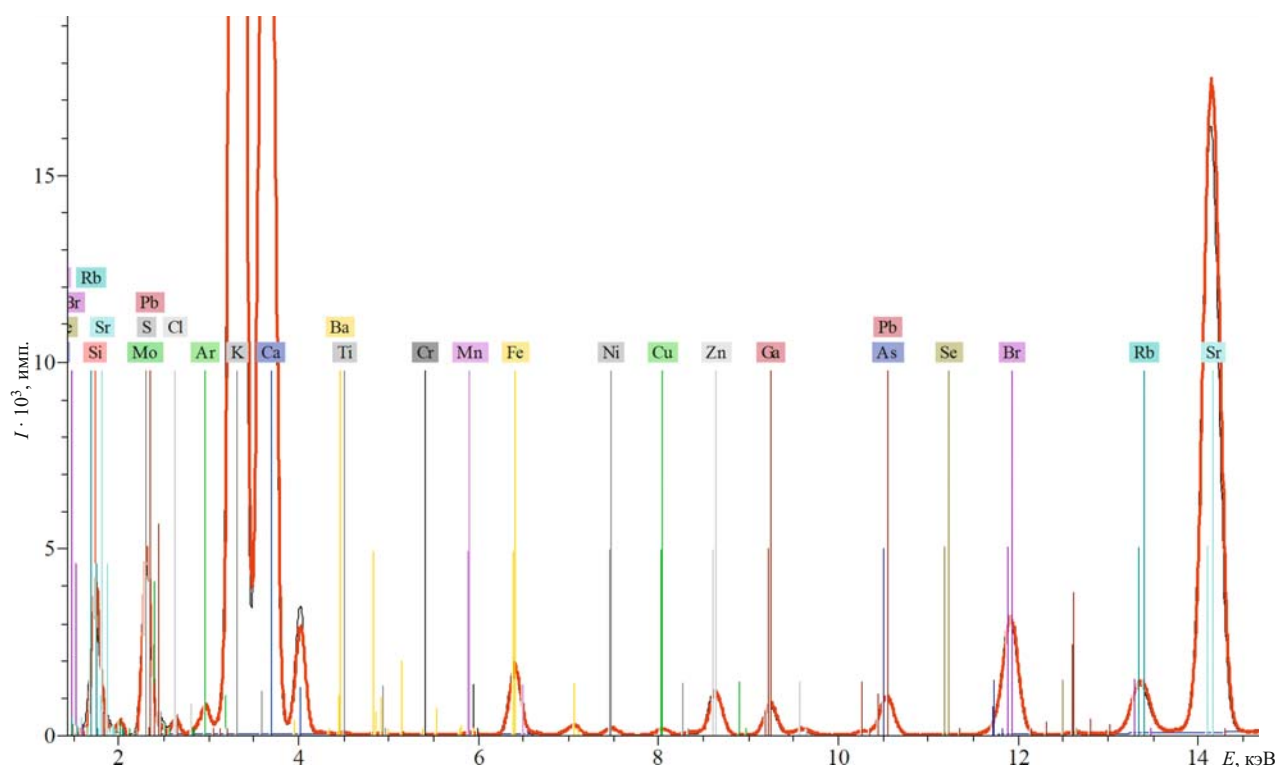


Рис. 4. Спектр образца ламинии после полного кислотного разложения

Содержание летучих элементов (Cl, Br, I) в результате кислотной обработки уменьшается, а коэффициент вариации увеличивается. Это связано с их потерями при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой. При полной минерализации образца значения коэффициента вариации еще более низкие. Кроме того, снижение уровня фонового рассеяния приводит к

уменьшению предела обнаружения большинства элементов. Вследствие этого в кислотной вытяжке водорослей можно определять ряд металлов, не обнаруживаемых в суспензиях.

Таким образом, полное кислотное разложение улучшает воспроизводимость результатов определе-

Таблица 2. Результаты анализа водорослей (фукус)

Определяемый элемент	Вытяжка (полная минерализация)		Суспензия		Частичное разложение (суспензия с добавлением азотной кислоты)	
	ω, %	V, %	ω, %	V, %	ω, %	V, %
S	1,84	2,2	1,07	6,9	0,97	15
Cl	0,031	7,1	2,52	8,5	0,33	9,5
K	2,65	1,3	2,05	7,0	1,77	11
Ca	0,84	0,43	0,87	6,5	0,90	14
Ti	0,00060	30	0,0014	20	0,0016	18
V	$7,53 \cdot 10^{-5}$	35	0,00020	6,8	0,00022	15
Cr	0,00024	6	$7,84 \cdot 10^{-5}$	37	0,00021	25
Mn	0,0049	1,5	0,0031	7,0	0,0032	10
Fe	0,013	2,3	0,025	18	0,024	8,1
Co	0,00042	4,5	0,0018	6,2	0,0015	16
Ni	0,0064	1,5	0,00025	13	0,00034	12
Cu	0,0049	1,2	0,00039	9	0,00031	19
Zn	0,0062	0,72	0,0037	4,9	0,0039	12
Br	0,0058	5,4	0,064	10	0,049	17
Rb	—	—	0,00028	8,4	0,00026	2
Sr	0,073	1,7	0,054	8,8	0,053	4,7
I	0,00043	71	0,11	10	0,087	5,9
Ba	0,00097	15	—	—	—	—
Pb	0,0040	1,2	0,0035	10	0,010	10

Таблица 3. Результаты анализа водорослей (ламинария)

Определяемый элемент	Вытяжка (полная минерализация)		Суспензия		Частичное разложение (суспензия с добавлением азотной кислоты)	
	ω, %	V, %	ω, %	V, %	ω, %	V, %
S	0,65	11	0,87	2,0	0,92	13
Cl	0,049	10	11,8	1,8	1,24	14
K	8,29	6,1	8,28	1,9	8,58	13
Ca	0,76	5,6	0,86	2,0	0,88	6,2
Ti	0,00044	46	—	—	—	—
V	0,00020	46	—	—	—	—
Cr	0,00010	44	—	—	—	—
Mn	0,00081	11	0,0017	3,5	0,0019	3,1
Fe	0,017	2,3	0,022	3,4	0,021	3,0
Co	0,00014	47	0,00024	13	0,00019	25
Ni	0,0012	3,2	0,0012	2,5	0,0012	6,9
Cu	0,00097	3,4	0,0011	5,3	0,0011	6,6
Zn	0,0062	1,9	0,0064	1,3	0,0062	3,3
As	0,0044	3,5	0,0046	3,6	0,0047	19
Br	0,013	7,7	0,13	1,7	0,071	8,1
Rb	0,0040	4,3	0,0031	2,6	0,0029	11
Sr	0,071	1,1	0,072	2,5	0,074	7,8
I	0,0049	35	0,32	0,94	0,19	54
Ba	0,0010	31	0,0023	52	0,0023	41
Pb	0,00021	30	—	—	—	—

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов (мг/кг) в образцах ламинарии

Определяемый элемент	Суспензия	Частичное разложение (суспензия с добавлением азотной кислоты)	Вытяжка (полная минерализация)
K	8,3	7,7	4,4
Ca	6,0	5,0	3,6
Ti	3,3	2,6	1,8
V	2,3	1,6	1,3
Cr	1,3	1,0	0,9
Mn	0,9	0,8	0,8
Fe	0,7	0,6	0,6
Co	0,5	0,4	0,5
Ni	0,3	0,3	0,4
Cu	0,3	0,3	0,4
Zn	0,3	0,3	0,3
Sr	0,4	0,4	0,2
Pb	0,7	0,7	0,5

ния микроэлементного состава водорослей при существенном снижении экспрессности анализа.

С помощью программного обеспечения спектрометра рассчитали пределы обнаружения некоторых элементов при разных способах пробоподготовки. Сравнение полученных результатов (табл. 4) показывает, что для K, Ca, Ti, V, Sr, Pb Cr, Mn и Sr предел обнаружения ниже в случае полного кислотного разложения, для Fe, Co, Zn он существенно не изменяется, а для Cu и Ni предел обнаружения в случае полного кислотного разложения выше. Таким образом, полное кислотное разложение является предпочтительным методом пробоподготовки как с точки зрения преде-

лов обнаружения большинства элементов, так и с точки зрения внутрилабораторной воспроизводимости. Полученные пределы обнаружения сопоставимы с достигаемыми методом ИСП-АС и уступают пределам обнаружения методов ААС и ИСП-МС.

Таким образом, для определения элементного состава водорослей методом РФА ПВО рекомендуется использовать полное кислотное разложение в микроволновой печи. Такой вариант пробоподготовки улучшает внутрилабораторную воспроизводимость результатов и понижает пределы обнаружения ряда определяемых элементов. Для большинства исследованных элементов предел обнаружения составляет 0,3 – 0,6 мг/кг.

При анализе образцов водорослей-макрофитов в виде суспензии предпочтительно использовать в качестве стабилизатора Triton X-100.

Определение в образцах водорослей элементов, образующих легколетучие соединения (Cl, Br, I, Hg), методом РФА ПВО нецелесообразно.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика».

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин В. Б., Сысо А. И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. — Новосибирск: СО РАН, 2001. — 229 с.
2. Рахманин Ю. А., Семенова В. В., Москвин А. В. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / Под ред. Ю. А. Рахманина. 2-е изд., доп. и перераб. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 736 с.

3. Бурак В. Е., Васин В. К. Анализ методов определения содержания тяжелых металлов в растительных образцах / Наука и техника транспорта. Серия: Безопасность жизнедеятельности на транспорте. 2011. № 3. С. 36 – 38.
4. Nečemer M., Kump P., Ščančar J., et al. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. N 11. P. 1240 – 1247.
5. Фронтасьева М. В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни / Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2011. Т. 42. № 2. С. 636 – 701.
6. Гурьев А. М., Юсубов М. С., Калинин Г. И., Цыбукова Т. Н. Элементный состав аира болотного (*Acorus calamus* L.) / Химия растительного сырья. 2003. № 2. С. 45 – 48.
7. Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 12 – 22.
8. Халиева З. М., Булатова А. Р. Микроэлементный состав *Polygonum aviculare* L. в различных экологических условиях / Наука Красноярск. 2012. Т. 5. № 5. С. 84 – 87.
9. Субботина М. А. Минеральный состав и показатели безопасности семян сосны кедровой сибирской / Вестн. КрасГАУ. Серия: Технология переработки. 2009. № 5. С. 174 – 177.
10. Гравель И. В., Самылина И. А., Сухоруков Ф. В., Земцова Н. П. Эколого-фармацевтический анализ плодов калины / Микроэлементы в медицине. 2005. Т. 3. № 6. С. 53 – 55.
11. Струсовская О. Г., Буюклинская О. В. Определение элементного состава некоторых лекарственных растений Соловецких островов / Изв. Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 1(8). С. 2038 – 2040.
12. Коженкова С. И., Чернова Е. Н., Шулькин В. М. Микроэлементный состав зеленой водоросли *Ulva fenestrata* из залива Петра Великого Японского моря / Биология моря. 2006. Т. 32. № 5. С. 346 – 352.
13. Брыкалов А. В., Головкина Е. М., Белик Е. В., Бостанова Ф. А. Исследование физиологически активных соединений в препарате из эхинаеи пурпурной / Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 89 – 91.
14. Барсуков В. И., Остапенко О. А. Определение микроэлементов в биообъектах растительного и животного происхождения / Вестн. ТГТУ. 2013. Т. 19. № 2. С. 413 – 417.
15. Вершинина С. Э., Вершинин К. Е., Кравченко О. Ю. и др. Элементный состав лишайников р. *Cetraria* Ach. из различных регионов России / Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 141 – 146.
16. Куликова Н. Н., Сайбаталова Е. В., Козырева Е. И. Химический элементный состав *Ulothrix zonata* (Web. et Mohr) Kütz залива Большие коты оз. Байкал / Вестн. молодых ученых. 2010. № 7. С. 5 – 10.
17. Margui E., Queralt I., Hidalgo M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material / TrAC — Trends Anal. Chem. 2009. Vol. 28. N 3. P. 362 – 372.
18. Wobrauschek P. Total reflection x-ray fluorescence analysis — A review / X-Ray Spectrom. 2007. Vol. 36. N 5. P. 289 – 300.
19. West M., Ellis A. T., Potts P. J., et al. Atomic Spectrometry Update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications / J. Anal. Atom. Spectrom. 2016. Vol. 31. N 9. P. 1706 – 1755.
20. Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M. Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis / J. Anal. Atom. Spectrom. 2017. Vol. 32. N 1. P. 11 – 57.
21. Гуничева Т. Н., Чупарина Е. В., Белоголова Г. А. Оценка пригодности ГСО биологических материалов для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов / Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 1. С. 59 – 64.
22. Чупарина Е. В., Айсуева Т. С., Жапова О. И., Анцупова Т. П. Определение металлов Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba и Pb в лекарственных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 1 – 2. С. 2 – 4.
23. Chuparina E. V., Aisueva T. S. Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor* Miller by X-ray fluorescence spectrometry / Environ. Chem. Lett. 2011. DOI 10.1007/s10311-009-0240-z.
24. Мартынов А. М., Чупарина Е. В. Фиалка песчаная — новый источник макро- и микроэлементов / Сибирский мед. журн. 2008. № 3. С. 98 – 99.
25. Рощина И. А., Кузьмина Т. Г., Богданова И. В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ проб растительного происхождения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 9. С. 22 – 26.
26. Чупарина Е. В., Мартынов А. М. Применение неdestructивного РФА для определения элементного состава лекарственных растений / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 399 – 405.
27. Чупарина Е. В., Гуничева Т. Н., Белоголова Г. А., Мятяшенко Г. В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения распределений химических элементов в разных частях растений (на примере топинамбура) / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 405 – 409.
28. Ревенко А. Г. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода анализа растительных материалов и угля / Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 4. С. 316 – 328.
29. Коломиец Н. Э., Туева И. А., Мальцева О. А. и др. Оценка перспективности некоторых видов лекарственного растительного сырья с точки зрения их экологической чистоты / Химия растительного сырья. 2004. № 4. С. 25 – 28.
30. Khuder A., Sawan M. Kh., Karjou J., Razouk A. K. Determination of trace elements in Syrian medicinal plants and their infusions by energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2009. Vol. 64. N 7. P. 721 – 725.
31. Bilo F., Borgese L., Dalipi R., et al. Elemental analysis of tree leaves by total reflection X-ray fluorescence: New approaches for air quality monitoring / Chemosphere. 2017. Vol. 178. P. 504 – 512.
32. Höhner R., Tabatabaei S., Kunz H.-H., Fittschen U. A rapid total reflection X-ray fluorescence protocol for micro analyses of ion profiles in *Arabidopsis thaliana* / Spectrochim. Acta. Part B. 2016. Vol. 125. P. 159 – 167.
33. Dalipi R., Margui E., Borgese L., Depero L. E. Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry / Food Chem. 2017. Vol. 218. P. 348 – 355.

REFERENCES

1. Il'in V. B., Syso A. I. Microelements and heavy metals in soils and plants of the Novosibirsk Region. — Novosibirsk: SO RAN, 2001. — 229 p. [in Russian].
2. Rakhmanin Yu. A., Semenova V. V., Moskvina A. V. Hygienic standards of chemical substances in the environment. 2nd edition. — St. Petersburg: NPO «Professional», 2006. — 736 p. [in Russian].
3. Burak V. E., Vasin V. K. Analysis of methods for determining the content of heavy metals in plant samples / Nauka Tekh. Transp. Ser. Bezopasn. Zhiznedeyat. Transp. 2011. N 3. P. 36 – 38 [in Russian].
4. Nečemer M., Kump P., Ščančar J., et al. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. N 11. P. 1240 – 1247.
5. Frontas'eva M. V. Neutron activation analysis in life sciences / Fiz. Élement. Chast. Atomn. Yadra. 2011. Vol. 42. N 2. P. 636 – 701 [in Russian].
6. Gur'ev A. M., Yusubov M. S., Kalinkina G. I., Tsybukova T. N. Elemental composition of *calamus aureus* (*Acorus calamus* L.) / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2003. N 2. P. 45 – 48 [in Russian].
7. Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A. The use of the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma in elemental analysis of environmental objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 1. P. 12 – 22 [in Russian].
8. Khalieva Z. M., Bulatova A. R. Microelement composition of *Polygonum aviculare* L. in various environmental conditions / Nauka Krasnoyarsk. 2012. Vol. 5. N 5. P. 84 – 87 [in Russian].
9. Subbotina M. A. Mineral composition and safety indices of pine cedar Siberian seeds / Vestn. KrasGAU. Ser. Tekhnol. Pererab. 2009. N 5. P. 174 – 177 [in Russian].
10. Gravel' I. V., Samylin I. A., Sukhorukov F. V., Zemtsova N. P. Ecological and pharmaceutical analysis of fruits of the viburnum / Mikroelementy Medits. 2005. Vol. 3. N 6. P. 53 – 55 [in Russian].
11. Strusovskaya O. G., Buyuklinskaya O. V. Determination of the elemental composition of some medicinal plants of the Solovetsky Islands / Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. 2011. Vol. 13. N 1(8). P. 2038 – 2040 [in Russian].

12. **Kozhenkova S. I., Chernova E. N., Shul'kin V. M.** Microelement composition of green alga *Ulva fenestrata* from the Peter the Great Bay of the Sea of Japan / Biol. Morya. 2006. Vol. 32. N 5. P. 346 – 352 [in Russian].
13. **Brykalov A. V., Golovkina E. M., Belik E. V., Bostanova F. A.** Investigation of physiologically active compounds in the preparation from purple *Echinacea* / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2008. N 3. P. 89 – 91 [in Russian].
14. **Barsukov V. I., Ostapenko O. A.** Determination of microelements in bioobjects of plant and animal origin / Vestn. TGTU. 2013. Vol. 19. N 2. P. 413 – 417 [in Russian].
15. **Vershinina S. É., Vershinin K. E., Kravchenko O. Yu., et al.** Elemental composition of lichens of *Cetraria* Ach. genus from different regions of Russia / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2009. N 1. P. 141 – 146 [in Russian].
16. **Kulikova N. N., Saibatalova E. V., Kozyreva E. I.** Chemical elemental composition of *Ulothrix zonata* (Web. Et Mohr) Kütz of the Gulf Large cats of the lake Baikal / Vestn. Molod. Uchen. 2010. N 7. P. 5 – 10 [in Russian].
17. **Marguí E., Queralt I., Hidalgo M.** Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material / TrAC — Trends Anal. Chem. 2009. Vol. 28. N 3. P. 362 – 372.
18. **Wobrauschek P.** Total reflection x-ray fluorescence analysis — A review / X-Ray Spectrom. 2007. Vol. 36. N 5. P. 289 – 300.
19. **West M., Ellis A. T., Potts P. J., et al.** Atomic Spectrometry Update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications / J. Anal. Atom. Spectrom. 2016. Vol. 31. N 9. P. 1706 – 1755.
20. **Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M.** Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis / J. Anal. Atom. Spectrom. 2017. Vol. 32. N 1. P. 11 – 57.
21. **Gunicheva T. N., Chuparina E. V., Belogolova G. A.** Evaluation of the suitability of standard samples biological materials for calibration in direct X-ray fluorescence analysis of plant materials / Analit. Kontrol'. 2001. Vol. 5. N 1. P. 59 – 64 [in Russian].
22. **Chuparina E. V., Aisueva T. S., Zhapova O. I., Antsupova T. P.** Determination of metals Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba and Pb in medicinal plants by X-ray fluorescence analysis / Analit. Kontrol'. 2008. Vol. 12. N 1 – 2. P. 2 – 4 [in Russian].
23. **Chuparina E. V., Aisueva T. S.** Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor* Miller by X-ray fluorescence spectrometry / Environ. Chem. Lett. 2011. DOI 10.1007/s10311-009-0240-z.
24. **Martynov A. M., Chuparina E. V.** A sandy violet is a new source of macro- and microelements / Sib. Med. Zh. 2008. N 3. P. 98 – 99 [in Russian].
25. **Roshchina I. A., Kuz'mina T. G., Bogdanova I. V.** X-ray fluorescence analysis of samples of plant origin / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 9. P. 22 – 26 [in Russian].
26. **Chuparina E. V., Martynov A. M.** Application of nondestructive X-ray fluorescence analysis to determine the element composition of medicinal plants / Zh. Analit. Khim. 2011. Vol. 66. N 4. P. 399 – 405 [in Russian].
27. **Chuparina E. V., Gunicheva T. N., Belogolova G. A., Matyashenko G. V.** Application of X-Ray fluorescence analysis for studying chemical distributions in different plant parts, exemplified by artichoke / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 4. P. 405 – 409 [in Russian].
28. **Revenko A. G.** Application of the X-ray spectral fluorescence method for the analysis of plant materials and coal / Analit. Kontrol'. 2000. Vol. 4. N 4. P. 316 – 328 [in Russian].
29. **Kolomiets N. É., Tueva I. A., Mal'tseva O. A., et al.** Estimation of the prospects of some types of herbal medicinal raw materials from the point of view of their ecological purity / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2004. N 4. P. 25 – 28 [in Russian].
30. **Khuder A., Sawan M. Kh., Karjou J., Razouk A. K.** Determination of trace elements in Syrian medicinal plants and their infusions by energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2009. Vol. 64. N 7. P. 721 – 725.
31. **Bilo F., Borgese L., Dalipi R., et al.** Elemental analysis of tree leaves by total reflection X-ray fluorescence: New approaches for air quality monitoring / Chemosphere. 2017. Vol. 178. P. 504 – 512.
32. **Höhner R., Tabatabaei S., Kunz H.-H., Fittschen U.** A rapid total reflection X-ray fluorescence protocol for micro analyses of ion profiles in *Arabidopsis thaliana* / Spectrochim. Acta. Part B. 2016. Vol. 125. P. 159 – 167.
33. **Dalipi R., Margui E., Borgese L., Depero L. E.** Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry / Food Chem. 2017. Vol. 218. P. 348 – 355.