

УДК 631.417.2:543

АНАЛИЗ ГУМИНОВОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ОЭС-ИСП¹

© 2023 г. Р. П. Колмыков

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
650099 Кемерово, просп. Советский, 18, Россия

E-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Оценены возможности оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП) (в режиме радиального наблюдения плазмы) гуминовых препаратов (ГП), предложенная методика позволяет количественно определить до 24-х элементов (As, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Ti, V и Zn). Перечень этих элементов позволит давать оценку использованию ГП для питания почвы, а также поможет избежать опасности, если содержание в них токсичных примесей будет выходить за рамки их предельно допустимых концентраций. В отсутствие стандартных образцов с аттестованным содержанием определяемых элементов правильность анализа для макрокомпонентного состава подтверждена сравнением результатов гравиметрического определения зольности исследованных объектов с расчетными данными, полученными при обработке результатов ОЭС-ИСП анализа. Систематические ошибки при определении микропримесей были минимизированы при использовании метода добавок стандартных растворов (от матричных влияний), а также с 6-тью параллельными измерениями образцов, приготовленных независимо друг от друга. Правильность методики также оценивали с помощью модельных растворов, близких к возможному микропримесному минеральному составу ГП и *t*-критерия Стьюдента. Проведено сравнение результатов, полученных для выделенной фракции гуминовых кислот, с литературными данными.

Ключевые слова: гуминовое вещество, гуминовый препарат, элементный анализ, оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП).

DOI: 10.31857/S0002188123060091, EDN: QOYAXJ

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ) – это важнейший компонент широкого ряда объектов окружающей среды – от почв до бурых углей [1]. ГВ во многом определяют степень плодородия земель сельскохозяйственного назначения [2], принимают участие в распределении питательных веществ и микроэлементов [3], а также помогают обезвреживать загрязняющие агенты [4]. Хорошо известно, что ГВ стимулируют рост растений. Плодородие почв возрастает благодаря 2-м механизмам воздействия ГВ на субстрат. Прямое воздействие заключается в обогащении истощенной почвы органическим веществом, а опосредованное – в способности ГВ участвовать в комплексообразовании с ионами железа, что повышает биодоступность последнего и приводит к увеличению интенсивности роста растений [5, 6].

Очевидно, что при снижении плодородия почвы следует увеличивать в ней количество ГВ при помощи специально выделенных из биолитогенных пород гуминовых препаратов (ГП). Однако минеральное сырье содержит широкий перечень токсичных элементов-примесей [7], а в свете того, что ГВ являются мощными комплексообразователями [8, 9], не вызывает сомнения, что при их выделении может происходить накопление этих элементов в ГП, что в свою очередь может привести не только к пользе, но и к осложнениям от их применения. Совершенно ясно, что минеральный состав ГП будет различаться в зависимости от нахождения природного месторождения и его типа, а также способа их получения.

Отдельно следует отметить, что ГП уже широко применяют в промышленности – от целлюлозно-бумажного до строительных производств [5], а также перспективно их применение для охраны окружающей среды и биомедицины, что связано с их способностью к комплексообразованию с тяжелыми металлами и радионуклидами и

¹ Работа выполнена на оборудовании Научно-аналитического центра исследования химического состава и структуры углеродистых веществ (КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН) при использовании средств Сибирского отделения РАН (проект № 121033100144-8).

подавлению активности патогенных микроорганизмов и вирусов [10].

Вместе с таким широким спектром возможных областей применения ГП существует серьезная проблема стандартизации как самих препаратов, так и применения инструментальных методов к их анализу [11]. Более того, комплексное определение минерального состава ГП полностью не обеспечено ни научной базой, ни нормативной: отсутствуют общепризнанные стандартные образцы ГП, аттестованные на содержание минеральных компонентов, и методики их определения.

Подводя итоги, можно заключить, что, с одной стороны, определение основных и примесных минеральных компонентов актуально для контроля качества получаемых или отработанных ГП, с другой стороны, существует необходимость определения их сорбционной емкости тяжелых и токсичных металлов. Для достижения этих целей необходимо применение мощного инструментального метода элементного анализа, каким является оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП). Представленная работа посвящена применению этого метода к элементному анализу ГП.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

От общего количества сухого гуминового препарата отбирали пробы по 100 мг. Эти навески помещали в полипропиленовые герметичные пробирки (Environmental Express, США), в которые добавляли по 4 мл смеси концентрированный азотной кислоты (ООО “Сигма Тек”, Россия) и деионизованной воды, полученной при помощи деионизатора воды “ДВ-1” (ООО “Цвет-Хром”, Россия), взятых в равных объемах. Закупоренные пробирки помещали в термоблок “Hot-Block” (Environmental Express, США), где его выдерживали при температуре 100°C в течение 2 ч.

Из полученного рассола готовили анализируемые растворы с использованием аттестованных мультиэлементных смесей (ООО НПП “Скат”, Россия) и государственных стандартных образцов ионов элементов (ООО “Уральский завод химической продукции”, Россия). Растворы анализировали на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой “iCAP 6500” (Thermo, Великобритания) по методу добавок стандартных растворов.

Для выделения из коммерческого ГП гуминовых кислот и их последующего анализа отбирали 300 мг исходного препарата, заливали смесь 50 мл деионизованной воды и добавляли концентрированную кислоту до pH раствора 1.0–2.0 ед. Смесь нагревали в термоблоке до 80°C в течение 1 ч для

полноты выделения гуминовых кислот в отдельную фазу. После остывания параллельно приготовленных 6-ти смесей, их помещали в центрифугу для обработки при 4000 об./мин в течение 15 мин. Осадок промывали декантацией 2 раза, повторяя цикл центрифугирования. После его отделения пробирки помещали в термоблок и сушили при 80°C до образования влажных солей. Сушение проб продолжали в вакуумном сушильном шкафу “U-Lab” (ООО “U-Lab”, Россия) при 105°C. Пробирки с сухим остатком взвешивали на аналитических весах “ВСЛ-200/0.1А” (ООО “ТК Вессервис”, Россия) и по разнице массы пробирки с обезвоженным препаратом и до ее использования находили массу сухого остатка.

Озоление ГП проводили по методике [12] с последующим гравиметрическим анализом. Около 1 г сухого ГП помещали в электропечь “ЭКПС-10” (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия) в корундовой лодочке (ООО “Оятская керамика”, Россия) и выдерживали его при температуре 850°C. По разнице масс лодочки без образца и с ним определяли массу зольного остатка. Процедуру озоления повторяли 3 раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О подготовке проб к анализу. Для проведения анализа навеску кристаллического порошка ГП необходимо перевести в раствор. В работах [13, 14] для вскрытия пробы использовали разложение азотной кислотой в автоклавах, помещенных в лабораторную микроволновую печь. Такие суровые условия пробоподготовки были призваны помочь полному вскрытию пробы. Условия такой обработки авторы не раскрывают, как не говорят и об альтернативных методах.

В этом исследовании для подобной обработки использовали термоблок с полипропиленовыми пробирками. Кристаллический порошок заливали водным раствором азотной кислоты (1 : 1). Пробирку герметично закрывали, помещали на 2 ч в термоблок, нагретый до 100°C. Такие условия позволяли получить полностью прозрачный раствор коричневого цвета. Таким образом, микроволновое разложение возможно заменить использованием объемного нагрева герметичных пробирок.

После того, как пробирки остыли, их содержимое переносили в мерные колбы 2-го класса точности на 50 мл, где раствор доводили до метки. Важно отметить, что через несколько часов после разведения начинает выпадать темный желеобразный осадок гуминовых кислот, т.к. среда в растворе сильно кислая; нужно успеть выполнить анализ приготовленных образцов в течение 1 сут (дня их приготовления), если есть намерение

провести валовый элементный анализ ГП, а не гуминовых и фульвокислот по отдельности.

Для того, чтобы получить кристаллический порошок, содержащий гуминовые кислоты, получали студенистый осадок из рассола при pH 1.0–2.0, который несколько раз промывали деионизированной водой, центрифугировали, а затем высушивали в 2 этапа (см. методику исследования). Центрифужные пробирки взвешивали на аналитических весах до их использования и после полного высушивания анализируемого материала. По разнице в массе пробирки с материалом и без него определяли массу полученного остатка. Средняя масса такого остатка – 184 ± 6 мг, при исходной массе в 300 мг кристаллического препарата, таким образом, это 61.3% от исходной массы ГП, что подтверждает обещанное производителем обещано содержание гуминовых кислот в препарате на уровне не менее 60 мас. %.

Стратегия калибровки и аналитические характеристики метода. Поскольку основными минеральными компонентами исследуемого ГП являются легкоионизируемые калий, кальций и натрий, можно говорить о наличии серьезных матричных воздействий на аналитические сигналы определяемых элементов.

Тем не менее, согласно литературному обзору, в гуминовых препаратах может потребоваться определить до 24-х элементов. Руководствуясь практикой спектрального химического анализа предпочтительным способом калибровки спектрометрического оборудования, следует выбрать метод добавок стандартных растворов.

Для того, чтобы оптимально использовать возможности лабораторного оборудования, все элементы были разделены на 2 группы по их содержанию в материале. Первую группу (0.3–4.0 масс. % в ГП), представляли распространенные элементы: кальций, калий, натрий, фосфор, железо и магний. Ко 2-й группе, от предела количественного определения (ПКО) до 0.3 масс. %, можно отнести As, Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Si, Sr, Ti, V и Zn. Для получения адекватных калибровочных зависимостей, нужно снять данные об интенсивности спектрального излучения во всем выбранном концентрационном диапазоне, а затем выбрать нужный концентрационный интервал (в несколько концентраций элемента в ГП).

В качестве одной из возможных стратегий калибровки в данном исследовании предложено использовать мультиэлементные рабочие растворы с концентрацией 25 мг/л. В этом случае при приготовлении проб с добавками в 25 мл мерных колбах можно создать ситуацию, когда 1 мл добавленного к пробе раствора будет эквивалентен

Таблица 1. Концентрационный диапазон добавок стандартных растворов

V, мл	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4	1	2	4
C, мг/л	0.04	0.08	0.2	0.4	0.8	2	4	8
W, %	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4	1	2	4

Таблица 2. Настройки ИСП-инструмента

Параметры измерений	
Мощность плазмы, Вт	1200
Распылительный поток, л/мин	0.6
Охлаждающий поток, л/мин	12
Вспомогательный поток, л/мин	0.6
Обзор плазмы	Радиальный
Время записи сигнала, с	10
Скорость подачи исследуемого образца, мл/мин	1.5

1 масс. % в ГП. Пример такого подхода приведен наглядно в табл. 1. В этом случае для анализа не обходима навеска ГП 100 мг. Примеры калибровочных графиков, полученных при использовании такого подхода приведены на рис. 1.

Параметры работы спектрометра (табл. 2) подбирали из соображений о широкой применимости метода, т.е. при таких условиях может работать самый доступный по стоимости эмиссионный ИСП-спектрометр.

Выбранные для проведения исследования аналитические эмиссионные длины волн элементов представлены в табл. 3, все аналитические линии свободны от спектральных наложений при выбранных условиях. Не было необходимости в использовании самых интенсивных линий при определении элементов, концентрации которых достигают единиц % в ГП, поэтому выбраны линии невысокой интенсивности, которые гораздо стабильнее сильных при записи спектра, что позволяет избежать возможных осложнений и сохранить линейность полученного сигнала. Как следствие, при построении калибровочных зависимостей величины их коэффициентов корреляции находятся в диапазоне 0.9999–0.999999, что свидетельствует о высокой стабильности заданных параметров спектрометра и правильной подготовке исследуемого материала к элементному анализу. В табл. 3 также приведены пределы обнаружения (ПО), достигнутые в ходе работы, рассчитанные программным обеспечением спектрометра по 3S-критерию с учетом таких тонких параметров как время экспозиции, величина шума детектора, количество его пикселей для записи сигнала и др.

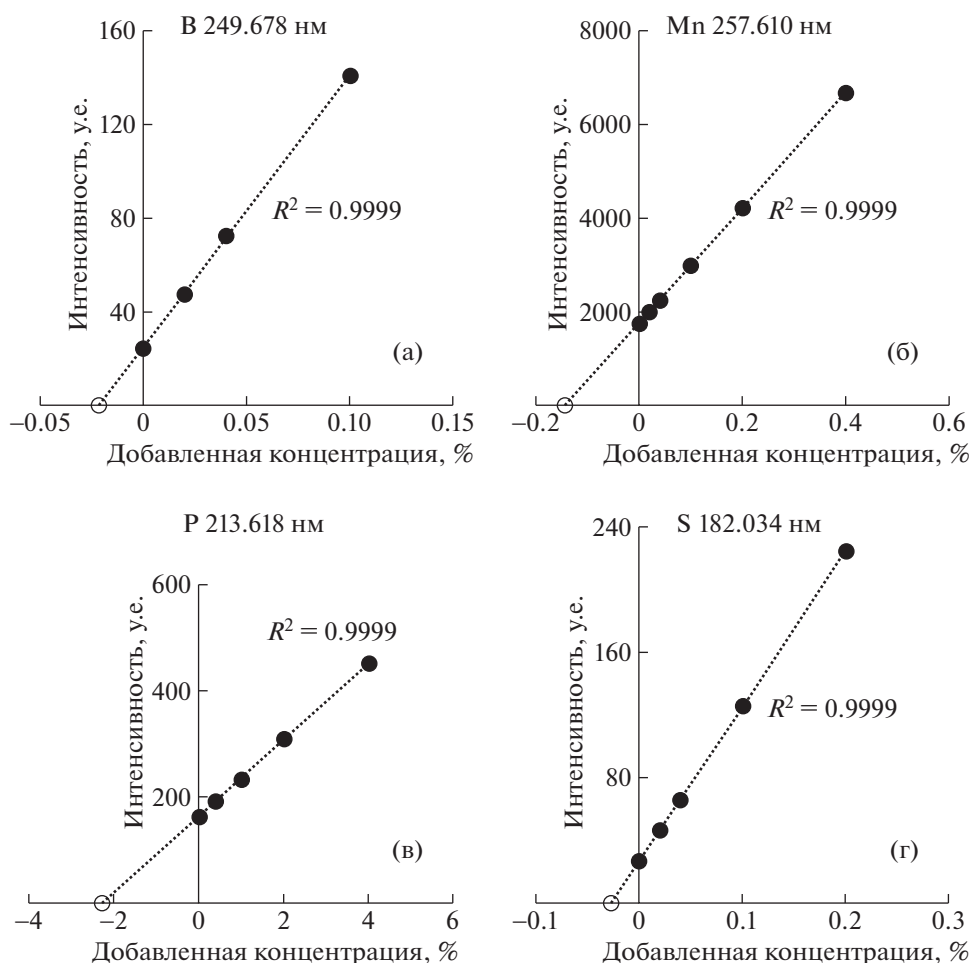


Рис. 1. Некоторые калибровочные зависимости, построенные для элементов разных концентрационных диапазонов: (а) – бор из ПКО – 0.3%, (б) – марганец из ПКО – 0.3%, (в) – фосфор из 0.3 – 4.0%, (г) – сера из ПКО – 0.3%.

При подготовке проб к анализу не удалось избежать ошибок, связанных со взвешиванием навесок ГП и разбавлением растворов, его содержащих. Чтобы оценить возможную погрешность представленной методики нужно учесть ошибки, связанные с приготовлением стандартных образцов и растворов, построением калибровок и дрейфом аналитического сигнала. Так, суммарная ошибка определения концентрации элементов на уровне 0.1% не должна превышать 4%.

Проверка правильности методики. Для того, чтобы проверить правильность проведенного анализа в отсутствие возможности применения других инструментальных методов и аттестованных стандартных образцов гуминовых препаратов, результаты элементного анализа сравнили с результатами озоления сухого остатка ГП. Это озоление проводили по методике, описанной в ГОСТ 55661-2013 “Топливо твердое минеральное. Определение зольности” [12]. Согласно исполь-

зуемой методике, для одного акта озоления необходимо 1 г вещества.

Средняя экспериментально определенная зольность ГП составила 14.9%. Расчетная зольность по результатам элементного анализа (при учете концентраций элементов $\geq 0.1\%$) составляла $\approx 14.2\%$. Результаты такого расчета приведены в табл. 4. Расхождение результатов, полученных независимо друг от друга, составляли 4.7%, что косвенно подтверждало правильность определения макрокомпонентного минерального состава ГП.

Для того чтобы проверить правильность методики, также можно использовать t -критерий, анализируя результаты анализа растворов ГП с введенными в него известными концентрациями элементов, которые этот рассол не содержит. Результаты такой статистики приведены в табл. 5.

Средние величины измеренных содержаний умеренно отличаются от заданных. Среднеквадратичное отклонение при 6-ти параллельных анализах не превышает 9% при минус 2-м порядке

Таблица 3. Эмиссионные аналитические линии определяемых элементов с пределами обнаружения, коэффициентами корреляции калибровочных графиков и доверительными интервалами, полученными при определении элементного состава гуминового препарата

Элемент	Аналитическая линия, нм	Предел обнаружения, %	Элемент	Аналитическая линия, нм	Предел обнаружения, %
Al	396.152	2.3×10^{-3}	Mn	257.610	8.5×10^{-5}
As	197.262	1.0×10^{-2}	Mo	202.030	1.3×10^{-3}
B	249.678	9.0×10^{-4}	Na	818.326	4.2×10^{-2}
Ba	455.403	3.9×10^{-5}	Ni	231.604	9.0×10^{-4}
Ca	318.128	6.5×10^{-3}	P	213.618	4.9×10^{-3}
Cd	226.502	2.4×10^{-4}	Pb	220.353	3.2×10^{-3}
Co	228.616	7.0×10^{-4}	S	182.034	1.6×10^{-3}
Cr	267.716	4.4×10^{-4}	Si	251.611	1.1×10^{-3}
Cu	324.754	6.0×10^{-4}	Sr	421.552	2.4×10^{-5}
Fe	259.941	4.9×10^{-4}	Ti	334.941	1.9×10^{-4}
K	766.490	5.5×10^{-3}	V	292.402	6.0×10^{-4}
Mg	279.079	4.9×10^{-4}	Zn	213.856	2.8×10^{-4}

концентраций определяемых элементов. Коэффициенты Стьюдента, рассчитанные при доверительной вероятности 0.95 и степени свободы 5 не превышают его теоретической величины 2.57. Изложенное свидетельствует в пользу того, что предлагаемая методика характеризуется удовлетворительной точностью при анализе исследуемого объекта на содержание элементов с низкой концентрацией.

Сравнение результатов анализа с литературными данными. При сопоставлении результатов представляемой работы с результатами, взятыми из литературного обзора (табл. 6), обнаружены существенные отличия, которые определенно связаны с тем, что в других исследованиях анализировали гуминовые кислоты, а в этом – гуминовое вещество без разделения его на гуматы и фульваты. Для того чтобы иметь возможность сопоставить результаты этой работы с другими, была получена фракция гуминовых кислот и проведен ее элементный анализ по описанной в работе методике. Важно отметить, что природа происхождения анализируемого в данной работе ГП производителем не раскрывается в рекламации.

В работе [13] использовали микроволновое разложение гуминовых кислот в концентрированной азотной кислоте для последующего определения Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn и Sr методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой. В результате получили большую концентрацию натрия из-за щелочной обработки сырья. Кроме того, авторы работы считают, что присутствие кремния, железа и алюминия в определен-

ных количествах также связано с использованием гидроксида натрия в ходе синтеза. В то же время концентрация алюминия в исследуемом ГП и полученной из него фракции гуминовых кислот в данной работе гораздо меньше, чем в работе [13], несмотря на сопоставимое количество натрия. Количество кремния в [13] сопоставимо с данной работой, железа – гораздо меньше (табл. 6). Содержание Cd, Co и Pb не было определено, так же как и в текущем исследовании. В работе [13] серу и кремний количественно определили при помощи энергодисперсионной спектроскопии на базе электронного микроскопа, однако точных результатов в работе не привели.

В работе [14] изучали химический состав гуминовой кислоты, полученной из лигнита (бурого

Таблица 4. Моделирование состава золы исследованного гуминового препарата на основании данных элементного анализа

Элемент	$C_{\text{элемент}}, \%$	Оксид-эквивалент	$W_{\text{окс}}, \%$
Al	0.281 ± 0.008	Al ₂ O ₃	0.53
Ca	2.16 ± 0.05	CaO	3.0
Fe	0.854 ± 0.019	Fe ₂ O ₃	1.2
K	1.58 ± 0.03	K ₂ O	1.9
Mg	0.422 ± 0.010	MgO	0.71
Mn	0.144 ± 0.003	MnO	0.19
Na	0.998 ± 0.026	Na ₂ O	1.3
P	2.28 ± 0.05	P ₂ O ₅	5.2
Si	0.1076 ± 0.0023	SiO ₂	0.2
Итого	8.83	Итого	14.23

Таблица 5. Воспроизводимость при анализе искусственно введенных в исследованный гуминовый препарат концентраций элементов и экспериментальные величины коэффициента Стьюдента ($n = 6, P = 0.95$)

	$X_{\text{введ}}, \%$	$\langle X \rangle_{\text{найд}}, \%$	$S, \%$	t_{exp}
Cd	1.00×10^{-2}	1.05×10^{-2}	5.7%	2.04
Co	1.00×10^{-2}	1.04×10^{-2}	4.8%	1.96
Cr	1.00×10^{-2}	0.95×10^{-2}	5.8%	2.23
Ni	1.00×10^{-2}	1.04×10^{-2}	4.6%	2.15
V	1.00×10^{-2}	1.05×10^{-2}	5.0%	2.36
Pb	1.00×10^{-2}	0.92×10^{-2}	8.6%	2.48
Mo	1.00×10^{-2}	0.94×10^{-2}	6.5%	2.41

угля), при этом серу определяли при помощи СН-NOS-анализа. Следовательно, не смогли определить ее в гуминовой кислоте этим же методом, хотя ее содержание в лигните, по приведенным в тексте работы данным, составило 0.4552% (здесь и далее округление авторское). Затем в табл. 6 работы [14] привели результаты, совершенно не соответствующие предыдущему анализу: 0.2204% – в лигните и 0.0533% – в гуминовой кислоте (методом ОЭС-ИСП после микроволнового разложения). В работе также указывают на содержание в лигните – 0.0222%, содержание в гуминовой кислоте – 29.1 мг/кг, гуминовая кислота – это выделенная из лигнита фракция, указывают на содержание фосфора в лигните, указывают на содержание фосфора в гуминовой кислоте, опять же без приведения подробностей аналитической методики. В табл. 5 и 6 работы [14] приведены пределы обнаружения, которые никак не согласуются с определенными концентрациями, что вносит путаницу в результаты анализа при пересчете на сухое вещество. В общем, концентрации элементов, определенных в представленной работе, существенно больше, чем в работе [14].

Работа [15] интересна тем, что у авторов был доступ к стандартным образцам гуминовых кислот Международного общества гуминовых веществ (почвы из Эллиота и торфа из Воскиша), которые практически не доступны для приобретения. В той работе задались целью определять элементарный фосфор в гуминовых веществах количественно для того, чтобы иметь возможность исследовать его круговорот в природе.

Для решения поставленной задачи использовали УФ-спектроскопию, метод с молибденовой синью и характеристическую длину волны 850 нм. Описанный в [15] метод, несомненно, более трудоемкий, чем представленный в данном исследовании.

Результаты анализа стандартных веществ и степень их соответствия паспортным показателям в [15] приведены не были, но обсуждались данные изменения количества фосфора в стандартах при различных добавках к ним энзима. Также в работе приведены паспортные содержания Al, Ca (до 6.2 мг/кг), Fe (до 1.7 мг/кг) и Mn (до 7 мг/кг) определенные при помощи ОЭС-ИСП. Эти содержания много меньше, чем определенные в исследованном ГП (табл. 6).

В работе [16] метод ОЭС-ИСП использовали для определения сорбционной активности гуминовых кислот в отношении Cu, Pb, Cr, Ni и Cd; при этом не приведены аналитические характеристики и валовые концентрации определенных элементов, что делает проведение аналогии с текущей работой затруднительным.

Проанализировав весь массив данных, можно предположить, что одной из наиболее вероятных причин такого расхождения в определении примесных элементов в гуматах является использование методов с калибровкой по внешним стандартам со слабым учетом матричных влияний или без него. Ввиду отсутствия подробных данных по методическому сопровождению цитируемых работ, отвергнуть такую гипотезу нельзя. Таким образом, можно заключить, что методический подход к минеральному анализу гуминовых веществ проработан слабо – его необходимо развивать и систематизировать для повышения эффективности исследований, связанных с миграцией минеральных компонентов в сельскохозяйственном цикле.

Можно с определенной уверенностью говорить и о том, что коммерческий ГП и его гуматы, исследованные в представленной работе, существенно отличаются от производных гуминовых кислот из литературы. Этот факт также позволяет сделать качественный вывод о существенных различиях в технологических схемах приготовления препаратов в случае, если коммерческий ГП получен из каменноугольного сырья, или же из разных по типу источников получения. Это делает методику чрезвычайно востребованной при установлении происхождения и определения качества подобных препаратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценены возможности оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИС) при аттестации гуминовых препаратов в части минерального состава. Предложенная методика позволяет определить до 24-х элементов (As, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, V и Zn) в разных концентрационных диапазонах. Пере-

Таблица 6. Сравнение концентраций минеральных компонентов, полученных из литературных источников и в публикуемой работе

	W, % [13]	W, % [14]	W, % [15]	W, % в ГП	W, % в ГК
Al	0.1259 ± 0.0055	3.102 × 10 ⁻²	<ПО	0.281 ± 0.008	(3.48 ± 0.29) × 10 ⁻²
As	—	6 × 10 ⁻⁶	—	<ПО	<ПО
B	—	—	—	(2.15 ± 0.09) × 10 ⁻²	<ПО
Ba	—	—	—	(2.64 ± 0.11) × 10 ⁻²	(5.3 ± 0.4) × 10 ⁻²
Ca	(2.01 ± 0.28) × 10 ⁻²	8.8 × 10 ⁻⁴	(3.1–6.2) × 10 ⁻⁴	2.16 ± 0.05	0.440 ± 0.011
Cd	<ПО	6 × 10 ⁻⁵	—	<ПО	<ПО
Co	<ПО	<5 × 10 ⁻⁶	—	<ПО	<ПО
Cr	—	<5 × 10 ⁻⁶	—	<ПО	<ПО
Cu	(1.55 ± 0.09) × 10 ⁻³	<5 × 10 ⁻⁶	—	(5.16 ± 0.12) × 10 ⁻²	(5.06 ± 0.14) × 10 ⁻²
Fe	(1.37 ± 0.15) × 10 ⁻²	4.47 × 10 ⁻²	(0.1–1.7) × 10 ⁻⁴	0.854 ± 0.019	0.182 ± 0.005
K	(4.48 ± 0.20) × 10 ⁻³	7.16 × 10 ⁻³	—	1.58 ± 0.03	0.475 ± 0.014
Mg	(4.54 ± 0.90) × 10 ⁻³	3.8 × 10 ⁻⁴	—	0.422 ± 0.010	(8.2 ± 0.3) × 10 ⁻²
Mn	(5.74 ± 1.30) × 10 ⁻⁴	8.1 × 10 ⁻⁴	7 × 10 ⁻⁴	0.144 ± 0.005	(6.03 ± 0.12) × 10 ⁻²
Mo	(6.06 ± 0.25) × 10 ⁻³	—	—	<ПО	<ПО
Na	1.0552 ± 0.0062	0.9950	—	0.998 ± 0.026	0.557 ± 0.016
Ni	(1.1 ± 0.2) × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁵	—	<ПО	<ПО
P	—	2.91 × 10 ⁻³	(0.1–3.1) × 10 ⁻⁴	2.28 ± 0.05	(7.8 ± 0.3) × 10 ⁻²
Pb	<ПО	<5 × 10 ⁻⁶	—	<ПО	<ПО
S	—	5.33 × 10 ⁻²	(2.9–8.9) × 10 ⁻⁴	(2.65 ± 0.13) × 10 ⁻²	(2.53 ± 0.12) × 10 ⁻²
Si	<3 × 10 ⁻²	1.55 × 10 ⁻²	—	0.1076 ± 0.0023	(5.45 ± 0.23) × 10 ⁻²
Sr	(3.46 ± 0.25) × 10 ⁻⁴	—	—	(2.12 ± 0.08) × 10 ⁻²	(4.5 ± 0.3) × 10 ⁻³
Ti	—	—	—	(6.6 ± 0.4) × 10 ⁻²	(5.38 ± 0.25) × 10 ⁻²
V	(1.01 ± 0.04) × 10 ⁻³	<5 × 10 ⁻⁶	—	<ПО	<ПО
Zn	—	2.2 × 10 ⁻⁴	—	(5.7 ± 0.3) × 10 ⁻²	(4.56 ± 0.06) × 10 ⁻³

чень определяемых элементов позволяет делать выводы о ценности получаемых препаратов для питания почвы минеральными компонентами и микроэлементами, необходимыми для роста сельскохозяйственных культур, а также помогает избежать применения потенциально опасных ГП, если содержание токсичных примесей будет выходить за рамки их предельно допустимых концентраций.

В ходе выполнения работы из-за отсутствия стандартных образцов с аттестованными содержаниями определяемых элементов правильность определения макрокомпонентного состава была подтверждена при помощи сравнения результатов независимого цикла гравиметрического определения зольности исследованных объектов с расчетными данными, полученными при обработке результатов ОЭС-ИСП-анализа. Систематические ошибки при определении микропримесей были минимизированы с помощью метода

добавок стандартных растворов (пассивный учет матричных влияний) и 6-ти параллельных измерений на образцах, приготовленных независимо друг от друга.

Разработанная экспрессная методика элементного анализа ГП является частью методического комплекса для инструментальных методов анализа, применяющихся в Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН для анализа продуктов переработки угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enev V., Pospíšilová L., Klučáková M., Liptaj T., Dokočil L. Spectral characterization of selected humic substances // Soil Water Res. 2014. V. 9 (1). P. 9–17. <https://doi.org/10.17221/39/2013-SWR>
2. Dudek M., Łabaz B., Bednik M., Medýnska-Juraszek A. Humic substances as indicator of degradation rate of chernozems in South-Eastern Poland // Agronomy.

2022. V. 12. P. 733.
<https://doi.org/10.3390/agronomy12030733>
3. *Mellet T., Buck K.N.* Spatial and temporal variability of trace metals (Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Ni, Cd, Pb), iron and copper speciation, and electroactive Fe-binding humic substances in surface waters of the eastern Gulf of Mexico // *Marine Chem.* 2020. V. 227. 103891.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103891>
 4. *Bi D., Yuan G., Wei J., Xiao L., Feng L., Meng F., Wang J.* A Soluble humic substance for the simultaneous removal of cadmium and arsenic from contaminated soils // *Inter. J. Environ. Res. Public Health.* 2019. V. 16. 4999.
<https://doi.org/10.3390/ijerph16244999>
 5. *Peña-Méndez E.M., Havel J., Patočka J.* Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine // *J. Appl. Biomed.* 2004. V. 3. P. 13–24.
<https://doi.org/10.32725/jab.2005.002>
 6. *Anuchina M.M., Pankratov D.A., Abroskin D.P., Kulikova N.A., Gabbasova D.T., Matorin D.N., Volkov D.S., Perminova I.V.* Estimating the toxicity and biological availability for interaction products of metallic iron and humic substances // *Moscow Univer. Soil Sci. Bul.* 2019. V. 74. № 5. P. 193–198.
<https://doi.org/10.3103/S0147687419050028>
 7. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // *Inter. J. Coal Geol.* 2009. V. 78. P. 135–148.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>
 8. *Zhang S., Song J., Du Q., Cheng K., Yang F.* Analog synthesis of artificial humic substances for efficient removal of mercury // *Chemosphere.* 2020. V. 250. 126606.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126606>
 9. *Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G.* High performance size exclusion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry to study the copper and cadmium complexation with humic acids // *Molecules.* 2019. V. 24 (17). P. 3201.
<https://doi.org/10.3390/molecules24173201>
 10. *de Melo B.A.G., Motta F.L., Andrade Santana M.H.* Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments // *Mater. Sci. Engin.* 2016. C. 62. P. 967–974.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
 11. *Grigorieva E.E.* About humic preparations // *Inter. Agricult. J.* 2020. V. 5. P. 43–58.
<https://doi.org/10.24411/2588-0209-2020-10210>
 12. ГОСТ 55661-2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности. М.: Стандартинформ, 2014. 29 с.
 13. *Xavier D.M., Silva A.S., Santos R.P., Mesko M.F., Costa S.N., Freire V.N., Cavada B.S., Martins J.L.* Characterization of the coal humic acids from the Candiota coalfield, Brazil // *Inter. J. Agricult. Sci.* 2012. V. 4 (5). P. 238.
 14. *Sarlaki E., Paghaleh A.S., Kianmehr M.H., Vakilian K.A.* Chemical, spectral and morphological characterization of humic acids extracted and membrane purified from lignite // *Chem. Technol.* 2020. V. 14 (3). P. 353–361.
<https://doi.org/10.23939/chcht.14.03.353>
 15. *He Z., Ohno T., Cade-Menun B.J., Erich S.M., Honeycutt W.C.* Spectral and chemical characterization of phosphates associated with humic substances // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006. V. 70. P. 1741–1751.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0030>
 16. *de la Rosa G., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L.* Utilization of ICP/OES for the determination of trace metal binding to different humic fractions // *J. Hazard. Mater.* 2003. B. 97. P. 207–218.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00262-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00262-5)

ICP-OES-Analysis for Humic Substance

R. P. Kolmykov

*Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS
 prosp. Sovetskiy 18, Kemerovo 650099, Russia
 E-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru*

The possibilities of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (OES-ICP analysis) (in radial plasma observation) of humic preparations (HP) are evaluated, the proposed technique allows quantifying up to 24 elements (As, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, S, Sr, Ti, V and Zn). The list of these elements will allow determining the value of such preparations for soil nutrition, and will also help to avoid danger if the content of toxic impurities in them goes beyond their maximum permissible concentrations. In the absence of standard samples with certified contents of the elements to be determined, the correctness of the analysis for the macrocomponent composition is confirmed by comparing the results of gravimetric determination of the ash content of the studied objects with the calculated data obtained when processing the results of OES-ICP analysis. Systematic errors in the determination of trace impurities were minimized by using the method of adding standard solutions (from matrix influences), as well as 6 parallel measurements of samples prepared independently of each other. The correctness of the methodology was also evaluated by using model solutions close to the possible micro-impurity mineral composition of HP using the Student's *t*-test. The results obtained for the isolated fraction of humic acids are compared with the literature data.

Key words: humic substance, humic preparation, elemental analysis, optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (OES-ICP).