

DOI: 10.17516/1998-2836-0259

УДК 543.054; 543.51

Determination of Rare Earth Elements in Plant Samples by ICP-MS with Microwave Digestion

Anna A. Kravchenko^{*a,b},

Irina V. Nikolaeva^a and Stanislav V. Paleskiy^a

^aSobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS

Novosibirsk, Russian Federation

^bNovosibirsk State University

Novosibirsk, Russian Federation

Received 29.10.2021, received in revised form 01.11.2021, accepted 07.11.2021

Abstract. Method of microwave digestion using HNO₃, HCl and HF in MARS-5 system followed by ICP-MS analysis is proposed for determination of rare earth elements (REE) in plant materials. Limits of detection are 0.0001–0.001 ppm and allow for determination of all REE in certified reference materials Tr-1, LB-1 and EK-1 and new reference material NSP-1, relative standard deviations are lower than 13 %. Influence of HF addition during microwave digestion in UltraWAVE system on the ICP-MS analysis of REE in plant materials depending on silica content is studied. Necessity of HF addition during microwave digestion for better REE recoveries is shown for plant materials with Si contents exceeding 0.1 %.

Keywords: rare earth elements, plant materials, inductively-coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS), microwave digestion.

Acknowledgements. The study was supported by state assignment IGM SB RAS № 0330–2016–0013.

Citation: Kravchenko, A. A., Nikolaeva, I. V., Paleskiy, S. V. Determination of rare earth elements in plant samples by ICP-MS with microwave digestion, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(4), 515–526. DOI: 10.17516/1998-2836-0259

Использование микроволнового разложения для определения редкоземельных элементов в растительных образцах методом МС-ИСП

А. А. Кравченко^{а,б},

И. В. Николаева^а, С. В. Палесский^а

^аИнститут геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН

Российская Федерация, Новосибирск

^бНовосибирский государственный университет

Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Предложена методика МС-ИСП анализа растительных образцов после разложения в микроволновой системе MARS-5 с использованием смеси кислот HNO_3 , HCl и HF для определения редкоземельных элементов (РЗЭ). Достигнутые пределы обнаружения 0.0001–0.001 мкг/г позволили определить концентрации всех РЗЭ в трех стандартных образцах – Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1 и в кандидате в стандартные образцы ХСС-1 с погрешностью менее 13 %. В работе изучено влияние использования HF на переводение РЗЭ в раствор в зависимости от содержания кремния в растительных образцах при разложении в микроволновой системе UltraWAVE. Для растительных образцов с содержанием кремния выше 0.1 % доказана необходимость использования фтороводородной кислоты для количественного перевода РЗЭ в раствор.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, растительные образцы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), микроволновое разложение.

Благодарности. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 0330–2016–0013.

Цитирование: Кравченко, А. А. Использование микроволнового разложения для определения редкоземельных элементов в растительных образцах методом МС-ИСП / А. А. Кравченко, И. В. Николаева, С. В. Палесский // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 515–526. DOI: 10.17516/1998–2836–0259

Введение

Увеличение потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) приводит к их более активному распространению в биосфере за счет выбросов промышленных предприятий, а также использования в сельском хозяйстве фосфорных удобрений, легированных РЗЭ [1–3]. Ранее считалось, что РЗЭ нетоксичны и легко выводятся из организма животными и человеком после приема внутрь, однако ряд современных публикаций показал токсичность этой группы элементов для различных живых организмов [4–8]. Таким образом, особое значение приобретают экологические исследования, направленные на изучение поведения этих элементов в биосфере [1, 9].

Определение содержания РЗЭ в растениях становится инструментом, позволяющим решать разнообразные задачи, такие как изучение качества воздуха в сельских, городских и промышленных экосистемах [10–12], исследование возможности очищения водоемов от РЗЭ

за счет биоаккумуляции различными водными растениями [12, 13], изучение уровня содержания РЗЭ в биообъектах для оценки экологической ситуации в регионе [14], детальное изучение токсичности РЗЭ для растительных организмов [6, 7]. Также эта группа элементов показала себя как возможный маркер при определении происхождения и способа выращивания растений, употребляемых в пищу [15].

Уровень содержания РЗЭ в растительных объектах составляет примерно 0.001–1 мкг/г на сухой образец [11, 16–18], что требует разработки методик разложения с низкими пределами обнаружения, а также использования многоэлементного чувствительного метода анализа. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) позволяет проводить прямое определение всех РЗЭ в растительных образцах без дополнительных процедур концентрирования после переведения их в раствор. Наиболее распространенным способом разложения растительных образцов является их обработка концентрированной азотной кислотой либо ее смесью с H_2O_2 в микроволновых системах. Однако растения содержат до 2 % кремния, в связи с чем разложение образцов без использования HF может приводить к неполному переведению в раствор РЗЭ, связанных с кремнием либо сорбировавшихся на осадке кремниевых соединений после разложения [17–19]. В работах [17, 18] показана необходимость использования HF для количественного переведения в раствор РЗЭ, однако только в работе [17] предприняты попытки связать потери этих элементов при разложении без HF с уровнем содержания кремния в образцах. Таким образом, этот вопрос недостаточно освещен в литературе и представляет собой интерес для исследования.

Целью настоящей работы является определение всех РЗЭ в стандартных растительных образцах методом МС-ИСП с использованием разработанной нами методики микроволнового кислотного разложения в системе MARS-5 [20] и получение новых данных о концентрациях РЗЭ в кандидате в стандартные образцы ХСС-1, а также исследование возможности переведения РЗЭ в раствор без использования фтороводородной кислоты при более высокой температуре и давлении в микроволновой системе реакторного типа UltraWAVE.

Материалы и методы исследования

Исследуемые образцы

Объектами анализа являются стандартные образцы состава растительного происхождения: ЭК-1 (элодея канадская ГСО 8921–2007), ЛБ-1 (лист березы ГСО 8923–2007), Тр-1 (травосмесь ГСО 8922–2007) и кандидат в стандартные образцы ХСС-1 (хвоя сосны сибирской), характеризующиеся различным содержанием кремния (табл. 1). В паспортах стандартных образцов приведены аттестованные значения для La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb в образце Тр-1 и для La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu в образцах ЛБ-1 и ЭК-1. Для остальных РЗЭ доступны только ориентировочные значения.

Химическая подготовка

В работе использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, очищенную в системе MilliQ фирмы Millipore (США); азотную и соляную кислоты особой чистоты (ос. ч.), перегнанные дважды на установках перегонки DuoPure фирмы Milestone (Дания); фтороводородную кислоту особой чистоты (ос. ч.), дважды перегнанную на установке Berghof

Таблица 1. Содержание кремния и РЗЭ в растительных стандартных образцах

Table 1. Silicon and REE concentrations for plant reference materials

	ЭК-1 [21]	ЛБ-1 [22]	Тр-1 [23]	ХСС-1 [20]
Si, % масс.	1.1	0.40	0.50	0.12
ΣРЗЭ, мкг/г	8.9	1.2	3.8	–

BSB-939-IR (Германия); пероксид водорода особой чистоты (ос. ч.). Взвешивание навесок выполняли на аналитических весах Sartorius BP211D (Германия) с точностью до четвертого знака. Микроволновое разложение образцов проводили с использованием двух различных микроволновых систем – MARS-5 (CEM Corporation, США) и UltraWAVE (Milestone, Италия). Для разложения образцов использовали пробирки из модифицированного политетрафторэтилена (ТФМ) объемом 15 мл для микроволновой системы UltraWAVE и политетрафторэтиленовые (ПТФЭ) автоклавы HP-500 объемом 100 мл для микроволновой системы MARS-5.

Для перевода определяемых элементов в раствор применяли две методики микроволнового кислотного разложения (рис. 1) – **методику 1** с использованием фтороводородной,

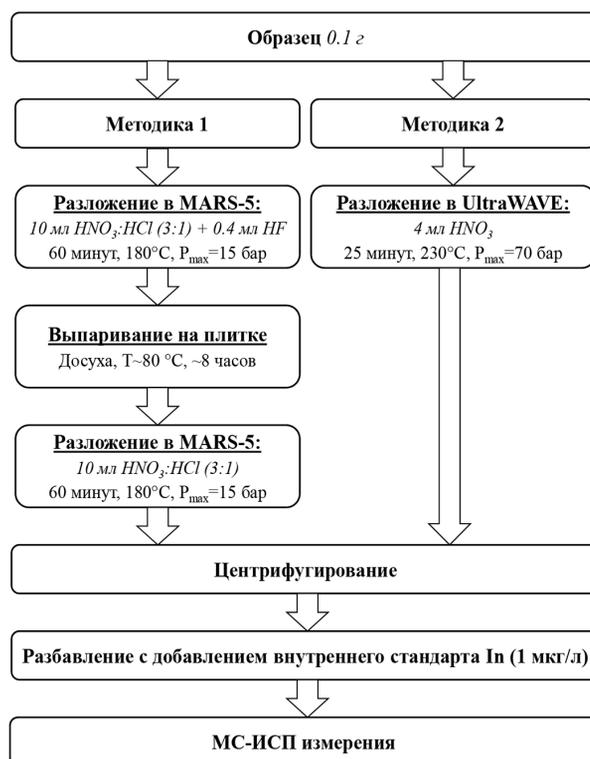


Рис. 1. Схема методик микроволнового кислотного разложения растительных образцов с использованием фтороводородной кислоты (методика 1, MARS-5) и только в азотной кислоте (методика 2, UltraWAVE)

Fig. 1. Sequence of steps for microwave digestion of plant samples using hydrofluoric acid (method 1, MARS-5) and using only nitric acid (method 2, UltraWAVE)

азотной и соляной кислот в микроволновой системе MARS-5, подробно описанную в работе [20], и **методику 2** без использования фтороводородной кислоты в микроволновой системе UltraWAVE. При разложении образцов по методике 2 навеску образца 0.1 г взвешивали прямо в пробирках для разложения и добавляли 4 мл концентрированной азотной кислоты. Затем помещали штатив с пробирками в реактор микроволновой системы UltraWAVE, нагнетали аргон до 40 бар и проводили разложение при 230 °С (выход на режим 15 мин, выдерживание 10 мин, давление до 70 атм). По окончании процедуры автоклав охлаждался до комнатной температуры, полученные растворы количественно переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки объемом 15 мл.

Непосредственно перед МС-ИСП измерениями растворы после разложения образцов по методикам 1 и 2 центрифугировали и дополнительно разбавляли, итоговый фактор разбавления составлял 750, кислотность – 4 % HNO_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали In с концентрацией 1 мкг/л.

МС-ИСП измерения

Измерения выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (FinniganMat, Германия) с пневматическим концентрическим распылителем Майнхарда в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН. Для получения интенсивного и хорошо воспроизводимого сигнала при сохранении низкого фонового уровня шума и минимального уровня образования оксидных ионов перед измерениями проводили настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров: пробоподающий, охлаждающий и дополнительный газовый потоки составили 0.9–1.2, 14 и 0.9 л/мин соответственно. Образование в плазме оксидов бария, вызывающих интерференции на европий, при данных операционных параметрах оценивается на уровне 0.1 % [24], это учитывали при расчете концентраций. Определение проводили в низком разрешении по следующим изотопам: ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , $^{151,153}\text{Eu}$, ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu .

При МС-ИСП анализе применяли внешнюю градуировку по многоэлементному раствору CMS-1 (Inorganic Ventures, США) в сочетании с внутренним стандартом. Градуировочные графики строили по трем точкам с концентрациями 0.01, 0.2 и 1 нг/г, растворы для градуировки готовили, разбавляя исходный раствор с концентрацией 10 мкг/мл весовым методом.

Результаты и их обсуждение

Пределы обнаружения

Пределы обнаружения РЗЭ, рассчитанные как 3σ вариации контрольного опыта ($n=4$), приведены в табл. 2 для обеих методик микроволнового разложения при пересчете на твердый образец с учетом разбавления и навески, они позволяют проводить определение всех 14 РЗЭ во всех исследуемых образцах. Интенсивности сигналов в контрольных опытах для обеих использованных методик химической подготовки практически не отличались от фоновых инструментальных интенсивностей сигналов РЗЭ, что говорит о незначительности загрязнения проб этими элементами в ходе их химической подготовки.

Таблица 2. Пределы обнаружения РЗЭ и диапазоны их содержания в стандартных образцах [21–23], мкг/г

Table 2. REE Limits of detection and concentrations for reference materials [21–23], µg/g

Элемент	ПО		Диапазон содержания в СО
	Методика 1	Методика 2	
La	0.0003	0.0002	0.26–2.05
Ce	0.0007	0.0006	0.5–3.4
Pr	0.0004	0.0003	0.06–0.42
Nd	0.001	0.001	0.22–1.59
Sm	0.001	0.001	0.041–0.31
Eu	0.0004	0.0003	0.0095–0.047
Gd	0.001	0.001	0.05–0.35
Tb	0.0002	0.0001	0.01–0.041
Dy	0.0005	0.0003	0.04–0.36
Ho	0.0001	0.0002	0.007–0.047
Er	0.0004	0.0005	0.017–0.13
Tm	0.0002	0.0001	0.003–0.021
Yb	0.0006	0.0007	0.018–0.074
Lu	0.0001	0.0001	0.0029–0.019

Результаты МС-ИСП анализа стандартных образцов Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1

Методики микроволнового разложения (№ 1 и 2) были применены для стандартных образцов Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1. После разложения по методике 1 были получены прозрачные растворы без видимого осадка, в то время как после разложения по методике 2 растворы содержали небольшое количество белого осадка, соответствующего неразложившимся поликремневым кислотам. Результаты определения РЗЭ в стандартных образцах после разложения по обеим методикам приведены в табл. 3–5 в сравнении с аттестованными значениями, а также с литературными данными, полученными методом МС-ИСП после кислотного разложения в смеси кислот (для образцов Тр-1 и ЭК-1) [25] и методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), не требующим предварительного разложения образцов [26] (для образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1).

Концентрации РЗЭ, определенные после разложения по методике 1, согласуются с аттестованными и литературными данными в пределах доверительных интервалов, что говорит о полноте перевода в раствор и правильности последующего МС-ИСП определения этих элементов. Относительная погрешность определения 7–12 %. Для стандартного образца ЭК-1 можно отметить единичное несоответствие между полученной нами концентрацией итербия и аттестованным значением, однако наши результаты согласуются в пределах доверительных интервалов с данными МС-ИСП определения в работах [25] и [26]. С использованием микроволнового разложения по методике 1 удалось оценить концентрации Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu в образце Тр-1 и Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm в образцах ЛБ-1 и ЭК-1, для которых доступны только ориентировочные значения, для образцов Тр-1 и ЭК-1 полученные концентрации согласуются с данными работы [25].

Таблица 3. Результаты МС-ИСП анализа стандартного образца Тр-1, мкг/г

Table 3. Results of ICP-MS analysis for reference material Tr-1, $\mu\text{g/g}$

Элемент	$C \pm \Delta$, методика 1, $n = 6$	C , методика 2, $n = 2$	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$ [23]	$C_{\text{лит}} \pm \Delta$ [25]	$C_{\text{лит}} \pm S$ [26]
La	0.25 ± 0.02	0.22	0.26 ± 0.09	0.25 ± 0.02	0.30 ± 0.06
Ce	0.51 ± 0.04	0.45	0.50 ± 0.05	0.49 ± 0.09	0.60 ± 0.09
Pr	0.058 ± 0.006	0.052	0.060 ± 0.009	0.06 ± 0.01	–
Nd	0.24 ± 0.02	0.21	0.22 ± 0.02	0.21 ± 0.03	–
Sm	0.048 ± 0.005	0.039	0.041 ± 0.003	0.04 ± 0.01	0.060 ± 0.011
Eu	0.010 ± 0.001	0.008	0.0095 ± 0.0014	0.008 ± 0.001	0.007 ± 0.002
Gd	0.043 ± 0.005	0.032	0.05*	0.05 ± 0.01	–
Tb	0.0060 ± 0.0006	0.0045	0.01*	0.006 ± 0.001	–
Dy	0.033 ± 0.003	0.025	0.04*	0.04 ± 0.01	–
Ho	0.0061 ± 0.0006	0.0046	0.007*	0.006 ± 0.001	–
Er	0.018 ± 0.002	0.015	0.017*	0.015 ± 0.002	–
Tm	0.0028 ± 0.0003	0.0020	0.003*	0.0020 ± 0.0003	–
Yb	0.017 ± 0.001	0.013	0.018 ± 0.002	0.016 ± 0.003	0.025 ± 0.005
Lu	0.0025 ± 0.0003	0.0019	0.0029*	–	–

Примечания: $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение; * – ориентировочное значение.

Таблица 4. Результаты МС-ИСП анализа стандартного образца ЛБ-1, мкг/г

Table 4. Results of ICP-MS analysis for reference material LB-1, $\mu\text{g/g}$

Элемент	$C \pm \Delta$, методика 1, $n = 6$	C , методика 2, $n = 2$	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$ [22]	$C_{\text{лит}} \pm S$ [26]
La	0.74 ± 0.06	0.58	0.82 ± 0.09	0.68 ± 0.08
Ce	1.5 ± 0.1	1.1	1.50 ± 0.12	1.49 ± 0.05
Pr	0.17 ± 0.02	0.13	0.19*	–
Nd	0.69 ± 0.07	0.53	0.69 ± 0.06	1.67 ± 0.03
Sm	0.13 ± 0.01	0.10	0.132 ± 0.015	0.139 ± 0.019
Eu	0.032 ± 0.004	0.023	0.026 ± 0.005	0.023 ± 0.004
Gd	0.14 ± 0.02	0.10	0.15*	–
Tb	0.021 ± 0.002	0.016	0.022 ± 0.003	0.020 ± 0.004
Dy	0.13 ± 0.01	0.10	0.12*	–
Ho	0.023 ± 0.002	0.019	0.026*	–
Er	0.068 ± 0.006	0.060	0.07*	–
Tm	0.010 ± 0.001	0.008	0.011*	–
Yb	0.063 ± 0.005	0.048	0.074 ± 0.007	0.074 ± 0.004
Lu	0.009 ± 0.001	0.007	0.011 ± 0.001	0.010 ± 0.001

Примечания: $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение; * – ориентировочное значение.

Таблица 5. Результаты МС-ИСП анализа стандартного образца ЭК-1, мкг/г

Table 5. Results of ICP-MS analysis for reference material EK-1, µg/g

Элемент	$C \pm \Delta$, методика 1, n = 6	C, методика 2, n = 4	$C_{\text{итт}} \pm \Delta$ [21]	$C_{\text{лит}} \pm \Delta$ [25]	$C_{\text{лит}} \pm S$ [26]
La	2.0 ± 0.1	1.6	2.05 ± 0.14	2.10 ± 0.28	2.03 ± 0.16
Ce	3.5 ± 0.2	3.0	3.4 ± 0.3	3.7 ± 0.7	3.69 ± 0.21
Pr	0.37 ± 0.04	0.33	0.42*	0.44 ± 0.07	–
Nd	1.4 ± 0.1	1.3	1.59 ± 0.17	1.59 ± 0.28	1.2 ± 0.3
Sm	0.26 ± 0.02	0.23	0.31 ± 0.03	0.28 ± 0.04	0.33 ± 0.03
Eu	0.052 ± 0.005	0.044	0.047 ± 0.008	0.07 ± 0.02	0.049 ± 0.005
Gd	0.27 ± 0.03	0.21	0.35*	0.32 ± 0.06	–
Tb	0.041 ± 0.004	0.034	0.041 ± 0.005	0.054 ± 0.013	0.050 ± 0.007
Dy	0.22 ± 0.02	0.19	0.36*	0.32 ± 0.06	–
Ho	0.038 ± 0.004	0.034	0.047*	0.05 ± 0.01	–
Er	0.12 ± 0.01	0.10	0.13*	0.13 ± 0.02	–
Tm	0.017 ± 0.001	0.015	0.021*	0.020 ± 0.003	–
Yb	0.11 ± 0.01	0.09	0.074 ± 0.006	0.12 ± 0.03	0.071 ± 0.030
Lu	0.017 ± 0.002	0.014	0.019 ± 0.003	0.020 ± 0.003	0.015 ± 0.004

Примечания: $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение; * – ориентировочное значение.

После разложения по методике 2 концентрации РЗЭ в растворах занижены относительно аттестованных значений на 10–30 %, тем самым подтверждается, что для образцов с содержанием кремния 0.40–1.2 % количественное переведение РЗЭ в раствор невозможно без использования фтороводородной кислоты.

*Результаты МС-ИСП-анализа кандидата
в стандартные образцы ХСС-1*

Обе методики микроволнового разложения были применены для кандидата в стандартные образцы ХСС-1 с последующим МС-ИСП определением РЗЭ (табл. 6). Для оценки правильности полученных данных результаты МС-ИСП анализа после микроволнового разложения проб сравнивали с литературными данными для La, Ce, Sm, Eu, Yb и Lu, полученными методом ИНАА [26].

Микроволновое разложение образца ХСС-1 с содержанием кремния около 0.1 % по методике 2 позволило количественно перевести РЗЭ в раствор, в то время как в работе [17] для образцов с таким же содержанием кремния (0.097–0.11 %) наблюдались потери РЗЭ. Это может быть связано с более высокими температурой и давлением в микроволновой печи реакторного типа, используемой в методике 2 (230 °С, 170 бар) по сравнению со 150 °С и давлением до 13 бар в микроволновой системе камерного типа в работе [17].

Результаты МС-ИСП анализа после разложения по обоим методикам в данной работе согласуются между собой и с литературными данными, тем самым подтверждая правильность

Таблица 6. Результаты МС-ИСП анализа кандидата в стандартные образцы ХСС-1, мкг/г

Table 6. Results of ICP-MS analysis for new reference material NPS-1, $\mu\text{g/g}$

Элемент	$C \pm \Delta$, методика 1, n = 6	$C \pm \Delta$, методика 2, n = 4	$C_{\text{лит}} \pm S[26]$
La	0.084 ± 0.008	0.083 ± 0.013	0.085 ± 0.003
Ce	0.16 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.169 ± 0.004
Pr	0.018 ± 0.002	0.020 ± 0.002	–
Nd	0.076 ± 0.008	0.074 ± 0.009	–
Sm	0.015 ± 0.002	0.016 ± 0.002	0.0134 ± 0.0009
Eu	0.0037 ± 0.0007	0.0031 ± 0.0011	0.0028 ± 0.0002
Gd	0.016 ± 0.002	0.016 ± 0.004	–
Tb	0.0025 ± 0.0003	0.0022 ± 0.0006	–
Dy	0.014 ± 0.001	0.012 ± 0.004	–
Ho	0.0027 ± 0.0003	0.0029 ± 0.0009	–
Er	0.009 ± 0.001	0.008 ± 0.002	–
Tm	0.0015 ± 0.0003	0.0015 ± 0.0005	–
Yb	0.009 ± 0.002	0.009 ± 0.003	0.0060 ± 0.0012
Lu	0.0015 ± 0.0003	0.0012 ± 0.0004	0.0010 ± 0.0001

Примечания: н/о – не определяли; $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение.

определения концентраций РЗЭ в образце ХСС-1. Уровень содержания большинства определяемых элементов в этом образце оказался существенно ниже, чем в изученных стандартных образцах растений Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1, однако на 1–2 порядка выше пределов обнаружения (табл. 2), что позволило провести количественное определение этих элементов с погрешностями определения от 8 до 15 %.

Таким образом, были получены новые данные о концентрациях 14 РЗЭ в кандидате в стандартные образцы ХСС-1 с использованием двух методик микроволнового разложения.

Заключение

Предложенная методика МС-ИСП анализа после разложения в микроволновой системе MARS-5 с использованием смеси кислот HNO_3 , HCl и HF позволяет определять концентрации всех РЗЭ с пределами обнаружения 0.0001–0.001 мкг/г в растительных образцах с содержанием кремния от 0.1 до 1.1 %, погрешность определения составляет менее 13 %. Правильность разработанной методики доказана на основе сравнения полученных результатов с аттестованными значениями концентраций РЗЭ в стандартных образцах и имеющимися литературными данными. Уточненные в процессе исследования данные по содержанию РЗЭ в Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1, для которых доступны только ориентировочные значения, повышают уровень характеристики этих объектов и могут быть использованы в дальнейшем в аналитической практике.

Применение двух разных методик микроволнового разложения (смесь кислот с HF в MARS-5 и только HNO_3 в UltraWAVE) с последующим МС-ИСП анализом позволило получить новые данные о содержании РЗЭ для кандидата в стандартные образцы ХСС-1, характеризующегося содержанием кремния на уровне 0.1 %.

Для растительных образцов с содержанием кремния выше 0.1 % показана необходимость использования фтороводородной кислоты для количественного перевода РЗЭ в раствор в микроволновой системе UltraWAVE.

Список литературы / References

1. Brioschi L., Steinmann M., Lucot E., Pierret M., Stille P., Prunier J., Badot P. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant and Soil* 2013. Vol. 366(1–2), P. 143–163.
2. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 2019. Vol. 10(4), P. 1285–1303.
3. Liu X., Wang J., Yang J., Fan Y., Wu Y., Zhang H. Application of rare earth phosphate fertilizer in western area of China. *Journal of Rare Earths* 2006. Vol. 24, P. 423–426.
4. Wilde E., Berry C., Goli M. Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2002. Vol. 68(3), P. 420–427.
5. Che Y., Xing R., Zhu Y., Cui Y., Jiang X. Effects of Lanthanum Chloride Administration on Detouring Learning in Chicks. *Biological Trace Element Research* 2011. Vol. 143(1), P. 274–280.
6. Babula P., Adam V., Opatrilova R., Zehnalek J., Havel L., Kizek R. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. *Environmental Chemistry Letters* 2008. Vol. 6(4), P. 189–213.
7. Yang Q., Wang L., He J., Yang Z., Huang X. Direct imaging of how lanthanides break the normal evolution of plants. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2018. Vol. 182, P. 158–169.
8. Bergsten-Torralba L. R., Magalhães D.P., Giese E.C., Nascimento C.R. S., Pinho J.V. A., Buss D.F. Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2020. Vol. 201, P. 110795.
9. Kovarikova M., Tomaskova I., Soudek P. Rare earth elements in plants. *Biologia Plantarum* 2019. Vol. 63, P. 20–32.
10. Minganti V., Drava G. Tree bark as a bioindicator of the presence of scandium, yttrium and lanthanum in urban environments. *Chemosphere* 2018. Vol. 193, P. 847–851.
11. Censi P., Cibella F., Falcone E., Cuttitta G., Saiano F., Inguaggiato C., Latteo V. Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust. *Chemosphere* 2017. Vol. 169, P. 342–350.
12. Chua H. Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms in Guangdong Province of China. *Science of the Total Environment* 1998. Vol. 214(1–3), P. 79–85.
13. Nazreen M., Amalina A., Omar M. Bioaccumulation of Rare Earth Element by Water Lettuce (*Pistia stratiotes*). *Oriental Journal of Chemistry* 2017. Vol. 33(3), P. 1097–1102.
14. Squadrone S., Brizio P., Stella C., Mantia M., Battuello M., Nurra N., Sartor R., Orusa R., Robetto S., Brusa F., Mogliotti P., Garrone A., Abete M. Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. *Science of the Total Environment* 2019. Vol. 660, P. 1383–1391.
15. Magdas D.A., Marincas O., Cristea G., Feher I., Vedeanu N. REEs – a possible tool for geographical origin assessment? *Environmental Chemistry* 2020. Vol. 17(2), P. 148–157.

16. Magdas D., Feher I., Dehelean A., Cristea G., Magdas T., Puscas R., Marincas O. Isotopic and elemental markers for geographical origin and organically grown carrots discrimination. *Food Chemistry* 2018. Vol. 267, P. 231–239.

17. Sucharova J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures. *Analytica Chimica Acta* 2006. Vol. 576(2), P. 163–176.

18. Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002. Vol. 17(8), P. 844–851.

19. Колесников М. П. Формы кремния в растениях. *Успехи биологической химии* 2001. Т. 41, С. 301–332. [Kolesnikov M. P. Silica forms in plants. *Biochemistry advances* 2001. Vol. 41, P. 301–332. (In Russ.)]

20. Николаева И. В., Кравченко А. А., Палесский С. В., Нечепуренко С. Ф., Семенова Д. В. Элементный анализ растительных стандартных образцов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2019. Т. 85(6), С. 11–24. [Nikolaeva I. V., Kravchenko A. A., Palesky S. V., Nechepurenko S. V., Semenova D. V. ICP-MS and ICP-AE analysis of plant reference materials. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials* 2019. Vol. 85(6), P. 11–24. (In Russ.)]

21. Стандартный образец состава Элодеи канадской. Институт геохимии им. А. П. Виноградова. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3450-standartnyj-obrazets-sostava-elodei-kanadskoj? Itemid=746>. (дата обращения: 09.07.2020). [Certified reference material Canadian pondweed. Institute of Geochemistry. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3450-standartnyj-obrazets-sostava-elodei-kanadskoj? Itemid=746>. (accessdate: 09.07.2020). (In Russ.)]

22. Стандартный образец состава листа березы. Институт геохимии им. А. П. Виноградова URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3448-standartnyj-obrazets-sostava-lista-berezy? Itemid=746>. (дата обращения: 09.07.2020). [Certified reference material Birch leaf. Institute of Geochemistry. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3448-standartnyj-obrazets-sostava-lista-berezy? Itemid=746>. (accessdate: 09.07.2020). (In Russ.)]

23. Стандартный образец состава Травосмеси. Институт геохимии им. А. П. Виноградова URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3449-standartnyj-obrazets-sostava-travosmesi? Itemid=746>. (дата обращения: 09.07.2020). [Certified reference material Grass mixture. Institute of Geochemistry. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3449-standartnyj-obrazets-sostava-travosmesi? Itemid=746>. (accessdate: 09.07.2020). (In Russ.)]

24. Кравченко А. А., Николаева И. В., Палесский С. В. Использование микроволнового кислотного разложения основных и ультраосновных пород для определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2020. Т. 86(10), С. 10–17. [Kravchenko A. A., Nikolaeva I. V., Palesky S. V. Microwave Acid Digestion Of Mafic And Ultramafic Rocks In ICP-MS determination of the rare earth elements. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials* 2020. Vol. 86(10), P. 10–17. (In Russ.)]

25. Смирнова Е. В., Зарубина О. В. Определение макро- и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Стандартные образцы 2014*. Т. 3, С. 45–57. [Smirnova E. V., Zarubina O. V. Determination of major and trace elements in biological certified reference materials of plant and animal origin by inductively coupled mass-spectrometry. *Certified reference materials 2014*. Vol. 3, P. 45–57. (In Russ.)]

26. Судыко А. Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронно-активационным методом. *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции 13–16 сентября 2016*. С. 620–624. [Sudyko A. F. Determination of uranium, thorium, scandium and rare-earth elements in twenty-four certified reference materials by the instrumental neutron activation analysis. *Radioactivity and radioactive elements in the human environment, materials of the V International conference September 13–16, 2016*. P. 620–624. (In Russ.)]