

УДК 543.42

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

© В. И. Отмахов, Е. В. Петрова, И. В. Шилова,
А. А. Батанина, И. С. Кускова, Е. С. Рабцевич¹

Статья поступила 26 сентября 2014 г.

Приведен усовершенствованный способ подготовки к анализу лекарственных трав — концентраторов микроэлементов путем введения корректирующих добавок в стандартные образцы. Разработанный подход положен в основу создания фармакопейной методики дугового атомно-эмиссионного анализа лекарственных трав.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; дуговой разряд; лекарственные растения; анализ; микроэлементы; метрология.

Спектральные методы находят широкое применение при определении химических элементов в растениях. Метод дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС [1] позволяет одновременно определять в сложных по составу пробах широкий круг элементов с пределами обнаружения на уровне 0,01 – 1 ppm и относительной погрешностью (δ), не превышающей 20 % отн. [2]. Основным источником погрешности при анализе растений этим методом является процедура пробоподготовки, которая включает в себя ряд стадий: высушивание пробы до постоянной массы; озоление; разбавление зольного остатка графитовым порошком; введение стабилизирующих буферов и др. На стадии озоления происходит не только разложение органических компонентов растительных проб, но и концентрирование как макро-, так и микроэлементов. И если концентрирование последних благоприятно для анализа, то накопление макроэлементов в анализе осложняет определение за счет возможного влияния основы пробы. В этой связи возникает необходимость предварительной оценки содержания основных элементов зольного остатка с тем, чтобы в процедуру

пробоподготовки ввести соответствующие корректирующие стадии. Предварительную оценку определения присутствующих в пробе элементов проводили с помощью качественного и полуколичественного спектрального анализа. Щелочные элементы (K, Na) определяли в растворах зольных остатков растений с применением спектрометра SOLAAR серии S (Thermo-electron, США) с атомизацией в пламени в режиме измерения эмиссии. Фосфор определяли в тех же растворах методом спектрофотометрии в виде фосфорномолибденовой гетерополиокислоты, восстановленной аскорбиновой кислотой в присутствии тартрата калия-антимонита (спектрофотометр ПЭ-5400 УФ). Содержание Ca, Mg, Si в золе растений устанавливали после 100-кратного разбавления ее графитовым порошком методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с применением спектрального комплекса «Гранд» производства «ВМК-Оптоэлектроника [3]. В табл. 1 приведено содержание основных элементов на примере сбора ноотропных растений в сравнении с литературными данными [4, 5].

Разработку методики спектрального анализа сложных по составу объектов начинают, как правило, с анализа кривых «испарения – возбуждения» сначала макро-, а затем и микроэлементов. В работе исследо-

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия; e-mail: otmahov2004@mail.ru

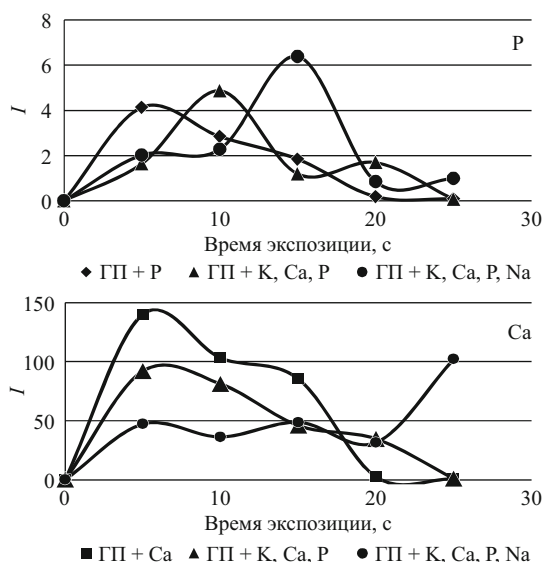


Рис. 1. Кривые «испарения – возбуждения» макрокомпонентов Ca и P из различных основ

ван характер испарения всех преобладающих элементов (K, Ca, Na, Mg, Si и P) из чистого графитового порошка (ГП) и графитового порошка с добавками макроэлементов в различном сочетании. Особый интерес представляют кривые «испарения – возбуждения» таких элементов, как кальций и фосфор. На рис. 1 представлены кривые, описывающие характер поступления этих элементов в зону разряда.

Из рис. 1 видно, что фосфор и кальций по отдельности и в отсутствие других макрокомпонентов равномерно поступают в зону разряда из графитового порошка в первые 5 с горения дуги и покидают ее через 20 с, формируя интегральный аналитический сигнал. В случае их совместного присутствия, а также в присутствии элемента основы — калия характер поступления фосфора и кальция в зону разряда резко меняется.

Максимум кинетической кривой фосфора смещается на 5 с в сторону больших времен экспозиции, и поступление фосфора в зону разряда замедляется. Что касается кальция, то интенсивность его аналитического сигнала падает. Такой характер испарения, вероятней всего, связан с возможностью образования труднорастворимого фосфата кальция ($T_{пл} = 1943 \text{ K}$).

Таблица 1. Содержание основных элементов в сборе ноотропных растений (мкг/г сухого сбора) в сравнении с литературными данными ($n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент	Содержание в ноотропном сборе ($x \pm \Delta x$), мкг/г	Диапазон содержания в растениях, мкг/г
Na	3200 ± 300	64 – 7320
K	32000 ± 3000	9000 – 24277
Ca	16850 ± 2500	1604 – 52895
Mg	3180 ± 300	2000 – 7871
P	7550 ± 900	2800 – 6019
Si	2080 ± 450	605 – 1358

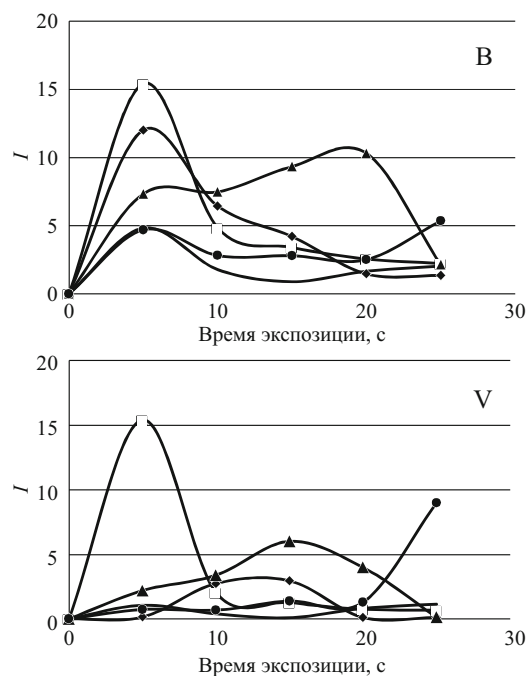


Рис. 2. Кривые «испарения – возбуждения» микроэлементов B и V из различных основ: * — ГП; — — ГП + K; ◆ — ГП + P; ▲ — ГП + K, Ca, P; ● — ГП + K, Ca, P, Na

При введении носителя NaCl, чаще всего применяемого в спектральном анализе для стабилизации условий возбуждения атомов, происходят дальнейшее смещение максимума кинетической кривой фосфора и падение аналитического сигнала кальция. Это, на наш взгляд, связано с понижением температуры, обусловленным введением носителя. Диссоциация фосфата кальция замедляется, что и приводит к задержке поступления атомов в зону разряда.

На рис. 2 представлены кривые «испарения – возбуждения» для некоторых определяемых в растениях элементов (B, V). По этим кривым можно предварительно оценить влияние макроколичеств Ca, P и K.

При испарении в отсутствие макрокомпонентов микроколичеств ($1,0 \cdot 10^{-2} \% \text{ масс.}$) бора и ванадия из графитового порошка интенсивность их аналитического сигнала достигает своего максимума за первые 5 с горения дуги. При введении в графитовый порошок калия интенсивность в максимуме снижается, положение его не меняется.

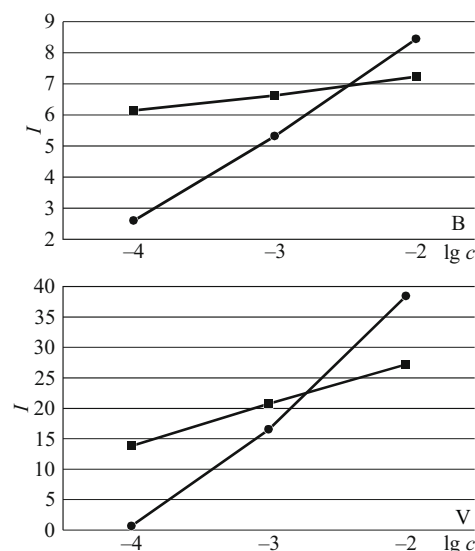
На кривых «испарения – возбуждения» бора и ванадия из графитового порошка с добавками суммы макроэлементов K, P и Ca наблюдается как снижение интенсивности в максимумах, так и их смещение в сторону уменьшения времени экспозиции. А при добавлении к пробе NaCl исследуемые элементы ведут себя подобно кальцию (см. рис. 1). Следовательно, характер их поступления в зону разряда зависит от диссоциации фосфата кальция. Аналогичным образом ведет себя подавляющее большинство элементов, определяемых в растениях.

Таблица 2. Оценка погрешности в сравнении с образцом для контроля (РМГ-76) [6]

Элемент	Введено C , мкг/г	Найдено (\bar{X}) , мкг/г	$K_k = \bar{X} - C $, мкг/г	$K_n = C\delta$, мкг/г	δ , % ($K_k \leq K_n$)
Al	252	302	50	50,4	20
B	33,4	23,5	9,9	10,02	30
Ba	41,6	33,4	8,2	8,32	20
Cu	5,12	3,66	1,46	1,53	30
Fe	258	184	74	77,4	30
Mg	2410	2143	267	361	15
Mn	136	196	30	34	25
Pb	1,04	0,73	0,31	0,312	30
Sn	0,97	1,14	0,17	0,194	20
Ti	32,6	40,8	8,2	9,78	30
V	0,15	0,19	0,04	0,045	30

Анализ кинетических кривых указывает на необходимость учета влияний основы пробы при разработке методики спектрального определения микроэлементов растений. Поэтому следующий этап исследования был посвящен выбору степени разбавления зольного остатка растений с целью минимизации этого влияния. Для исследования готовили два модельных образца путем введения в графитовую основу оксидов элементов, наиболее часто контролируемых в растительных пробах, в таком количестве, чтобы их содержание составляло $1 \cdot 10^{-2}$ % масс. В один из модельных образцов добавляли корректирующую смесь, моделирующую макроэлементный состав золы растений. Оба модельных образца, отличающиеся наличием элементов основы (Ca, K, P, Na), разбавляли последовательно графитовым порошком в 10, 100 и 1000 раз. На рис. 3 представлены градуировочные характеристики $I = f(\lg c)$ для микроэлементов (на примере В и V) с добавлением корректирующей смеси и в ее отсутствие.

Из рис. 3 видно, что в присутствии элементов основы происходят смещение и изменение угла наклона градуировочных графиков в сравнении с построенными для случая чистого графитового порошка, что свидетельствует о сложности процессов, протекающих в источнике излучения. Для неразбавленных проб ($c_{пр} = 1 \cdot 10^{-2}$ % масс.) с добавлением корректирующей смеси наблюдается уменьшение интенсивности спектральных линий контролируемых примесей вследствие высокого содержания элементов основы, а при 100-кратном разбавлении ($c_{пр} = 1 \cdot 10^{-4}$ % масс.), в результате которого снижается содержание не только микро-, но и макроэлементов, интенсивность, наоборот, увеличивается. Следовательно, при проведении спектрального анализа объектов растительного происхождения их зольный остаток рекомендуется разбавлять графитовым порошком не менее чем в 10 раз, а в образцы сравнения вводить соответствующее количество корректирующей добавки для приведения состава проб в строгое соответствие со стандартными образцами. Разбавление золы расте-

**Рис. 3.** Градуировочные характеристики бора и ванадия, полученные в отсутствие (●) и в присутствии (■) корректирующей смеси, моделирующей макроэлементный состав растений

ний более чем в 100 раз нецелесообразно ввиду того, что содержание целого ряда важных для аналитического контроля элементов становится ниже пределов обнаружения метода.

Достоверность результатов, полученных с применением выбранного подхода (введения корректирующих добавок в стандартные образцы), оценили по алгоритмам оперативного контроля погрешности в сравнении с образцом для оценивания (в качестве которого был использован стандартный образец табака). В табл. 2 приведена оценка значимости расхождения среднего значения найденного результата \bar{X} (с учетом степени разбавления) и введенного (опорного) значения C .

Из табл. 2 видно, что для большинства элементов расхождение между найденным и аттестованным значениями содержания в контрольном образце незначимо при относительной погрешности 15–30 %. Оценка правильности доказывает необходимость введения корректирующей смеси в государственные стандартные образцы, а также подтверждает выбор десятикратного разбавления. При 100-кратном разбавлении концентрация некоторых элементов становится ниже предела обнаружения.

На основании проделанной работы усовершенствована процедура пробоподготовки, положенная в основу создания методики определения микроэлементов в пробах растений методом дугового атомно-эмиссионного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697–707.

2. **Отмахов В. И., Варламова Н. В., Петрова Е. В.** Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 15 – 17.
3. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
4. **Шилова И. В., Суслов Н. И., Самылина И. А.** Химический состав и ноотропная активность растений Сибири. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. — 236 с.
5. **Гравель И. В., Петров Н. В., Самылина И. А.** Определение содержания тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье / Фармация. 2008. № 7. С. 3 – 5.
6. РМГ-76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного анализа. — М.: Стандартинформ, 2006.