

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ И ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАЗОТИРОВАННЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТОВ

*А.А. Чапленко**, *О.В. Моногарова*, *К.В. Осколок*, *С.А. Чапленко*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

РЕЗЮМЕ. Представлен способ рентгенофлуоресцентного определения некоторых эссенциальных микроэлементов в лекарственном растительном сырье и витаминно-минеральных комплексах на уровне единиц и десятков микрограммов на миллилитр с предварительным сорбционным концентрированием. Для повышения чувствительности и селективности определения микроэлементного состава указанных объектов предложено использовать простой и эффективный подход, основанный на извлечении ионов металлов из водных растворов на химически модифицированных пенополиуретановых сорбентах с последующим прямым рентгенофлуоресцентным анализом полученного концентрата. Оптимизированы условия сорбционного концентрирования ионов Co(II) , Ni(II) и Zn(II) в виде хелатов на пенополиуретановых сорбентах, ковалентно модифицированных органическими реагентами. Сформулированные в работе принципы выбора условий формирования рентгенофлуоресцентного сигнала позволили увеличить чувствительность и диапазон линейности градуировочной зависимости на порядок по сравнению с существующими гибридными сорбционно-рентгенофлуоресцентными методиками. Предложенный в работе подход использован для анализа нескольких видов лекарственного растительного сырья (листьев мать-и-мачехи, листьев крапивы, травы тысячелистника) и витаминно-минеральных комплексов (Алфавит®, Vitrum®, Multi-tabs®).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: микроэлементы, лекарственное растительное сырье, витаминно-минеральные комплексы, пенополиуретановые сорбенты, рентгенофлуоресцентный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Микроэлементы обладают высокой биохимической активностью, оказывают существенное влияние на обмен веществ в организме человека, многие из них являются коферментами и выступают катализаторами внутриклеточных процессов. Недостаточное или, наоборот, избыточное поступление микроэлементов приводит к нарушению метаболических процессов и, как следствие, различным заболеваниям (Дроздов, 2009). Для профилактики и лечения недостатка микроэлементов традиционно используют витаминно-минеральные комплексы (ВМК) и биологически активные добавки. Кроме того, микроэлементы входят в состав лекарственного растительного

сырья (ЛРС). К сожалению, оптимальные интервалы и предельно допустимые содержания микроэлементов в перечисленных объектах не регламентированы Государственной фармакопеей (Государственная фармакопея СССР, 1990). Однако строгий аналитический контроль микроэлементного состава перечисленных выше объектов является одной из приоритетных задач фармацевтического анализа.

Содержание разных микроэлементов в ВМК варьируется от десятков микрограммов до десятков миллиграммов на грамм препарата. Наряду с микроэлементами в указанных препаратах содержатся значительные количества как действующих, так и вспомогательных, прежде всего, орга-

* Адрес для переписки:

Чапленко Александр Андреевич
E-mail: a.a.chaplenko@yandex.ru

нических веществ. Содержание жизненно важных микроэлементов в одном грамме ЛРС может составлять всего десятки наногرامмов (Кабата–Пендиас, 1989). Концентрация неорганических макрокомпонентов составляет единицы массовых процентов, а относительное количество органической матрицы достигает 90%! Учитывая сложность указанных объектов, для определения микроэлементов используют исключительно высокочувствительные и высокоселективные методы, обычно плазменную атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС) или атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) (Закас и др., 2004; Барсуков, Истомина, 2013).

Традиционно используемые методики анализа (ААС, ИСП-АЭС) имеют следующие ограничения (British Pharmacopoeia, 2009): низкая экспрессность (продолжительность анализа может достигать нескольких часов); высокие энергозатраты (при термической минерализации); высокая стоимость анализа; одноэлементное определение (для ААС).

Цель настоящего исследования – разработка доступного альтернативного способа определения жизненно важных микроэлементов в ЛРС и ВМК, лишенных перечисленных ограничений традиционного подхода.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

выбрать наиболее доступный и эффективный химико-инструментальный подход к повышению селективности и чувствительности определения ряда микроэлементов;

минимизировать число стадий разрабатываемых методик для повышения точности и экспрессности определения микроэлементов;

оптимизировать условия пробоподготовки для индивидуального и группового определения указанных микроэлементов;

выбрать средство измерения и оптимальные условия формирования аналитического сигнала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реагенты и материалы. Для концентрирования микроэлементов из минерализатов ЛРС и ВМК использовали пенополиуретановый (ППУ) сорбент на основе простых эфиров марки 5-30 (ГПО «Радикал», г. Киев, Украина). Для изготовления образцов были вырезаны ППУ таблетки, имеющие форму параллелепипеда размером 10×10×1 мм. Масса таблеток составляла 25 мг. Поскольку ППУ содержит технологическую примесь металлов (прежде всего, цинка), приготовленные таблетки промывали сначала в 1 М растворе HCl в течение 1 ч, а затем дистиллированной водой до pH 5–6. Степень очистки контролировали рентгенофлуоресцентным (РФ) методом. В работе использовали государственные стандартные образцы, содержащие 1 мг/мл ионов никеля(II), цинка(II), кобальта(II) (ЭАА «Эко-аналитика», Москва), резорцин (ч.д.а.), 8-гидроксихинолин (ч.д.а.), 2-нитрозо-1-нафтол (ч.д.а.), калия нитрит (х.ч.), гидроксид калия, соляную и уксусную кислоту (о.с.ч.) («Sigma-Aldrich», США), листья мать-и-мачехи, листья крапивы, траву тысячелистника (ОАО «Красногорсклексредства»), а также ВМК Алфавит® («ВнешторгФарма», Россия), Vitrum® («Unipharm», Inc., США), Multi-tabs® («Ferrosan», Дания).

Приготовление сорбента. Процедура химического модифицирования ППУ-сорбента основана на реакции диазотирования, протекающей с участием концевых толуидиновых групп макромолекул ППУ, и последующей реакции азосочетания с органическим реагентом (рис. 1) (Dmitrienko, Zotov, 2002). Молекулы этого продукта взаимодействия имеют функционально-аналитические хелатообразующие группы. Для

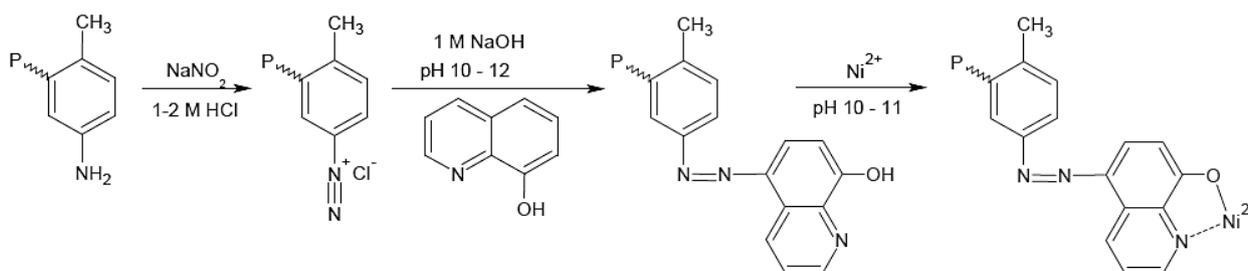


Рис. 1. Схема процесса химического модифицирования пенополиуретанового сорбента

извлечения ионов Ni(II) и Zn(II) использовали 8-гидроксихинолин, для Co(II), Ni(II) – резорцин, для Co(II) – 2-нитрозо-1-нафтол.

Диазотирование ППУ осуществляли следующим образом. В стеклянный сосуд для экстракции с притёртой крышкой помещали 30 мл 1 М HCl и 200 мг ППУ-сорбента. Таблетку ППУ прожимали стеклянной палочкой до полного удаления пузырьков воздуха. После добавления 15 мг нитрита калия содержимое сосуда для экстракции встряхивали на механическом вибросмесителе в течение 30 мин. (Dmitrienko, 2000; 2005; 2012). После этого таблетку диазотированного ППУ вынимали из раствора, высушивали между листами фильтровальной бумаги и использовали в реакции азосочетания. В другом сосуде для экстракции растворяли 20 мг резорцина (или 20 мг 8-гидроксихинолина, 15 мг 2-нитрозо-1-нафтола) в 30 мл КОН (pH 10), добавляли таблетку диазотированного ППУ, удаляли пузырьки воздуха и встряхивали 60 мин. Затем таблетку ППУ вынимали из раствора, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Из полученного химически модифицированного сорбента вырезали таблетки 10×10×1 мм. Чистоту сорбента контролировали РФ-методом.

Концентрирование микроэлементов. Для приготовления серии образцов в сосуды для экстракции к 25 мл водного раствора, содержащего от 0,1 до 50 мкг/мл ионов никеля(II), цинка(II) и кобальта(II), добавляли по одной таблетке ППУ-сорбента, модифицированного 8-гидроксихинолином, резорцином и 2-нитрозо-1-нафтолом. Из таблеток ППУ удаляли воздух, содержимое сосудов для экстракции встряхивали 80 мин. После этого таблетки ППУ с сорбатом вынимали из раствора, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали между листами фильтровальной бумаги до воздушно-сухого состояния.

Пробоподготовка образцов ЛРС и ВМК. Навеску анализируемого ЛРС массой 5–10 г тщательно измельчали в агатовой ступке до получения однородного порошка с размером частиц не более 0,2–0,4 см, измельчали несколько таблеток ВМК (в зависимости от массы одной таблетки) массой примерно 2–2,5 г путем механического растирания пестиком в агатовой ступке до получения однородного порошка с размером частиц не более 0,05–0,1 см. Брали навеску порошка ЛРС (~ 5–7 г) или порошка ВМК (~ 1–1,5 г), помещали во фторопластовый стакан, добавляли 8 мл 69%-

ного HNO₃ и 2 мл 30%-ного раствора H₂O₂ и нагревали на электрической плитке при температуре 100–110 °С до прекращения выделения бурых паров NO₂, добавляя по каплям 69%-ную HNO₃, не допуская полного выкипания жидкости. По окончании минерализации полученную смесь количественно переносили на фильтр Шотта и фильтровали с использованием водоструйного насоса в колбу Бунзена, после чего фильтрат количественно переносили в сосуд для экстракции, где с помощью 1 М NaOH и деионизованной воды доводили объем фильтрата до объема 25 мл (при измерении в образцах ВМК цинка 25 мл фильтрата дополнительно разбавляли в 50 раз и работали с 25 мл полученного раствора), а pH – до значений, рекомендуемых для стандартных растворов определяемых элементов (6–7 – для Zn и Co, 9–10 – для Ni).

В полученные растворы добавляли таблетку химически модифицированного ППУ-сорбента. Из таблеток ППУ удаляли воздух, содержимое сосудов для экстракции встряхивали 80 мин. После этого таблетки ППУ с сорбатом вынимали из раствора, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали между листами фильтровальной бумаги до воздушно-сухого состояния.

Измерение аналитического сигнала. Прямое рентгенофлуоресцентное определение микроэлементов на химически модифицированном ППУ-сорбенте проводили с использованием светосильного бесколлиматорного последовательного РФ-спектрометра с волновой дисперсией «Спектроскан Макс-G» (НПО «Спектрон», Россия). Прибор укомплектован маломощной (4 Вт) острофокусной (диаметр – 1,5 мм) рентгеновской трубкой БХ-7 трансмиссионного типа с тонкопленочным (2 мкм) Мо-анодом. Рабочее напряжение – 40 кВ. Сила тока – 100 мкА. Разложение вторичного рентгеновского излучения в спектр реализовано по схеме Йоганссона с помощью кристалла-анализатора LiF (200) (2d = 402,8 пм). Для детектирования рентгеновских фотонов спектрометр укомплектован отпаянным газоразрядным пропорциональным счетчиком, заполненным ксенон-метановой смесью.

Для измерения РФ-спектров ППУ таблетки помещали в специально изготовленные кюветы, характеризующиеся низким уровнем рассеянного первичного излучения (Осколок и др., 2014). Для каждого образца сорбента измеряли амплитудное значение интенсивности линий CoK_α, NiK_α, ZnK_α

в интервалах длин волн $179,0 \pm 5$; $165,9 \pm 5$; $143,5 \pm 5$ пм соответственно. Время экспозиции – 60 с (Осолок, Моногарова, 2011; Осолок и др., 2012; 2014). В качестве аналитического сигнала использовали интегральные интенсивности линии указанных элементов за вычетом фонового сигнала, нормированные на интенсивность некогерентно рассеянного излучения MoK_{α} рентгеновской трубки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подбор условий модифицирования ППУ.

Концевые толуидиновые группы ППУ в солянокислой среде легко реагируют с водными растворами нитритов щелочных металлов, образуя окрашенный в желтый цвет полимерный катион диазония. Для диазотирования ППУ брали 100-кратный избыток нитрита калия. Методом спектроскопии диффузного отражения установлено, что максимальный выход диазотированного ППУ достигается через 30 мин контакта фаз в 1–2 М растворе соляной кислоты (Dmitrienko, 2005).

Известно, что в большинстве случаев диазотирование мономерных ароматических аминов происходит при пониженных (0–7 °С) температурах. Это усложняет проведение модифицирования, так как необходимо работать при низких температурах. Исследователями (Aryagi, Dmitrienko, 2008) показано, что диазотирование ППУ возможно и при комнатной температуре. Кроме того, в отличие от мономерного иона диазония, крайне нестабильного соединения, сохраняющегося непродолжительное время, полимерный хлорид диазония устойчив около часа при хранении образцов диазотированного ППУ на воздухе.

При исследовании химических свойств диазотированного ППУ была подтверждена гипотеза, что полимерный катион диазония, подобно мономерному, отличается высокой реакционной активностью, в частности способен вступать в реакции азосочетания. Изучено взаимодействие диазотированного ППУ с растворами модифицирующих агентов – 8-гидроксихинолина, 2-нитрозо-1-нафтола и резорцина. Содержания азосоставляющих брали в более чем 100-кратном избытке к диазотированному ППУ. О протекании реакции азосочетания судили по изменению цвета таблеток: в присутствии 2-нитрозо-1-нафтола таблетка меняла цвет со светло-желтого на коричневый, 8-гидроксихинолина – на оранжевый, резорцина – на ало-красный. Активными формами вышеперечисленных веществ в качестве азосоставляющей

является анион, полученный в результате депротонирования, поэтому азосочетание проводят в слабоосновной среде. Однако pH раствора в этом случае поддерживают в интервале 9–10, избегая более высокой основности раствора. Это объясняется тем, что единственно активной формой диазосоединений в реакции азосочетания является только катион диазония ArN_2^+ .

Ранее методом спектроскопии диффузного отражения было установлено, что максимальный выход модифицированного ППУ достигается через 60 мин контакта фаз [13].

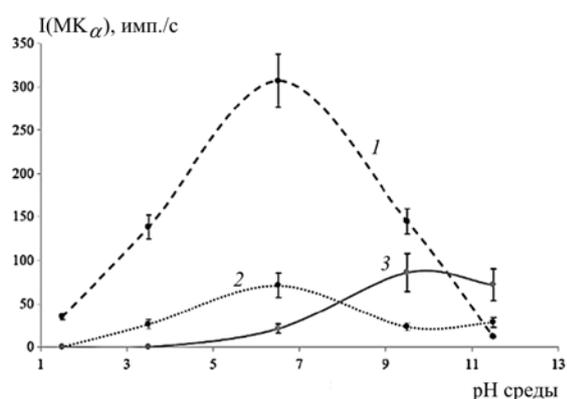
Подбор условий комплексообразования.

Пенополиуретан, химически модифицированный резорцином, 8-гидроксихинолином или 2-нитрозо-1-нафтолом, рассматривали как хелатообразующий сорбент для выделения следовых количеств микроэлементов – переходных металлов – из минерализата ЛРС или ВМК. Поскольку концентрация концевых толуидиновых группировок в ППУ невысока (менее 100 мкмоль/г), особенно важно подобрать оптимальные условия сорбции микроэлементов из водных растворов.

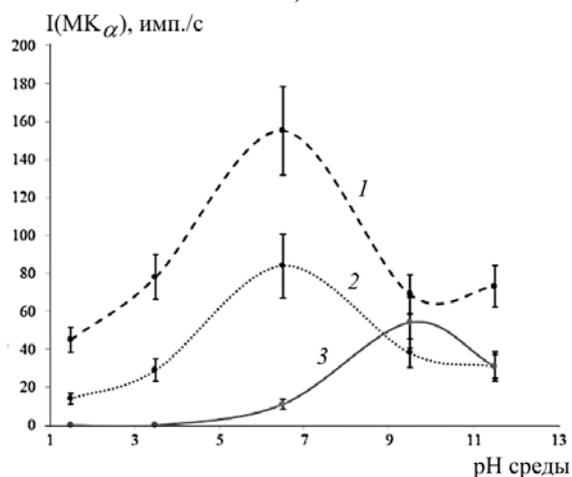
Для подбора оптимальных условий комплексообразования варьировали pH раствора от 1 до 12 (90 мин), а также время его проведения – от 10 мин до 2 ч (концентрации ионов определяемых металлов были взяты с избытком и составляли 50 мкг/мл). Пенополиуретан, модифицированный 8-гидроксихинолином или резорцином, выступил в качестве хелатообразующего сорбента для ионов Zn, Ni и Co, а ППУ, модифицированный 2-нитрозо-1-нафтолом – для ионов Zn и Co. Показано, что кислотность оказывает существенное влияние на полноту извлечения металла из раствора, а также позволяет селективно извлекать Ni отдельно от Co и Zn. Оптимальное значение pH не зависело от типа модифицированного сорбента, а определялось лишь ионом определяемого металла – для Zn и Co это значение составило 6–7, для Ni равнялось 9–10 (см. рис. 2).

Оптимальное время сорбции для всех металлов и типов сорбентов составило ~ 60 мин (см. рис. 3). В табл. 1 представлены метрологические характеристики РФ-анализа микроэлементов с использованием различных модифицированных ППУ-сорбентов.

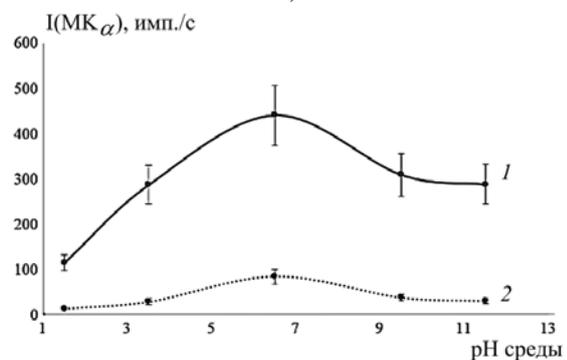
Таким образом, для всех вышеописанных методик определения показаны диапазоны линейности не менее одного порядка, высокие коэффициенты линейной аппроксимации и приемлемые показатели воспроизводимости.



а)

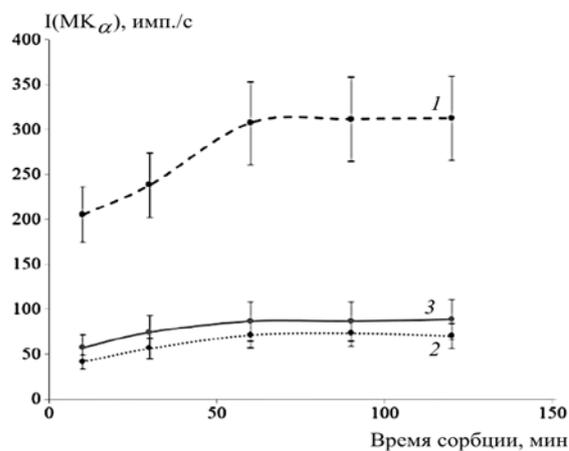


б)

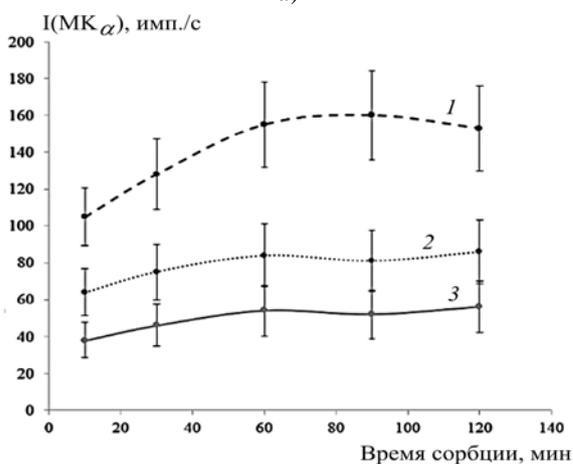


в)

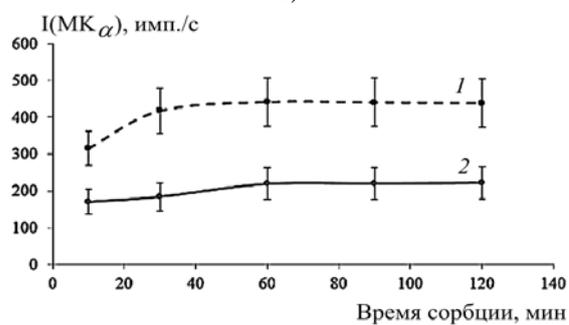
Рис. 2. Подбор оптимального pH хемосорбции ионов Zn^{2+} (1), Co^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) и на пенополиуретане, модифицированном 8-гидроксикинолином (а), резорцином (б) и 2-нитрозо-1-нафтолом (в); $n = 3, p = 0,95$



а)



б)



в)

Рис. 3. Подбор оптимального времени сорбции ионов Zn^{2+} (1), Co^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) на пенополиуретане, модифицированном 8-гидроксикинолином (а), резорцином (б) и 2-нитрозо-1-нафтолом (в); $n = 3, p = 0,95$

Результаты анализа лекарственного растительного сырья и витаминно-минеральных комплексов. В табл. 2 и 3 представлены результаты определения Co, Ni, Zn в некоторых видах ЛРС и ВМК ($n = 5, p = 0,95$). Полученные значения содержания микроэлементов в ЛРС удовле-

творительно согласуются с результатами АЭС анализа (Гравель, 2013), что подтверждает адекватность выбранной методики (см. табл. 2).

Содержания микроэлементов в ВМК соответствуют значениям, заявленным производителями (см. табл. 3).

Таблица 1. Метрологические характеристики сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} на модифицированном пенополиуретане

Тип ППУ	Элемент	Параметры градуировочной зависимости I (имп./с) = $a \cdot c$ (мкг/мл) + b		R^2	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл	$s_r(C_H)$
		a	b				
Модифицированный резорцином	Ni	19,6	5	0,985	0,5–2,5	0,17	0,04
	Zn	9,5	13	0,976	0,5–15	0,17	0,07
	Co	5,1	7	0,981	1,0–15	0,33	0,05
Модифицированный 8-гидроксихинолином	Ni	31,6	7	0,997	0,3–3,0	0,18	0,06
	Zn	17	18	0,996	0,2–17	0,07	0,03
	Co	3,6	10	0,998	0,7–17	0,2	0,08
Модифицированный 2-нитрозо-1-нафтолом	Zn	39,3	48	0,976	1–10	0,33	0,03
	Co	12,8	2	0,985	0,7–17	0,2	0,08

Таблица 2. Результаты анализа лекарственного растительного сырья. Содержания представлены в мкг/г сырья ($n = 5$, $p = 0,95$)

Ион металла	Тип ППУ*	Листья мать-и-мачехи		Листья крапивы		Трава тысячелистника	
		РФА	АЭС	РФА	АЭС	РФА	АЭС
Zn	1	98 ± 8	101 ± 11	48 ± 2	41 ± 3	45 ± 1	48 ± 8
	2	119 ± 18		47 ± 3		50 ± 4	
	3	111 ± 11		39 ± 5		38 ± 1	
Co	1	4 ± 1	4 ± 1	9 ± 1	8 ± 2	6 ± 1	6 ± 2
	2	6 ± 1		8 ± 1		6 ± 1	
	3	5 ± 1		11 ± 2		8 ± 1	
Ni	1	7 ± 1	9 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
	2	10 ± 2		4 ± 1		2 ± 1	

Примечание: * – ППУ-сорбент, модифицированный: 1 – резорцином, 2 – 8-гидроксихинолином, 3 – 2-нитрозо-1-нафтолом.

Таблица 3. Результаты анализа витаминно-минеральных комплексов. Содержания представлены в мг/таблетку ($n = 5$, $p = 0,95$)

Ион металла	Тип ППУ*	Витрум®		Multi-tabs®		Алфавит®	
		Найдено	Заявлено производителем	Найдено	Заявлено производителем	Найдено	Заявлено производителем
Zn	1	14,7 ± 1,7	15	14,2 ± 1,5	15	16,2 ± 2,7	15
	2	14,8 ± 1,5		14,1 ± 2,1		16,3 ± 1,8	
	3	14,9 ± 1,8		14,3 ± 1,9		15,8 ± 2,1	

Примечание: * – см. табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотренный способ определения микроэлементов в лекарственном растительном сырье является доступной и эффективной альтернативой традиционно используемым методам оптической атомной спектроскопии. В отличие от этих методов предложенный способ не предполагает длительного энергозатратного термического озоления образцов, использования горючего газа (по сравнению с ААС) или дорогостоящего высокочистого аргона (как в ИСП – АЭС).

В связи с невысокой стоимостью анализа и возможностью проведения одновременного многоэлементного анализа оптимальным методом проведения анализа микроэлементов является сорбционно-рентгенофлуоресцентный, обладающий такими достоинствами РФА, как экспрессность и невысокая стоимость, и лишенный его недостаточной чувствительности за счет предварительного концентрирования микроэлементов на сорбенте.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Барсуков В.И., Истомина А.И. Определение макро- и микроэлементов в биообъектах методами пламенной атомно-абсорбционной и эмиссионной спектрометрии. Вестн. Тамбовского гос. техн. ун-та. 2013. Т. 19, № 1. С. 145–148.

(Barsukov V.I., Istomina A.I. [Determination of macro- and trace elements in biological objects by flame atomic absorption and emission spectrometry]. Vestnik Tambovskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. 2013, 3:145–148. [in Russ]).

Государственная фармакопея СССР. XI издание. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М.: Медицина, 1990. 385 с.

([State Pharmacopoeia of the USSR]. XI ed. Moscow: Meditsina. 1990 [in Russ]).

Дроздов В.Н. Рациональное возмещение дефицита витаминов и микроэлементов. Лечебное дело. 2009. № 3. С. 28–31.

(Drozdov V.N. [Rational compensation of vitamin and mineral deficiency]. Lechebnoe delo. 2009, 3:28–31. [in Russ]).

Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне. Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59, № 3. С. 254–260.

(Zaksas N.P., Shelpakova I.R., Gerasimov V.A. [Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron]. Journal of Analytical Chemistry, 2004, 3:222–228. [in Russ]).

Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях. Мир, 1989. 437.

(Kabata-Pendias A. [Trace elements in soils and plants]. Mir, 1989 [in Russ]).

Лоханде Р.С., Сингар П.У., Андхеле М.Л. Определение микроэлементов в некоторых лекарственных растениях методами нейтронно-активационного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии. Радиохимия. 2010. Т. 52, № 3. С. 264–267.

(Lokhande R.S., Singare P.U., Andhele M.L. [Analysis of trace elements in some medicinal plants by NAA and AAS techniques]. Radiochemistry. 2010, 3:264–267. [in Russ]).

Осколок К.В., Моногарова О.В. Рентгенофлуоресцентное и атомно-эмиссионное определение кобальта в воде с использованием пенополиуретановых сорбентов. Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52, № 3. С. 214–219.

(Oskolok K.V., Monogarova O.V. [X-ray fluorescence and atomic-emission determination of cobalt in water using polyurethane foam sorbents]. Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2. Khimiya, 2011, 3:214–219. [in Russ]).

Осколок К.В., Моногарова О.В., Девяткина Е.Д. Прямое рентгенофлуоресцентное определение ртути на пенополиуретановом сорбенте. Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53, № 2. С. 87

(Oskolok K.V., Monogarova O.V., Devyatkina E.D. [Direct X-ray fluorescence determination of mercury on polyurethane foam sorbents]. Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2. Khimiya, 2012, 2:87 [in Russ]).

Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В. Определение кобальта и ртути в воде методом рентгенофлуоресцентного анализа в режиме полного внешнего отражения с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте. Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55, № 4. С. 203–206.

(Oskolok K.V., Monogarova O.V., Alov N.V. [TXRF determination of cobalt and mercury in water with preconcentration on polyurethane foam sorbent]. Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2. Khimiya, 2014, 4:203–206. [in Russ]).

British pharmacopoeia 2009.

Dmitrienko S. Azo-coupling reactions of polyurethane foams (PUF) and their applications in chemical analysis. Chemia analityczna. 2005, 1:327–337.

Dmitrienko S. Preconcentration of flavonoids on polyurethane foam and their direct determination by diffuse reflectance spectroscopy. Talanta. 2012, 102:132–136.

Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications. Russ Chem Rev. 2002, 71:159–174.

Dmitrienko S.G. Chemical reactions of terminal groups in polyurethane foams. Mendeleev Commun. 2000, 6:244–245.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN VITAMIN-MINERAL COMPLEXES AND MEDICINAL HERBS USING DIAZOTIZED POLYURETHANE-FOAM SORBENTS

A.A. Chaplenko, O.V. Monogarova, K.V. Oskolok, S.A. Chaplenko

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskiye Gory, 1/3, Moscow 119991, Russia

ABSTRACT. In this paper we propose a method of X-ray fluorescence (XRF) determination of some essential trace elements in medicinal plant raw material and vitamin-mineral complexes at the level of 10^0 – 10^1 $\mu\text{g/ml}$ with preliminary sorption concentrating. To increase sensitivity and selectivity of the determination it is proposed to use a simple and effective approach based on the extraction of metal ions from aqueous solutions on chemically modified polyurethane-foam sorbents followed by direct XRF analysis of the resulting concentrate. We optimized the conditions of sorption preconcentrating of Co(II), Ni(II) and Zn(II) ions in chelate forms with the sorbents covalently-modified by organic reagents. The formulated principles of selecting the conditions for analytical signal make it possible to increase the sensitivity and linearity of the calibration range by an order of magnitude as compared to existing hybrid sorption-XRF techniques. The proposed approach is applied for the analysis of several kinds of medicinal plant materials (colts-foot leaves, nettle leaves, yarrow herb) and vitamin-mineral complexes («Alfavit», «Vitrum», «Multi-tabs»).

KEYWORDS: trace elements, medicinal plant raw material, vitamin-mineral complexes, foamed polyurethane sorbents, X-ray fluorescence analysis.