

Министерство образования и науки РФ
Российская академия наук
Сибирское отделение Научного совета РАН
по аналитической химии
Алтайский государственный университет

АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

**МАТЕРИАЛЫ
X ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

(БАРНАУЛ, 12–17 СЕНТЯБРЯ 2016 г.)



Барнаул

Издательство
Алтайского государственного
университета
2016

УДК 543.06
ББК 24.4
А 64

**Программный комитет X Всероссийской научной конференции
с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»:**

- Золотов Ю. А.**, Научный совет РАН по аналитической химии, Москва — **почетный председатель**;
Сапрыкин А. И., Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск — **председатель**;
Вершинин В. И., Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
Омск — **заместитель председателя**;
Качин С. В., Институт цветных металлов и материаловедения
Сибирского федерального университета, Красноярск;
Колпакова Н. А., НИ Томский политехнический университет, Томск;
Короткова Е. И., НИ Томский государственный университет, Томск;
Леснов А. Е., Институт технической химии УрО РАН, Пермь;
Лосев В. Н., лаборатория прикладной химии ГУ НИИЦ «Кристалл»
Сибирского федерального университета, Красноярск;
Малахов В. В., Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск;
Мамаев А. И., НИ Томский политехнический университет, Томск;
Папина Т. С., химико-аналитический центр Института водных и экологических проблем
СО РАН, Барнаул;
Романенко С. В., НИ Томский политехнический университет, Томск;
Сидельников В. Н., лаборатория Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск;
Слепченко Г. Б., НИ Томский политехнический университет, ООО «ВНПФ ЮМХ», Томск;
Соколова Л. И., Дальневосточный федеральный университет, Владивосток;
Шабанова Е. В., Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Новосибирск;
Шуваева О. В., Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
НИ Новосибирский государственный университет, Новосибирск;
Темерев С. В., Алтайский государственный университет — **ответственный редактор**;
Шелепова Е. В., Алтайский государственный университет — **ответственный секретарь**.

А 64 «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» [Текст] : материалы X Всероссийской научной конференции с международным участием (Барнаул, 12–17 сентября 2016 г.). — Барнаул : Изд-во АлтГУ, 2016. — 222 с.

ISBN 978-5-7904-2110-5

Сборник материалов X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» содержит информацию о новейших достижениях в области аналитической химии, сгруппированных по следующим направлениям: спектрометрические, рентгено-спектральные, масс-спектрометрические и резонансные методы, электрохимические методы, анализ важнейших реальных объектов, хроматографические методы, методы разделения и концентрирования, метрологические аспекты анализа, стандартные образцы, тест-методы, организация аналитического контроля.

Сборник рассчитан на ученых, специализирующихся в области аналитической химии, аспирантов, магистрантов и студентов химических специальностей.

УДК 543.06
ББК 24.4

ISBN 978-5-7904-2110-5

© Оформление. Издательство
Алтайского государственного университета, 2016



**Участникам конференции
«Аналитика Сибири и Дальнего Востока» 2016 г.**

Дорогие коллеги!

Позвольте мне сердечно приветствовать всех, кто приехал в Барнаул на эту конференцию по аналитической химии.

Сибирские и дальневосточные аналитики вносили и вносят большой вклад в развитие основ нашей науки, в рациональное практическое использование научных достижений, в том числе в производствах, в подготовку квалифицированных специалистов и создание новых приборов. Сложились известные центры развития аналитики в Новосибирске, Красноярске, Омске, Барнауле, Тюмени, Владивостоке, Магадане и других городах.

Я хотел бы пожелать успехов в развитии аналитической химии в этих и других центрах, а участникам — плодотворной работы, полезных и приятных встреч.

Председатель Научного совета РАН
по аналитической химии
академик РАН

Ю. А. Золотов

**Уважаемые участники конференции,
гости Алтайского государственного университета!**



Алтайскому государственному университету выпала честь принимать у себя юбилейную X Всероссийскую конференцию с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Это результат многолетнего плодотворного сотрудничества университета с отраслевыми институтами Российской академии наук, Сибирским отделением Научного совета РАН по аналитической химии, а также ведущими университетами страны, на базе которых активно развивается данное научное направление.

С удовлетворением отмечаю, что в Алтайском государственном университете сформировалась достойная школа химиков-аналитиков, результаты работы которой широко известны в России и за рубежом.

Убежден, что конференция станет ярким событием в научной жизни Алтайского края, Сибири и России в целом, а участие в ней ведущих российских и зарубежных ученых послужит дополнительным импульсом для развития научных исследований в области аналитической химии.

Желаю участникам конференции плодотворного общения, интересных дискуссий, новых идей и самых приятных впечатлений от посещения Барнаула и Алтайского государственного университета!

Ректор АлтГУ,
профессор

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S.V. Zemlyukov'.

С. В. Землюков

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ФАЗ И КОМБИНАЦИОННЫЙ СПОСОБ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

В. В. Малахов

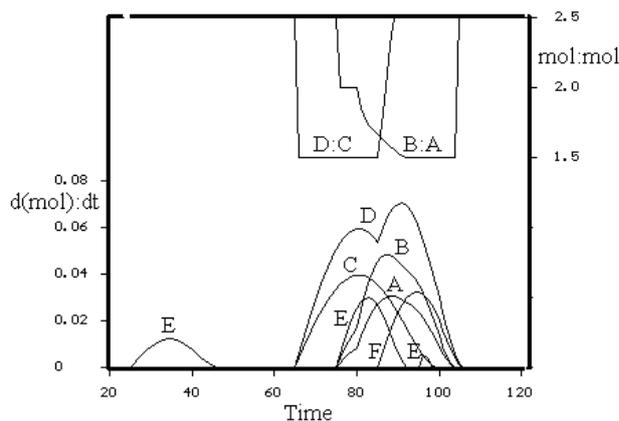
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2
e-mail: malakhov@catalysis.ru

1. Недавно впервые введено представление о *верном разделении* веществ в динамических процессах гомо- и гетерофазного массопереноса [1]. Такие процессы широко используются в аналитической химии. Это хроматография, вольтамперометрия, электрофорез, масс-спектрометрия, термография и другие, в том числе метод дифференцирующего растворения (ДР). Методом ДР при верном разделении можно проводить определение стехиометрического состава и количественного содержания твердых химических соединений в их смесях без селективного разделения. Такие же результаты получают в ионной хроматостехиографии.

2. Верная форма разделения проявляется на стехиограммах — временных функциях мольных отношений скоростей массопереноса

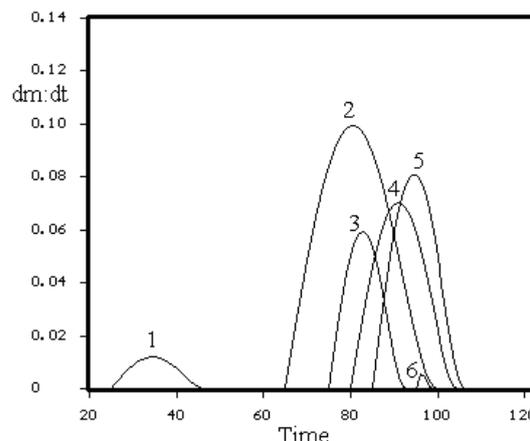
каждых двух элементов из состава анализируемого вещества. Такой веер может быть явным и скрытым. Скрытый веер возникает, когда одинаковые элементы входят в состав различных фаз смеси и, соответственно, образуют единую кинетическую кривую растворения. При скрытом веере используют комбинационный способ ДР-анализа, который позволяет при скорректированных условиях ДР провести стехиографические расчеты для определения полного фазового состава анализируемого вещества.

3. Стехиографический метод ДР используют в анализе самых разнообразных твердых неорганических веществ. ДР выполняет те же функции, что и хромато-масс-спектрометрия в анализе смесей органических соединений. Такой метод создан в аналитической химии впервые.



Кинетические кривые растворения элементов, содержание элементов, %

A — 10.5 B — 16.8 C — 16.8
D — 37.8 E — 9.7 F — 8.4 Σ



Кинетические кривые растворения фаз, содержание фаз, %

1. E_{1a} — 3.16 2. A_2B_3 — 21.0 3. $A_1B_2E_3$ — 12.6
4. C_2D_3 — 42.0 5. D_3F_2 — 21.0 6. E_{1b} — 0.21 Σ

Библиографический список

1. Малахов В. В., Пармон В. Н. Стехиография и верное разделение веществ в динамических процессах массопереноса // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466, № 1. С. 55–58.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. И. Сапрыкин

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: saprykin@niic.nsc.ru*

Методы атомной спектроскопии являются наиболее информативными по числу одновременно определяемых элементов-примесей и по пределам их обнаружения. В зависимости от характера образцов и решаемых аналитических задач эти методы используются с различными источниками испарения, возбуждения и ионизации проб: дугой и искрой постоянного и переменного тока; тлеющим разрядом; высокочастотной, индуктивно связанной или микроволновой плазмой и др.

В настоящее время наиболее универсальным источником возбуждения и ионизации для атомно-эмиссионного (АЭС) и масс-спектрометрического (МС) анализа широкого круга объектов является индуктивно связанная плазма (ИСП) в аргоне. Традиционным способом пробоподготовки твердых образцов для ИСП-АЭС и ИСП-МС анализа является кислотное растворение с последующим разбавлением, а способом введения растворов проб в ИСП — пневматическое распыление. Преимуществом методик с использованием растворения проб в минеральных кислотах являются универсальность и простота градуировки по растворам сравнения или с помощью многоэлементных стандартных (МЭС) растворов. Однако процедура

растворения требует чистых реактивов, специальной посуды, а в ряде случаев микроволновых печей или автоклавов. Наиболее остро проблема пробоподготовки стоит при анализе высокочистых веществ, поскольку процедуры растворения и высокая степень разбавления проб приводят к необходимости дополнительной очистки реактивов, специально оборудованных боксов и помещений. Поэтому для прямого анализа твердых образцов методами ИСП-АЭС и ИСП-МС в ряде случаев используют искровой пробоотбор, лазерную абляцию или электротермическое испарение. Для анализа высокочистых веществ наилучшие результаты достигаются с использованием этих методов в сочетании с предварительным концентрированием микропримесей.

В докладе рассматриваются аналитические характеристики, возможности и особенности использования прямых (т. е. без химической пробоподготовки) и комбинированных (т. е. с использованием отгонки основы и концентрированием микропримесей) методов атомной спектроскопии для решения широкого круга задач количественного химического анализа высокочистых веществ и функциональных материалов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке по проекту
Комплексной программы СО РАН № П.2П «Интеграция и развитие».*

СПОСОБЫ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В. И. Вершинин

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Омск, пр. Мира, 55а,
e-mail: vyvershinin@yandex.ru*

По оценкам специалистов, суммарное содержание однотипных аналитов определяют примерно в 20 % анализов. В экологическом мониторинге доля таких анализов еще выше, что объясняется многочисленностью индивидуальных загрязнителей и невозможностью (а зачастую и нецелесообразностью) массового контроля их индивидуальных содержаний. Суммарное содержание (C_{Σ}) однотипных загрязнителей (фенолов, углеводов, ПАВ, тяжелых металлов и т.п.) обычно находят спектрометрическими методами по общеизвестным стандартным методикам, не требующим разделения смеси аналитов. Как правило, значения C_{Σ} выражают в пересчете на некоторое стандартное вещество ($X_{\text{ст}}$), в виде интегральных показателей (фенольный индекс, углеводородный индекс, ХПК и др.). К сожалению, аналитики и экологи редко осознают возникающие при этом методологические и метрологические проблемы; теоретических исследований в этой области мало.

В настоящем докладе рассматриваются следующие проблемы.

1. При заданном значении интегрального показателя опасность выброса смеси однотипных загрязнителей непредсказуема, поскольку зависит не только от C_{Σ} , но и от природы и соотношения компонентов. Правомочность применения нормативных значений C_{Σ} (аналогичных ПДК индивидуальных загрязнителей) вызывает серьезные сомнения.

2. Состав группы совместно определяемых аналитов зависит от методики измерения интегрального показателя и не совпадает с составом

группы загрязнителей, выделяемых по структурным или функциональным критериям.

3. Выражение C_{Σ} в пересчете на стандартное вещество метрологически некорректно и ведет к высокой неопределенности результата анализа. Так, фенольный индекс сточных вод может на порядок отличаться от суммарного содержания фенолов.

Последняя проблема стала предметом систематических исследований омских аналитиков. Детально изучены аналитические возможности традиционного способа оценки C_{Σ} применительно к разным группам аналитов и разным методам измерения аналитического сигнала. Как показано в докладе, основной причиной неопределенности суммарного содержания однотипных аналитов в пересчете на $X_{\text{ст}}$ являются различия удельных (или молярных) коэффициентов поглощения аналитов при выбранной длине волны [1]. Другими факторами неопределенности интегральных показателей могут быть неаддитивность аналитических сигналов, неверный выбор $X_{\text{ст}}$, неполнота выделения группы однотипных аналитов, влияние посторонних веществ. Предложены способы прогнозирования и снижения соответствующих погрешностей анализа [2]. На этой основе разработаны новые методики анализа природных и сточных вод [3; 4], существенно более точные, чем стандартные. Создан новый способ определения C_{Σ} , не требующий пересчета на стандартное вещество (интервальная оценка C_{Σ}) [5]. В докладе намечены перспективы дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Vershinin V.I. // Talanta. 2015. V. 131. P. 293.
2. Вершинин В.И., Кулешова М.П., Исаченко Н.А., Шилигин П.А. // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, №6. С. 535.
3. Патент РФ № 255 33322 (2013) / Вершинин В.И., Антонова Т.В., Видимкина Ю.А.
4. Vershinin V.I., Petrov S.V. / Talanta. 2016. V. 148. P. 163.
5. Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Бриленок Н.С. // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, №4. С. 369.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В МИНЕРАЛЬНОМ ЗОЛОТОРУДНОМ СЫРЬЕ

Н. А. Колпакова

*Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: nak@tpu.ru*

Состояние аналитической химии благородных металлов отражено в ряде обзоров и оригинальных статей, в которых отмечается, что одной из проблем аналитической химии в настоящее время является анализ руд и пород с низким содержанием благородных металлов в нетрадиционных месторождениях: золото-редкометалльных, золото-платиноидных.

Объектами исследований были руды нетрадиционных золото-платиноидных и золото-редкометалльных месторождений, содержащих висмут-теллур-вольфрамовую, золото-медно-молибденовую составляющие, а также углистые сланцы, содержащие значительное количество углеродистого вещества. Показано, что выбор рациональной методики для такого типа сырья направлен на обеспечение высокой чувствительности и воспроизводимости определения содержания платиновых металлов и золота, а также способов пробоподготовки. В данной работе обсуждаются приборная база, методики пробоподготовки и определения металлов платиновой группы в минеральном сырье электрохимическими методами: вольтамперометрия, инверсионная вольтамперометрия (ИВ), инверсионная кулонометрия, хронопотенциометрия и др.

Рассмотрены вопросы методики разложения проб минерального сырья с использованием кислотного разложения, разложения пробы в автоклаве, микроволнового разложения и разложения пробы с использованием тетрафторбромата калия. Для устранения мешающего влияния золота на результат определения металлов платиновой группы разработан простой способ облучения про-

бы УФ. Осадки платиновых металлов окисляются в положительной области потенциалов графитового электрода, в то же время все неблагородные компоненты пробы окисляются в отрицательной области потенциалов. Этот факт позволяет значительно упростить пробоподготовку при определении этих элементов методом ИВ, не проводя процедуру отделения их от матрицы пробы. Конечно, такие измерения рекомендованы не для всех проб, но они возможны, например, при анализе шламов.

Разработаны методика ИВ-определения осмия в минеральном сырье по «обратным» пикам, методика устранения мешающего влияния абсорбированного палладием водорода при определении палладия методом инверсионной вольтамперометрии.

Особое внимание в работе уделено определению в минеральном сырье таких элементов, как платина и родий, которые не имеют собственных пиков электроокисления в рабочей области потенциалов графитового электрода. С целью определения этих элементов разработан способ электровосстановления их в сплав с неблагородным компонентом (ртуть, индий, висмут, свинец и др.). Образование на электроде на стадии предварительного электролиза интерметаллических соединений платины и родия с неблагородным металлом способствует смещению потенциалов пиков электроокисления неблагородных компонентов элементов. Токи селективного электроокисления неблагородных компонентов из бинарного электрохимического осадка пропорциональны содержанию платины или родия в анализируемой пробе.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

ОСОБЕННОСТИ И ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОБЪЕКТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

О. В. Шуваева

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: olga@niic.nsc.ru*

Одно из важных направлений современной аналитической химии — развитие методов вещественного анализа применительно к разным системам, к которым можно отнести биологические и природные среды, геологические объекты, а также образцы неорганического происхождения. Основная задача, на которую эти методы ориентированы, связана с изучением превращений макро- и микроэлементов, что важно для понимания механизма химических процессов с их участием. В этой связи особую ценность представляет информация о состоянии элементов в естественных и нарушенных экосистемах, позволяющая оценивать ситуацию с позиции реальной токсичности постоянно возрастающего потока поллютантов и ксенобиотиков в окружающую среду, которая определяется химической формой, а не самим элементом как таковым.

Для решения подобного рода задач применяются разные подходы и методы, однако наиболее информативными представляются те, в основе которых лежит сочетание техники разделения с элемент-селективным детектированием, предпочтительно в режиме on-line. Для разделения определяемых компонентов применяют различные сепарационные методы, чаще всего газовую (ГХ) и жидкостную (ВЭЖХ) хроматографию, а также капиллярный электрофорез (КЭ), а в качестве методов детектирования — высокочувствительные методы атомной и масс-спектрометрии:

ААС, ИСП-АЭС, ИСП-МС. Наиболее сложными являются задачи, в которых необходимо определять состав смеси, содержащей неизвестные соединения, например, при изучении состава продуктов неорганического синтеза. Не менее проблематична идентификация веществ, образующихся в живых системах (природных средах, растениях, микроорганизмах и т. п.). В подобных случаях необходимый этап исследования — создание рабочей гипотезы, основанной на предположении о наиболее вероятных соединениях, которое может быть сформировано с использованием методов математического моделирования, а также с применением физико-химических методов исследования (ЯМР-спектроскопии, электронной микроскопии и т. п.).

В работе рассматриваются современное состояние и проблематика вопроса, связанного с применением комбинированных и гибридных методов в практике вещественного анализа. Кроме того, обсуждаются результаты собственных исследований по идентификации форм существования микро- и макроэлементов в природных и техногенных средах, биологических объектах, а также при изучении продуктов синтеза комплексных соединений, которые проводятся в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН с применением методов капиллярного электрофореза и ВЭЖХ, в том числе в сочетании с элемент-селективным детектированием методом ИСП-АЭС.

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ КАК ИНДИКАТОРЫ ИСТОЧНИКОВ АТМОСФЕРНОЙ ВЛАГИ

Т. С. Папина, А. Н. Эйрих

*Институт водных и экологических проблем СО РАН,
656038, Барнаул, ул. Молодежная, 1,
e-mail: papina@iwer.ru*

Стабильные изотопы кислорода (^{18}O) и водорода (^2H) в атмосферных осадках являются важными климатическими индикаторами и эффективно применяются для интерпретации цикла атмосферной влаги, реконструкции палеоклимата, при расчетах водного баланса территорий [1; 2].

Целью наших исследований являлось изучение факторов, влияющих на изменения изотопного состава кислорода (^{18}O) и водорода (^2H) в атмосферных осадках г. Барнаула и оценка вклада основных источников атмосферной влаги, выпадающей на территорию Алтая в виде осадков.

Для этого в период с января 2014 по ноябрь 2015 г. в Химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН проводили отбор проб атмосферных осадков и анализ их изотопного состава на приборе Picarro L2130-i с использованием внутренних лабораторных стандартов, откалиброванных по стандарту VSMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water 2). Атмосферные осадки (дождь) отбирали на крыше здания ИВЭП СО РАН в пластиковые конические контейнеры, которые для исключения изотопного фракционирования пробы сразу после окончания осадков закрывали и переносили в лабораторию. Пробы твердых атмосферных осадков (снег) собирали в пластиковые коробки, на месте отбора переносили в пластиковые герметичные пакеты, а затем в лабораторных условиях расплавляли при комнатной температуре. Далее пробы фильтровали через мембранный фильтр 0,45 мкм и помещали в пласти-

ковые герметичные пробирки. Каждый анализируемый образец измеряли 5–10 раз, через каждые десять проб выполняли измерение стандартного образца. Точность измерений δD и $\delta^{18}\text{O}$ (1σ , $n = 5$) составляет $\pm 0,4$ и $\pm 0,1$ ‰ соответственно.

Результаты изотопного анализа показали, что в течение холодного сезона (октябрь — март) варьирование значений $\delta^{18}\text{O}$ составляет от $-28,5$ до $-14,8$ ‰ и от $-221,4$ ‰ до $-102,4$ ‰ для δD , при средневзвешенных значениях $-20,9$ ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и $-157,5$ ‰ для δD . В течение теплого сезона (апрель — сентябрь) значения изотопных соотношений изменялись для $\delta^{18}\text{O}$ от $-23,2$ ‰ до $-1,6$ ‰, для δD от $-182,0$ ‰ до $-19,1$ ‰, при этом средневзвешенные значения составили $-10,2$ ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и $-75,4$ ‰ для δD . Полученные средневзвешенные (нормированные) результаты для обоих сезонов сопоставимы со среднемесячными значениями для близлежащей территории — г. Новосибирска, по данным сети GNIP [3]. В теплый сезон дейтериевый эксцесс изменялся в широком интервале значений (от $-12,7$ до $+18,8$ ‰), при этом средневзвешенное значение, равное $5,9$ ‰, позволяет говорить о преимущественном испарительном фракционировании изотопного состава осадков. В холодный сезон дейтериевый эксцесс изменялся от $+1,7$ до $+18,8$ ‰ при средневзвешенном значении $9,8$ ‰, что позволяет говорить о влиянии на состав осадков в одинаковой степени как криогенного, так и испарительного изотопного фракционирования.

Библиографический список

1. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // *Tellus*. 1964. V. 16, № 4. P. 436–463.
2. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // *Science*. 1961. V. 133, № 3464. P. 1702–1703.
3. Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) [Electronic resource]. URL: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html/.

КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНОЛОГИЙ МИКРОМЕХАНИКИ

В. Н. Сидельников¹, О. А. Николаева²

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: vlad@catalysis.ru

Газовая хроматография прочно вошла в жизнь химии как один из немногих и наиболее универсальных методов качественного и количественного анализа сложных смесей органических соединений. Вне всякого сомнения, главным элементом данного метода является **хроматографическая колонка**, от которой зависят возможности метода и которая в значительной мере определяет его инструментальное оформление. За долгую историю хроматографии **колонка** прошла длительный путь трансформации от **насадочной** до **кварцевой капиллярной**.

Сегодня в развитии находится новая технология приготовления хроматографических колонок, основанная на методах, разработанных для создания микроэлектромеханических систем (МЭМС). Эти методы основаны на вытравливании хроматографических коммуникаций и колонок на пластинах кремния или иного материала. Данная технология позволяет уменьшить габариты колонки, а так-

же открывает перспективы для создания технологии производства колонок без участия человека.

В работе приведены данные по использованию МЭМС методов при создании газохроматографических капиллярных колонок. Рассмотрены способы получения капилляров для МЭМС колонок, влияние формы и конфигурации капилляра на их хроматографические свойства. Обсуждаются способы внесения неподвижных фаз в капилляры МЭМС колонок, которые основаны на методах, традиционных для капиллярной газовой хроматографии и заимствованных из полупроводниковых и микроэлектромеханических технологий. Проведено сравнение МЭМС колонок по их хроматографическим параметрам, а также рассмотрены уникальные свойства полунасадочных МЭМС колонок, которым нет аналогов в традиционной газовой хроматографии. Приведены возможные области применения МЭМС колонок и пути их дальнейшего развития.

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О. Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84,
e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru*

В докладе освещено современное состояние аналитического контроля вредных веществ и отдельных компонентов в строительных материалах, характеризующих их безопасность и качество. Строительная индустрия — наиболее крупный потребитель полимеров и органических веществ (до 20% мирового производства). Максимальный объем (>70% всех материалов) составляют материалы на основе полимеров: полистиролы, поливинилхлориды, полиуретаны, полиолефины, сложные и простые полиэфиры, карбамидные, феноло-альдегидные и эпоксидные смолы, композиты. В современном строительстве используется более 100 наименований полимерных материалов. Производство и эксплуатация строительных материалов, изделий и конструкций сопряжено с выделением в окружающую среду вредных веществ. Жители городов проводят до 90% времени своей жизни в помещениях, еще 10% приходится на нахождение в транспорте и на «свежем воздухе». Везде человек сталкивается со вредными веществами. Их содержание в воздухе рабочей зоны, жилых и офисных помещений, в городской атмосфере, в питьевой и технической воде, промышленных стоках и водоемах требует аналитического контроля на безопасность для здоровья человека. Широко используемые органические добавки в бетоны, полимерные строительные и от-

делочные материалы выделяют в воздух немалое количество вредных веществ (аммиак, формальдегид, фенол, бисфенол А, нонилфенол, триклозан, стирол, бензол, толуол и т. п.). Концентрация экотоксикантов в отдельных случаях превышает ПДК.

Наряду с безопасностью, необходимо контролировать качество и аутентичность продукции. Зачастую контрафактная продукция строительного назначения, имитирующая доброкачественную продукцию известных фирм-производителей, обладает пониженными технико-эксплуатационными характеристиками, поэтому актуальной задачей считается выявление фальсификата. Наиболее эффективные методы контроля экотоксикантов — хроматографические: капиллярная ГЖХ, МС-ГЖХ, ВЭЖХ, в том числе МС-ВЭЖХ. Большой ассортимент оптических и спектральных методов позволяет контролировать содержание тяжелых металлов и органических загрязнителей.

При существенном прогрессе инструментальных методов в плане развития аппаратуры важной проблемой остается пробоподготовка и концентрирование аналитов. Для этих методов наиболее применимы жидкостно-жидкостная и твердофазная экстракции. Перспективными методами концентрирования являются также экстракционное вымораживание и методы сорбционного концентрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16–43–360174.

Библиографический список

1. Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Чан Хай Данг // Строительные материалы. 2014. № 6. С. 66–70.
2. Хорохордина Е. А., Чан Хай Данг, Рудаков О. Б. // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Строительство и архитектура. 2015. № 1 (37). С. 124–130.
3. Чан Хай Данг, Хорохордина Е. А., Рудаков О. Б. // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 2. С. 94–98.

ГЕЛЬ-ЭКСТРАКЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫМИ ПАВ

А. Е. Леснов

*Институт технической химии УрО РАН,
614013, Пермь, ул. Королева, 3,
e-mail: lesnov_ae@mail.ru*

Одним из основных направлений развития экстракции является разработка новых экстракционных систем, отвечающих требованиям «Green chemistry». Кардинальным путем решения проблемы токсичности и повышения безопасности экстракционных процессов является применение экстракционных систем без органического растворителя. К этому ряду относятся системы, расслаивающиеся на две жидкие фазы в результате процесса гелеобразования: мицеллярная экстракция, образующая самостоятельную фазу ПАВ при нагревании выше температуры точки помутнения, и гель-экстракция с использованием ПАВ, в которых не смешивающийся с водой гель образуется в процессе высаливания при введении неорганических солей. Использование систем подобного типа позволяет сохранить все достоинства экстракционных методов и повышает безопасность труда за счет исключения из процесса органических растворителей. Благодаря значительному содержанию воды в обеих фазах уменьшается влияние гидратации на перенос соединения из одной фазы в другую. Это позволяет экстрагировать вещества, извлечение которых в традиционных системах с органическим растворителем затруднено или невозможно (сильно гидратированные комплексные ионы, водорастворимые органические реагенты и их комплексы с металлами).

Водные растворы большинства промышленно выпускаемых ПАВ под действием неорганических солей и кислот расслаиваются на две жидкие фазы. Методами физико-химического анализа построены фазовые диаграммы систем «вода — ПАВ — высаливатель» при 25 °С. На основании анализа изотерм растворимости найдены оптимальные для экстракции концентрационные параме-

тры. Изучено влияние кислотности на процессы расслаивания. Из числа неионогенных ПАВ изучены процессы расслаивания водных растворов синтанолов, синтамидов, неонола; из числа анионогенных ПАВ — оксифос Б, алкилсульфонаты и алкилсульфаты; из числа катионогенных ПАВ — катамин АБ. В качестве высаливателей исследовались хлориды, сульфаты, нитраты щелочных металлов или аммония, некоторые другие соли и ряд неорганических кислот.

По механизму расслаивания гель-экстракцию ПАВами можно считать разновидностью мицеллярной экстракции, в которой благодаря введению в систему солей значение нижней критической точки помутнения стало меньше комнатной температуры. Одновременное действие высаливателей и повышенной температуры в ряде случаев приводит к положительным результатам: расширяет перечень компонентов систем «вода — ПАВ — высаливатель», образующих расслаивающиеся системы; снижает вязкость экстракта и увеличивает скорость разделения фаз.

Изучена экстракция ионов металлов в системах «вода — ПАВ — неорганический высаливатель». Помимо фазообразующей роли, молекулы ПАВ проявляют свойства экстракционных реагентов, образуя со своей протонированной формой ионные ассоциаты с ацидокомплексами ионов металлов, а в случае оксифоса Б экстракция протекает и по катионообменному механизму. В системах с катамином АБ преимущественно проявляется анионообменный механизм экстракции.

Расширить перечень извлекаемых ионов металлов в системах «вода — ПАВ — высаливатель» можно дополнительным введением органических комплексообразующих реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-96006-р-Урал-а.

ЛЕГКОПЛАВКИЕ РАСПЛАВЫ С КАТИОНАМИ ПИРАЗОЛОНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ

С. В. Темерев, Б. И. Петров

Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: temerev@mail.ru

Антипирин и его производные проявили эффективность в аналитической практике титриметрии, фотометрии неорганических катионов, анионных форм азота, а также в определении фенольного индекса поверхностных вод по поглощению индофенолов. Диантипирилметан и его производные способны извлекать до 30 элементов одновременно. При этом управлять селективностью извлечения в органическую фазу можно, изменяя анионный фон водной фазы. Разнообразие фазовых и экстракционных равновесий с протолитическим взаимодействием [1] протонированного основания с анионом — партнером кислоты позволило реализовать на практике экстракционно-фотометрические методы определения ионных форм элементов, азотистой кислоты, фенолов. Физико-химический анализ изотерм растворимости трехкомпонентных систем «вода — производное пиразолона — твердая органическая кислота» позволил выявить области двухфазного жидкостного расслаивания и реализовать на практике принципы «зеленой» химии, унифицировать подготовку *in situ* образцов к анализу концентратов веществ инструментальными методами.

Новые возможности инструментальной аналитической химии исследователи природных объектов связывают с легкоплавкими расплавами, ионными жидкостями «room temperature ionic liquids»: производными имидазолия (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия), фосфония (тетрахлоралюминат тетрадецилфосфония) и N-алкилпиридиния, которые в сочетании с апротонными растворителями или полимерной матрицей приобретают уникальные коэффициенты диффузии и другие свойства. При всех преимуществах распространение этих систем

для экстракции ограничивает затратный препаративный синтез ИЖ. Кроме того, не ясна роль воды в такого рода ионных ассоциатах.

Экстракция веществ в системах без органического растворителя с единственным жидким компонентом и концентрирование веществ легкоплавкими расплавами с катионами пиразолония расширяют возможности инструментальных методов. Антипирин, диантипирилметан, их производные и органические кислоты — нетоксичные твердые порошкообразные вещества, обеспечивающие удовлетворительное извлечение микроколичеств нормируемых токсикантов из природных объектов, позволяющие регистрировать полезный сигнал абсорбции (молекулярной, атомной) и предельные диффузионные токи микроэлементов на границе индикаторный электрод — органический гидрато-сольватный концентрат (плотность 1,2–2,4 г/см³).

Аналоги ИЖ в виде солей пиразолония можно получить, используя малорастворимые в воде алкилированные производные диантипирилметана, которые применяли ранее в трехфазной и для соосаждения. Особой привлекательностью отличаются легкоплавкие расплавы солей: дисульфосалицилат гексилдиантипирилметания с $t_{пл.} = (56 \pm 1) ^\circ\text{C}$, ацетилсалицилат антипириния с $t_{пл.} = 85 ^\circ\text{C}$ количественно извлекают ртуть (II), реализуется групповое концентрирование жестких катионов из кислых хлоридных растворов.

Замена жесткого кислорода на более мягкий донор — серу позволила расширить эффективность извлечения до ряда халькофильных элементов. Эффективность систем с тиопирином показана на реальных образцах снега и воды в сочетании с атомной абсорбцией и вольтамперометрией.

Библиографический список

1. Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. // ЖАХ. 2015. Т. 70, №6, С. 563–576.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС

В. А. Лабусов^{1,2,3}, А. В. Бехтерев¹, А. Н. Путьмаков^{1,2}

¹ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

²Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1,

³Новосибирский государственный технический университет,
630090, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
e-mail: info@vmk.ru

Предприятие «ВМК-Оптоэлектроника», расположенное в Новосибирском Академгородке, осуществляет разработку, производство, модернизацию и сервисное обслуживание оборудования для атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) [1]. Предприятие работает на рынке с 1991 г. Более тысячи созданных приборов уже используются для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях России, стран СНГ и Балтии.

Для эффективного возбуждения излучения пробы производятся программируемые генераторы электрического разряда серий «Везувий» и «Шаровая молния», штативы «Глобула» и «Кристалл», а также установка «Поток», применяемая для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания.

Ключевую роль в получении качественных результатов анализа играет система регистрации спектров. Длина оптического спектра на выходе спектрометров часто достигает нескольких десятков сантиметров, что требует применения сборки линейных многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ). Выпускаемые компанией многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) включают гибридную сборку линеек ТДИ и электронику для управления сборкой, преобразования выходных сигналов линеек в цифровые значения и передачи их в компьютер, где они обрабатываются программным обеспечением «Атом», которое содержит практически все функции, необходимые современному аналитику. Анализаторы МАЭС предназначены для оснащения существующих в аналитических лабораториях отечественных и зарубежных спектральных при-

боров взамен фотопластинок и ФЭУ, а также для создания новых спектрометров. Все комплексы с МАЭС являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011–11 в Госреестре средств измерения РФ).

Наряду с модернизацией, предприятие создает современные комплексы АЭС на основе спектральных приборов собственной разработки, оптические схемы и конструкции которых оптимизированы под анализаторы МАЭС:

- спектрометры «Гранд-Глобула» и «Экспресс» для прямого анализа порошков и металлических сплавов;
- спектрометр «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания;
- вакуумные спектрометры «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов;
- спектрометр «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел;
- пламенный спектрометр «Павлин» для определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия и рубидия в растворах.

На базе спектрометра «Гранд-Поток» с быстроедействующим высокочувствительным анализатором МАЭС предприятием производится комплекс сцинтилляционного АЭС с пределами обнаружения драгоценных металлов (ДМ) 0,1 г/т и ниже. Семь таких комплексов уже успешно применяются в разведке месторождений ДМ. Кроме валового содержания ДМ, они могут давать информацию о составе минеральных фаз, содержащих ДМ, о количестве частиц с БМ и их распределении по размерам.

Библиографический список

1. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОБЪЕКТОВ КРИМИНАЛИСТИКИ

Г. Б. Слепченко, Т. И. Щукина

*Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: microlab@tpu.ru*

Общее число методов анализа, используемых в криминалистике, довольно велико. Наибольшее практическое значение имеют спектроскопические и хроматографические методы. На высокую востребованность физико-химических методов у правоохранительных органов в России и странах СНГ указывает массовое появление в последние десятилетия в составе государственных судебно-экспертных учреждений химических лабораторий. На сегодняшний день только в России функционирует несколько сотен лабораторий судебной химии, большинство из которых входят в состав различных министерств и ведомств.

Многочисленность и разнородность объектов исследования, а также разнообразие задач, требующих своего решения, не позволяют ограничить криминалистическую химию перечисленными выше методами. Электрохимические методы анализа для криминалистической химии имеют хорошие перспективы применения, а их методология в этой сфере деятельности еще окончательно не сформировалась.

В настоящее время электрохимические методы анализа активно развиваются и широ-

ко применяются в науке и промышленности. Из них наиболее востребованными являются: амперометрия, вольтамперометрия (инверсионная, циклическая, полярография), потенциометрия, кондуктометрия, кулонометрия и др.

С помощью электрохимических методов уже сегодня проводят определение множества элементов (Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Ni, Co, Fe, As, Se, Hg, Ag, I, Sb, Cr, Ca, U), неорганических анионов (нитраты, нитриты) и различных электрохимически активных органических соединений (фенол, анилин, витаминны, антибиотики, флавоноиды, органические кислоты, анаболические стероиды, красители и др.) в объектах пищевой, косметической, фармацевтической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, экологии, сельского хозяйства и медицины. При этом отечественная промышленность производит широкий спектр современных электрохимических анализаторов в составе компьютеризированных аппаратно-программных комплексов, методическое обеспечение которых постоянно развивается.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ю. В. Патрушев

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5,
Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: patrush@catalysis.ru*

В настоящее время двумерная газовая хроматография (ГХ*ГХ) широко применяется в самых различных областях, связанных с анализом летучих органических соединений. Этот метод попадает в категорию многомерных технологий благодаря возможности проводить процесс разделения одновременно на двух хроматографических колонках по двум разным механизмам. Как правило, первая колонка разделяет вещества в соответствии с их температурами кипения, а вторая колонка позволяет разделять компоненты фракции с близкими температурами кипения благодаря различиям других свойств веществ, например их полярности.

В ГХ*ГХ используется та же инструментальная база, как и в обычных одномерных разделительных методах. Основной особенностью двумерного хроматографа, отличающего его от традиционных приборов, является наличие модулятора и программного обеспечения, способного представить данные в форме, удобной для визуального восприятия. Модулятор позволяет дискретно через определенные промежутки времени вводить порцию элюата из первой — длинной колонки во вторую — короткую колонку. Благодаря малой длине и высокой скорости потока газа-носителя разделение на второй колонке происходит в течение 1–3 с.

Можно отметить несколько основных факторов, выгодно отличающих метод ГХ*ГХ от классической одномерной газовой хроматографии. Во-первых, это увеличение пиковой емкости хроматографического разделения. Приближенно можно принять, что общая пиковая емкость равна про-

изведению пиковых емкостей первой и второй колонок. Второе преимущество ГХ*ГХ — повышение селективности разделения. Благодаря одновременному разделению по двум признакам, например по температурам кипения (первая колонка) и полярности (вторая колонка), можно получить удовлетворительное разрешение компонентов различной химической природы в сложной смеси. Еще два неочевидных на первый взгляд, но довольно важных преимущества — это снижение предела обнаружения и уменьшение времени разделения.

Благодаря эффекту фокусировки пробы в модуляторе происходит увеличение интенсивности пика. При этом интенсивность модулированного пика на второй колонке может более чем на порядок превышать интенсивность этого же пика в режиме одномерной хроматографии. Это позволяет значительно снизить предел обнаружения.

Время разделения в хроматографии пропорционально длине колонки. Если в одномерной хроматографии необходимо использовать колонку определенной длины для удовлетворительного разделения пиков со степенью разрешения $R > 1,5$, то в методе ГХ*ГХ не обязательно получать полное разделение пары веществ на первой колонке, если они делятся на второй. Следовательно, можно уменьшить длину первой колонки и тем самым сократить время анализа. При этом качество разделения хроматографических пиков определяется степенью разрешения двумерного разделения:

$$R_s = (R_x^2 + R_y^2)^{1/2}.$$

Секция 1

**СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ,
РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ,
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ
И РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ**

СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. А. Почтарь, В. В. Малахов

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: po4tar@catalysis.ru*

В докладе представлены данные по развитию и использованию стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР). Место метода ДР в современной аналитической химии определяют его безэталонная природа, возможность в одном или небольшом числе экспериментов быстро и с высокой чувствительностью определять в твердых многоэлементных многофазовых веществах стехиометрические формулы и количественное содержание кристаллических и аморфных фаз постоянного и переменного состава. Фазовый состав таких веществ может быть заранее не известен и включать новые, еще не известные фазы.

В докладе представлены примеры применения стехиографического метода ДР для определения химического состава и структуры

твердых веществ и материалов. Специальное внимание уделено применению метода ДР для химического анализа многоэлементных твердых веществ и материалов, содержащих в своем составе наноструктурированные формы их различных компонентов. К таким объектам анализа относятся гетерогенные катализаторы и другие функциональные материалы в виде матриц с наноструктурированными формами на поверхности или в объеме этих матриц. Приведены данные о стехиометрическом элементном составе обнаруженных и идентифицированных фаз и о количественном содержании фаз в этих объектах анализа, а также данные о составе поверхности этих фаз и проявлениях пространственной неоднородности состава фаз (экранированные и капсулированные формы фаз).

АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ НА ДВУХСТРУЙНОМ ДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ

А. В. Купцов, А. И. Сапрыкин

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: kuptsov@niic.nsc.ru*

Определение микроэлементного состава биологических объектов является важной областью аналитической химии. В рамках данного исследования разрабатывались методики определения примесей в волосах сельскохозяйственных животных и материалах растительного происхождения. Волос может служить биомаркером антропогенного загрязнения и биоиндикатором избытка или дефицита химических элементов в организме животных и человека [1]. Мониторинг содержания микроэлементов в растениях позволяет контролировать состояние экосистемы и степень антропогенного загрязнения [2]. Основную сложность при анализе таких объектов представляет процедура пробоподготовки, требующая использования смесей кислот и микроволнового разложения. В нашей работе мы использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии на двухструйном дуговом плазмотроне (ДДП-АЭС). Метод характеризуется низким матричным влиянием органической составляющей проб, позволяет использовать единый набор стандартных образцов на основе графитового порошка (СОГ-21 и СОГ-24) для всех анализируемых объектов. Плазмотрон имеет высокую мощность — до 15 кВт, что дает возможность прямого анализа порошковых проб и обеспечивает пределы обнаружения.

Для оптимизации условий анализа применяли метод многофакторного математиче-

ского планирования эксперимента [3]. Были выбраны следующие оптимальные условия: сила тока дуги — 95 А, высота аналитической зоны — 25 мм, угол между электродами — 70°, расход плазмообразующего газа — 3,5 л/мин, расход пробоподающего газа — 0,9 л/мин.

Процедура пробоподготовки при анализе волосающего покрова включала в себя промывание образцов волос ацетоном марки ос.ч. и деионизованной водой, обугливание в кварцевой печи 15 мин при температуре 250 °С и 15 мин при температуре 450 °С. Полученный остаток растирают и разбавляют графитовым порошком в 10, 100 и 1000 раз. Использование процедуры озоления при температуре 450 °С в течение 4 ч позволяет снизить пределы обнаружения примерно в 2–5 раз, однако приводит к потере некоторых легколетучих элементов (As, Cd, Sb). Растительные образцы высушивают при 70 °С и растирают до порошкообразного состояния. Полученный порошок анализируют напрямую либо разбавляют графитовым порошком в 10, 100 и 1000 раз.

Методика позволяет определять до 25 элементов в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ – n % масс. Стандартное отклонение не превышает 15%. Правильность методики проверяли путем анализа стандартных образцов состава ЭК-1, Тр-1 и ЛБ-1. По разработанной методике был проведен анализ волосающего покрова быков герфордской породы и образцов хвои сибирской.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15–16 30003).

Библиографический список

1. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. М., 2004. 272 с.
2. Prabhat Kumar Rai // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016. V. 129. P. 120–136.
3. Купцов А. В., Заякина С. Б., Сапрыкин А. И. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 11. С. 15–19.

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ ИСП-МС, ИСП-АЭС И ЛМС ПРИ АНАЛИЗЕ ВИСМУТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Н. С. Медведев, А. Р. Цыганкова, А. В. Шаверина, А. И. Сапрыкин

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: saprykin@niic.nsc.ru*

Высокоочищенный висмут является прекурсором ряда функциональных материалов, в том числе ортогерманата висмута — сцинтилляционного материала, который применяют в физике высоких энергий, позитронно-эмиссионной томографии и т. д. Известно, что на функциональные свойства ортогерманата висмута, такие как радиационная стойкость, световыход и прозрачность, значительное влияние оказывает примесный состав. Для улучшения функциональных свойств необходимо повышать степень очистки и контроля примесного состава исходных веществ. Все это требует разработки высокоинформативных методик анализа с низкими пределами обнаружения технологически важных и распространенных элементов-примесей.

Один из наиболее информативных методов анализа висмута и его оксида — масс-спектрометрия с лазерной ионизацией (ЛМС) [1]. К сожалению, этот метод весьма ограничен в использовании из-за отсутствия серийно выпускаемых приборов. Существуют методики анализа висмута и его оксида методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) [2], но пределы обнаружения, которые обеспечивает этот метод, не всегда достаточны. Масс-спектрометрия с индуктивно-связан-

ной плазмой (ИСП-МС) сейчас один из наиболее перспективных методов количественного химического анализа высокоочищенных веществ. Этот метод отличают низкие пределы обнаружения, многоэлементность и широкий динамический диапазон. Однако метод ИСП-МС, как и ИСП-АЭС, требует перевода анализируемых проб в раствор и еще более подвержен матричным влияниям. Поэтому важным является сопоставление аналитических возможностей методов ИСП-МС, ИСП-АЭС и ЛМС для количественного химического анализа высокоочищенных веществ. В нашей работе это выполнено на примере анализа висмута высокой чистоты.

При работе использовали квадрупольный ИСП-МС спектрометр Thermo iCAPQ. Изучали зависимость аналитического сигнала определяемых элементов от концентрации основы в растворе в диапазоне от 0,001 до 10 г/л. Выбрали степень разбавления пробы, обеспечивающую максимальную чувствительность ИСП-МС анализа. Проведены оценка пределов обнаружения при ИСП-МС анализе висмута и сравнение с пределами обнаружения при ИСП-АЭС и ЛМС анализе. Проверку правильности ИСП-МС анализа выполняли способом «введено — найдено» и сравнением с результатами, полученными методом ИСП-АЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № II.2П/V.45–2.

Библиографический список

1. Троицкий Д. Ю., Сапрыкин А. И. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 7. С. 709.
2. Цыганкова А. Р., Макашова Г. В., Шелпакова И. Р. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 3. С. 12.

ДВУХСТРУЙНАЯ ДУГОВАЯ ПЛАЗМА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ПРОБ

Н. П. Заксас¹, А. Ф. Веряскин², В. А. Лабусов²

¹Институт неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: zak@niic.nsc.ru

²Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1,
e-mail: labusov@vmk.iae.nsk.su

В отечественной аналитической практике двухструйная дуговая плазма (ДДП) высокой мощности нашла применение для атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа порошковых твердых проб. Плазмотрон, разработанный в середине 1970-х гг. в Институте физики Киргизской АН, в настоящее время претерпел значительную модернизацию. Фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» (Новосибирск) разработан современный плазмотрон с автоматической подачей пробы, системой регулировки газовых потоков, параметров аргоновой дуги и регистрации спектров, полностью управляемой с компьютера. Результаты, представленные в настоящей работе, получены с использованием нового плазмотрона.

Возможность прямого анализа твердых проб без их предварительного кислотного разложения очень привлекательна для аналитиков из-за простоты пробоподготовки, уменьшения риска потерь аналитов и внесения загрязнений. Метод ДДП-АЭС используется для анализа высокочистых веществ, биологических проб, объектов окружающей среды.

Цель настоящей работы — показать возможности метода для решения аналитических задач, трудновыполнимых другими методами. В работе обсуждены механизмы возбуждения атомов и ионов в аналитических

зонах ДДП, а также матричные влияния при анализе почв разной природы. Предложены экспрессные методики прямого определения таких техногенных элементов в почвах, как As, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn, а также ряда других элементов. Поскольку проблема образцов сравнения (ОС) является одной из ключевых при анализе твердых проб, выбраны условия, позволяющие проводить прямой анализ почв с использованием ОС на основе графитового порошка. Для подтверждения правильности результатов ДДП-АЭС анализа проводили анализ государственных стандартных образцов почв с аттестованными концентрациями определяемых элементов.

Благодаря достоинствам программы «Атом» для регистрации и обработки спектров, показана возможность идентификации элементов-включений в крупинках алмаза весом меньше 1 мг.

Метод нашел применение для медико-биологических исследований. Хотя исторически ДДП использовался для анализа больших навесок проб, в основном геологических, предложен способ многоэлементного анализа малых количеств биологических проб (1,5–2 мг). Например, в высокомолекулярном белковом комплексе, выделенном из человеческого молока, количественно определены Al, B, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, Zn.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В ВИДЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА С МЕРКАПТОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, И ДИТИЗОНОМ

А. И. Кашкевич, О. В. Буйко, В. Н. Лосев

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирского федерального университета, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79,
e-mail: a-n-n07@mail.ru

Для определения низких содержаний меди в природных и техногенных водах широко используется сочетание предварительного концентрирования с последующим спектрометрическим определением, в том числе непосредственно в фазе сорбента. Для концентрирования меди (II) активно применяются сорбенты на основе кремнезёмов, химически модифицированных различными функциональными группами. Получение кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами (МПС), отличается простотой получения и использованием доступного модификатора. В процессе синтеза сорбентов возможно получение различной поверхностной концентрации привитых групп.

МПС не является селективным, однако концентрирование меди (II) при pH = 2 позволяет проводить ее количественное выделение и отделение от преобладающих количеств цветных, тяжелых, щелочных и щелочно-земельных металлов. В процессе взаимодействия с меркаптопропильными группами происходит восстановление меди (II) до меди (I) с образованием неокрашенных поверхностных комплексов меди (I), что не позволяет определять медь в фазе сорбента.

Для этого предложено использовать эффект образования разнолигандных комплексов меди (I), содержащих во внутренней координационной сфере меркаптопропильные группы, ковалентно закрепленные на поверхности кремнезема, и дитизон. Спектры диффузного отражения поверхностных разнолигандных комплексов Cu (I) представляют собой широкие полосы с максимумами поглощения при 430 нм. Образование окрашенных разнолигандных комплексов меди (I) исполь-

зовано при разработке методики ее определения непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения. Увеличение поверхностной концентрации меркаптопропильных групп приводит к уменьшению интенсивности окраски поверхностных разнолигандных комплексов из-за образования координационно-насыщенных комплексов Cu (I) с меркаптопропильными группами, что способствует возрастанию пределов обнаружения и увеличению диапазона определяемых концентраций меди (табл.).

Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Cu (I) с МПС и дитизона ($n = 5, P = 0,95$)

Поверхностная концентрация меркаптопропильных групп	Предел обнаружения, мкг/0,1 г	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1 г	S_r
0,12	1	3–15	0,03
0,22	3	8–20	0,02
0,70	5	10–30	0,02

Анализ биологических жидкостей и органов животных с целью изучения распределения микро- и макроэлементов и установления взаимосвязи их содержания в организме и в изменяющейся окружающей среде — актуальная задача современной аналитической химии. Для решения подобных задач эффективно использовать комплекс методов, включающих в себя обзорные многоэлементные методы, такие как ДПТ-АЭС, ДДП-АЭС, ИСП-АЭС, ИСП-МС, и одноэлементные методы, позволяющие определять элементы на более низком уровне концентраций: различные образцы тканей и органов сельскохозяйственных животных, в том числе волосы, щетину, кровь, мышцы, печень и др.

АНАЛИЗ ТКАНЕЙ И ОРГАНОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ИСП-АЭС

А. Р. Цыганкова^{1,2,3}, Т. В. Скиба^{1,2}, А. И. Сапрыкин^{1,2,3}, А. И. Дорогина²

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,

²Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Новосибирский государственный аграрный университет,
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160
e-mail: alphiya@niic.nsc.ru

Известно, что живые организмы, находясь в постоянном взаимодействии с окружающей средой, могут накапливать различные химические элементы. Здоровье и продуктивность живых организмов зависят от присутствия и уровня содержания жизненно необходимых, потенциально опасных и токсичных элементов [1].

Анализ различных биологических жидкостей и органов животных с целью изучения распределения микро- и макроэлементов в организме и установления взаимосвязи их содержания в организме и в постоянно изменяющейся окружающей среде — актуальная задача современной аналитической химии. Для решения подобных задач эффективно использовать комплекс методов, включающих в себя обзорные многоэлементные методы, такие как ДПТ-АЭС, ДДП-АЭС, ИСП-АЭС, ИСП-МС, и одноэлементные методы, например ИВА или ААС, позволяющие определять элементы на более низком уровне концентраций.

Работа осуществляется совместно с сотрудниками НГАУ, отбор представительных проб проводили в соответствии с нормативной документацией [2]. Анализу подвергали различные образцы тканей и органов сельскохозяйственных животных, в том числе волосы, щетину, кровь, мышцы, печень и др.

Для анализа волос крупного рогатого скота и щетины свиней целесообразно использовать методы ДПТ-АЭС и ДДП-АЭС, пробы при этом достаточно термически озолить и разбавить спектрографическим буфером с усиливающей добавкой NaCl.

Для определения широкого круга элементов в жидкостях и тканях животных использовали ИСП-АЭС метод. Растворение проб проводили в смеси концентрированных кислот (ос.ч) с добавлением перекиси водорода под действием микроволнового излучения при температуре 150–180 °С (в зависимости от типа образца). Анализу подвергали растворы, полученные 100- и 10-кратным разбавлением.

В отличие от спектральных методов анализа, требующих предварительного термического или кислотного разложения проб, метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) с применением углеродсодержащих сенсоров (ЭкоБиоТест) позволяет проводить анализ биологических жидкостей (кровь, сыворотка, эякулят) на содержание тяжелых металлов (Cu, Cd, Pb, Zn) без предварительной пробоподготовки, что значительно упрощает процедуру анализа, сокращает время и повышает надежность результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15–16–30003).

Библиографический список

1. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. М., 2004. 272 с.
2. ГОСТ 7269–79. Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести (с изменениями № 1, 2). М., 2008. 5 с.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ОКСИДА КРЕМНИЯ В ПРОБАХ ГОРНЫХ ПОРОД, РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

А. В. Зеленкова, С. В. Прокопьева, Е. В. Ступакова, Л. В. Синькова, К. М. Горбунова

Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов, 664025, Иркутск, б. Гагарина, 38, e-mail: av@irgiredmet.ru; bene_a@mail.ru

Для определения оксидов породообразующих элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в силикатных и карбонатных горных породах известна методика, предполагающая разложение проб сплавлением со смесью карбоната лития и борной кислоты при температуре 970 °С в течение 20 минут в платиновых тиглях [1]. Применение методики в рутинном анализе выявило ряд трудностей: трудоемкость сплавления, использование дорогостоящих платиновых тиглей и их строгий учет, быстрый износ других видов тиглей, длительность выщелачивания плавней с частым образованием осадка кремниевой кислоты. Кроме того, объектами анализа нашей лаборатории являются не только горные породы, но и руды и продукты их переработки.

Разработана методика измерений массовых долей оксида кремния в горных породах, рудах и продуктах их переработки в диапазоне от 2,50 до 75,0%. Исследования проводили с использованием стандартных образцов утвержденного типа разнообразного состава. Измерения выполняли по аналитическим линиям кремния I212,412, I251,611

и I288,158 нм на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300Duo в комплекте с распылительной системой и инжектором, инертными к действию фтористоводородной кислоты.

В ходе работы был подобран способ разложения образцов. От сплавления с другими плавнями (метаборат лития, карбонат цезия, смесь гидроксида и пероксида натрия, смесь карбоната и тетрабората натрия) отказались из-за трудоемкости, длительности, заметного износа горелки ИСП-спектрометра и плохо воспроизводимых результатов. Кислотное разложение проводили в плотно закрытых полипропиленовых контейнерах в лабораторной системе HotBlockSC-154. Согласно разработанной методике навеску пробы растворяли в смеси плавиковой кислоты и «царской водки» (5 : 1) 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при температуре 90 °С. В качестве внутреннего стандарта предложены линии CdI 228,802 и CdII 214,430 нм, экспериментально была показана эффективность использования внутреннего стандарта для увеличения точности результатов измерений. Полученные метрологические характеристики методики представлены в таблице.

Диапазоны массовой доли оксида кремния, %	Показатель повторяемости, $\sigma_{r,m'}$ %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rl,m'}$ %	Показатель точности, $\Delta_{l,m'}$ %
от 2,50 до 10,0 вкл.	0,0067·С + 0,044	0,013·С + 0,045	0,025·С + 0,11
от 10,0 до 40,0 вкл.	0,018·С — 0,075	0,032·С — 0,16	0,063·С — 0,29
от 40,0 до 75,0 вкл.	0,021·С — 0,17	0,031·С — 0,031	0,067·С — 0,36

Библиографический список

1. ИСАМ № 487-ХС. Методика КХА. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ред. 2010, с изм. № 1 от 27.05.2015). М., 2010. 35 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Г. Н. Баторова, И. С. Батуева, А. А. Сахарова

*Бурятский государственный университет,
670000, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а,
e-mail: batorova@inbox.ru*

Рост населения, расширение старых и возникновение новых городов, увеличение производственных масштабов значительно увеличили поступление бытовых и промышленных стоков во внутренние водоемы.

В настоящее время состояние малых рек в результате резко возросшей антропогенной нагрузки на них оценивается как катастрофическое. Значительно сократился сток малых рек. Велико число рек, прекративших существование в последнее время, многие оказываются на пороге исчезновения.

Таким образом, нами исследованы природные воды рек Уды и Брянки Заиграевского района Республики Бурятия, расположенные вблизи свиного комплекса «Восточно-Сибирский» методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, ИСП-МС).

С использованием ИСП-МС при анализе водных объектов можно решить различные задачи. Например, задачи экологического мониторинга (определение уровней загрязненности теми или иными элементами различных водоемов; образцов снега, дождей); определение соответствия вод гигиеническим требованиям к качеству вод различных централизованных систем питьевого водоснабжения согласно нормативным документам; проведение различных гидрохимических исследований с определением содержания элементов вплоть до фоновых уровней; определение изотопного состава элементов в различных водных образ-

цах; определение радиоактивных элементов в водах.

Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой высокого разрешения Element XR Thermoscientific Fisher позволяет количественно определить содержание большинства химических элементов и их изотопов Периодической системы Менделеева практически во всех существующих матрицах.

Оборудование, благодаря наличию системы двойной фокусировки ионного пучка, обладает высочайшей чувствительностью и минимальной дискриминацией масс при максимальной стабильности аналитического сигнала. Низкие пределы обнаружения, широкий диапазон измерения концентраций (от единиц ppq до единиц ppm), низкий уровень сигнала фона ($< 0,2$ cps) позволяют проводить качественный химический анализ с высокой точностью и воспроизводимостью результатов.

По полученным данным методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой было показано, что содержание определяемых химических элементов в исследуемой воде не превышает нормативно установленных значений. Но по результатам исследования выявлено загрязнение природной воды реки Брянки аммоний-ионами — $1,522$ мг/дм³ (ПДК $1,5$ мг/дм³) и нитрат-ионами — $52,105$ мг/дм³ (ПДК $45,0$ мг/дм³). Отсюда можно сделать вывод, что река Брянка на протяжении долгого времени подвергается антропогенному воздействию.

Библиографический список

1. ГОСТР 56219–2014. Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М., 2015. 35 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

В. П. Фадеева^{1,2}, М. А. Баженов^{1,2}, О. Н. Никуличева, М. С. Соснина, В. Д. Тихова

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9,

²Новосибирский государственный университет,

630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,

e-mail: bajenoff@nioch.nsc.ru

Селен и его соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Кроме того, селен является необходимым элементом для человека и животных. С одной стороны, многие его соединения токсичны, с другой стороны, в малых дозах он обладает выраженными антиоксидантными свойствами, стимулирует образование антител, повышает защиту организма от инфекций. Главная особенность селена заключается в существовании узкой грани между полезным и вредным его содержанием, что приводит к необходимости создания методик, обладающих повышенной чувствительностью и точностью. В настоящее время аналитическая химия селена располагает широким набором методов количественного определения в разных объектах, в том числе в воде, почве, растениях, пищевых продуктах, биологических добавках и материалах, причем эти объекты содержат, как правило, микроили следовые количества селена. Для определения таких содержаний селена используют преимущественно спектральные (ААС, АЭС с гидридной генерацией) или электрохимические (вольтамперометрия) методы [1–2]. В немногочисленных опубликованных работах, посвященных определению Se спектрометрическими методами в фармацевтических препаратах, пищевых продуктах, витаминно-минеральных комплексах, шампунях и прочем, сообщается о предварительном разложении образцов нагреванием со смесью кислот в микроволновой системе или открытом сосуде, последующем взаимодействии с HCl или другими

реагентами для превращения Se в Se (IV), который после обработки NaBH₄ определяют в виде гидрида. В работе рассмотрены достоинства и недостатки опубликованных методик и представлен способ определения селена в биологически активных веществах методом АЭС-МП на спектрометре Agilent 4100 (Австралия) без стадии генерации H₂Se. В качестве пробоподготовки использовали метод кислотного разложения с добавкой H₂O₂ в нагревательном блоке HotBlock Digestion System SC150 (Австралия) и кварцевом тигле в течение 1–2 ч. В полученном после разложения растворе определяли Se при 196,026 нм. Предварительно строили градуировочный график по многоэлементному стандартному раствору фирмы Agilent (Se 50 мкг/мл). Данный способ был применен для анализа следующих объектов (*P* = 0,95): БАД «Селен-актив» (источник Se — селексен, заявлено Se 0,200 мг/г, найдено 0,204 ± 0,015 мг/г (*n* = 12)); лекарственные препараты «Триовит» (содержит обогащенные селеном дрожжи, заявлено Se 0,154 мг/г, найдено 0,145 ± 0,004 мг/г (*n* = 10) и «Селмевит» (источник Se — Na₂SeO₃, заявлено Se 0,032 мг/г, найдено 0,034 ± 0,019 мг/г (*n* = 3)), пищевой продукт — луковичы чеснока (найден Se — 0,059 ± 0,005 мг/г (*n* = 4)). Правильность разработанной методики была проверена методом добавок.

Таким образом, предложенный способ является простым и быстрым методом контроля содержания селена в обогащенных селеном биологически активных добавках и терапевтических средствах с относительной погрешностью не более 8%.

Библиографический список

1. Kowalczyk P., Lozak A., Fijalek Z. // Chem. Anal. 2005. V. 50, № 2. P. 437.
2. Asfaw A., Wibetoe G. // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 382, № 1. P. 173.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

А. В. Волженин, Н. И. Петрова, Н. С. Медведев, А. И. Сапрыкин

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
<http://www.niic.nsc.ru>*

Определение содержания благородных металлов (БМ) в геологических объектах (горные породы и руды) всегда являлось актуальной задачей. В настоящее время требуемый уровень определения содержания золота составляет 0,1 г/т ($1 \cdot 10^{-5}$ % масс.), а палладия — 0,01 г/т ($1 \cdot 10^{-6}$ % масс.), что вполне достижимо для атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА). Однако сложный состав геологических объектов ограничивает возможности метода из-за сильных матричных помех [1]. Для количественного ААС-ЭТА определения БМ в породах и рудах необходимо полное разложение проб, отделение матричных компонентов и концентрирование [2], что занимает много времени и увеличивает риск внесения загрязнений. Сравнительно недавно Ю. А. Захаров с соавт. [3] показали, что матричные помехи в ААС-ЭТА можно значительно снизить применением двухстадийной зондовой атомизации

(ДЗА), и разработали специальную приставку АТЗОНД-1 для атомно-абсорбционных спектрометров.

В данной работе изучены и оптимизированы условия ААС-ЭТА определения Au и Pd в горных породах и рудах с использованием приставки АТЗОНД-1. Применение автоклавного микроволнового разложения обеспечивает полное разложение представительных (1–3 г) навесок проб и получение однородных суспензий, необходимых для ААС-ЭТА-ДЗА анализа. Наряду с Au, показана возможность количественного определения Pd в горных породах и рудах методом ААС-ЭТА-ДЗА. Выполнена оценка метрологических характеристик и разработаны методики определения содержания Au и Pd в горных породах и рудах методом ААС-ЭТА-ДЗА с пределами обнаружения 0,01 и 0,04 г/т соответственно. Правильность методик подтверждена анализом ГСО горных пород и руд РМО-5, СЗХ-3, СОП-2–90.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № П.2П/V.45–2
Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН.*

Библиографический список

1. Васильева И. Е., Пожидаев Ю. Н., Власова Н. Н., Воронков М. Г., Филипченко Ю. А. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16.
2. Бухбиндер Г. Л., Корда Т. М., Демидова М. Г., Гуськова Е. А., Торгов В. Г. // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64, № 6. С. 611.
3. Захаров Ю. А., Окунев Р. В., Хасанова С. И., Ирисов Д. С., Хайбуллин Р. Р. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 414.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Г. Л. Бухбиндер

*Представительство Intertech Trading Corporation в Красноярске,
660049, Красноярск, ул. Ленина, 52,
e-mail: intertech@risp.ru*

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) широко используется для определения элементного состава геологических материалов и, благодаря уникальному комплексу достоинств, занимает особое место среди других методов анализа, применяемых в геологии.

Многообразие типов геологических проб приводит к необходимости использования внутреннего стандарта при анализе методом АЭС-ИСП. Наиболее часто в АЭС-ИСП в качестве внутреннего стандарта используют Sc или Y. Однако они и редкоземельные элементы (РЗЭ) не подходят в качестве внутреннего стандарта при анализе геологических проб, так как содержат важную геохимическую информацию и должны определяться вместе с другими элементами; как правило, используют только яркие ионные линии Sc, Y, которые не соответствуют по своему поведению атомным линиям щелочных металлов, серебра, меди. Интенсивность линий Sc, Y уменьшается с увеличением содержания алюминия в пробе из-за трудностей разрыва связи Al — O — РЗЭ. Идеального внутреннего стандарта при анализе геологических проб не существует. В наибольшей степени для использования в качестве внутреннего стандарта при анализе геологических проб подходят следующие элементы: кадмий (токсичен), золото (слишком дорогой металл) и индий (не очень чувствительные линии).

В настоящей работе предлагается использовать особый вариант внутреннего стандарта — градуировку в относительных концентрациях. В этом случае внутренним стандартом является основа пробы.

В основе способа градуировки в относительных концентрациях лежит следующее уравнение:

$$C_{\text{осн}} + C_a + C_b + \dots = 100\% - C_r \quad (1)$$

где $C_{\text{осн}}$ — концентрация матричного элемента, выступающего в качестве внутреннего стандарта;

C_a, C_b, \dots — концентрации элементов a, b, ...;

C_r — остаточная концентрация, в данном случае п. п. п.

Если обе стороны уравнения разделить на $C_{\text{осн}}$, получится:

$$1 + CR_a + CR_b + \dots = (100\% - C_r) / C_{\text{осн}} \quad (2)$$

где CR_a, CR_b, \dots — относительные концентрации элементов a, b, ...

Градуировочные графики связывают относительные интенсивности с **относительными концентрациями** — значениями, полученными при делении концентрации каждого элемента на концентрацию основы:

$$CR_a = C_a / C_{\text{осн}} \quad (3)$$

В процессе анализа спектрометр определяет значения относительных интенсивностей, которые, исходя из градуировочных графиков, пересчитываются в относительные концентрации. Далее эти относительные концентрации подставляются в уравнение (2), и рассчитывается $C_{\text{осн}}$. После этого в соответствии с уравнением (3) рассчитываются концентрации каждого элемента пробы.

Для силикатных пород, например, уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$C_{\text{SiO}_2} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \dots + C_{\text{Zr}} = 100\% - \text{п.п.п.}, \quad (4)$$

где C_{SiO_2} — содержание SiO_2 ;

$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, ... — содержание оксидов и элементов, присутствующих в пробах и стандартах;

п.п.п. — потери при прокаливании.

Если обе стороны уравнения разделить на C_{SiO_2} и перенести 1 в правую часть уравнения, получится:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \frac{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{Zr}}}{C_{\text{SiO}_2}} = \frac{100\% - \text{п.п.п.}}{C_{\text{SiO}_2}} \quad (5)$$

Градуировочные графики для определяемых оксидов или элементов связывают относительные интенсивности, т. е. отношения интенсивностей определяемых элементов к интенсивности кремния, с относительными концентрациями — значениями,

полученными при делении массовой доли компонента на массовую долю оксида кремния.

В процессе анализа прибор определяет значения относительных интенсивностей, которые, исходя из градуировочных графиков, пересчитываются в относительные концентрации. Далее эти относительные концентрации подставляются в уравнение (1), и рассчитывается C_{SiO_2} . После этого, исходя из относительных концентраций, рассчитываются содержания массовых долей анализируемых компонентов.

Такой подход обеспечивает максимальную точность, требуемую при силикатном анализе. Результаты анализа приемлемы при содержании оксида основного элемента в стандартах и пробах в пределах 25–100 % масс.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

С. Ю. Ефремова

*Западно-Сибирский испытательный центр,
654006, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9, e-mail: efremova_sy@zsic.ru*

В последнее время угольные и энергетические компании проявляют интерес к расширенному исследованию углей и продуктов их переработки с целью возможного извлечения ряда ценных элементов, таких как бор, молибден, галлий, германий, ванадий, золото, серебро, редкоземельные металлы и др. Кроме того, при геологической разведке угольных месторождений 60–70-х гг. прошлого века оценка содержания металлов в угле основывалась на данных спектрального приближенно-количественного анализа, которые требуют уточнения. В связи с этим актуальными являются задачи по разработке методик определения микроэлементов в углях и золошлаковых отходах современными аналитическими методами.

Классические исследования минеральной части углей включают определения химического состава золы, а также содержания галлия, германия, фосфора, токсичных элементов (мышьяк, селен, кадмий, ртуть, фтор, хлор и т. д.). Аналитические задачи потребовали не только расширения перечня определяемых в ОАО «ЗСИЦентр» элементов, но и повышения чувствительности метода их определения по сравнению со спектральным приближенно-количественным анализом.

Разработка методики количественного определения в угле и золе углей таких элементов, как бор, кобальт, висмут, цинк, медь, сурьма, молибден, хром, свинец, золото, серебро и других, потребовала опробования различных способов разложения исходного материала. На этапе пробоподготовки углей были апробированы следующие методы: кис-

лотное разложение исходного сырья (ртуть, сурьма, молибден, висмут); кислотное разложение с частичным озолением (галлий, германий, кадмий и др.); кислотное разложение с полным озолением (химический состав золы); спекание со смесью Эшка (селен, бор, мышьяк). Для пробоподготовки золошлаковых отходов применялись кислотное разложение исходного сырья и спекание со смесью Эшка.

Определение элементов проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «iCAP 6300» («Thermoscientific», Англия). Для определения мышьяка, ртути, селена в угле и золошлаковых отходах дополнительно применялась гидридная приставка.

Отработка методики определения элементов проводилась на рабочих пробах и стандартных образцах близкого к анализируемому объекту состава. Точность полученных результатов определялась по анализу стандартных образцов золы угля, почв и минерального сырья.

Полученные результаты показали, что для определения селена, мышьяка, бора, сурьмы с содержанием в пределах 0,1–20,0 мг/кг можно эффективно использовать метод спекания угольной пробы со смесью Эшка с последующим переводом элементов в раствор. Для элементов, содержащихся в органической и минеральной частях угольной массы, предпочтительным является кислотное разложение с частичным озолением. Для летучих элементов (ртуть) использовано разложение исходной пробы смесью кислот.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА УГОЛЬНЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ

Н. В. Журавлева¹, Р. Р. Потоккина¹, З. Р. Исмагилов²

¹Западно-Сибирский испытательный центр,
654006, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9, e-mail: zhuravleva_nv@zsic.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
(Институт углехимии и химического материаловедения),
650065, Кемерово, пр. Советский, 18,
e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Исследование гранулометрического состава угольных порошков имеет важное значение при проведении технологического, экологического и санитарно-гигиенического контроля. Особенно актуальна эта проблема для угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий, которые являются мощным источником выбросов тонкодисперсной угольной пыли в атмосферный воздух и сбросов взвешенных веществ в сточные воды.

Определение гранулометрического состава порошков углей выполняется ситовым методом в соответствии с ГОСТ 2093–82. Однако при анализе образцов с размерами частиц менее 40 мкм данный метод имеет ограничения по использованию. Поэтому разработка методики определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных порошков является актуальной, а метод лазерной дифракции может быть эффективно использован для решения данной задачи.

В качестве объектов исследований были выбраны стандартные образцы углей марок ГЖО (СО-41), ОС (СО-42), Г (СО-43), измельченные до класса крупности 0–0,2 мм и подготовленные к проведению межлабораторной аттестации. Исследование однородности гранулометрического состава стандартных образцов угля проводилось в классах крупности (–0,074 + 0 мм), (–0,1–0,074 мм), (–0,2 + 0,1 мм) на 20 пробах каждого образца. Кроме того, проведены определения гранулометрического состава образцов угольных шламов, выбросов пыли обогатительных фабрик. Определение грану-

лометрического состава порошков угля методом лазерной дифракции проводили с использованием анализатора крупности частиц Analysette 22 MicroTec plus («FRITSCH», Германия). Для создания дисперсионной среды применяли поверхностно-активное вещество Dusazin 901 («FRITSCH», Германия).

Для оптимизации условий выполнения измерений методом лазерной дифракции при диспергировании в водной среде были выбраны следующие параметры: концентрация поверхностно-активного вещества в измерительном контуре, скорость циркуляции пробы через измерительную ячейку, мощность ультразвуковой обработки суспензии. Определение гранулометрического состава угольных тонкодисперсных порошков методом лазерной дифракции обеспечивает получение правильных результатов при условии проведения измерений в водной среде с добавкой высокоэффективного поверхностно-активного вещества, при средней скорости перемешивания и мощности ультразвука 60 Вт.

Проведены сличительные исследования по определению гранулометрического состава порошков различных марок угля методами лазерной гранулометрии и ситовым анализом по ГОСТ 2093–82. Удовлетворительные результаты получены для образцов марок ГЖО и Г во всех диапазонах определения. Для образцов марки ОС предел воспроизводимости между двумя методами в диапазонах 0,074 + 0,0 и –0,20 + 0,10 мм превышен в 1,5 и 1,2 раза соответственно.

АНАЛИЗ ФЕРРОВАНАДИЯ И ФЕРРОНИОБИЯ МЕТОДОМ АЭС-ИСП В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБЫ

И. И. Черникова, В. А. Кукина, Т. Н. Ермолаева

*Липецкий государственный технический университет,
398600, Липецк, ул. Московская, 30*

Феррованадий и феррониобий широко применяются в металлургической промышленности для раскисления и легирования сталей. Существующие методики АЭС-ИСП анализа позволяют определять в ферросплавах не все нормируемые элементы. Для определения V, P, Cr в феррованадии и Nb, P, Ti, Ta, Sn в феррониобии рекомендованы длительные и трудоемкие методы (титриметрия, гравиметрия, спектрофотометрия). Поэтому актуальной является проблема разработки экспрессных и экономичных методик определения всех нормируемых элементов в феррованадии и феррониобии методом АЭС-ИСП.

Разработаны методики определения V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr в феррованадии и Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn в феррониобии методом АЭС-ИСП, включающие микроволновую подготовку проб в автоклаве, которая позволяет существенно сократить продолжительность анализа. В работе использовали систему микроволнового разложения ETHOSPLUS (Италия), определение элементов проводили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo фирмы «Thermo Fisher Scientific» (США).

Экспериментально установлены качественный и количественный составы реакционных смесей для вскрытия исследуемых ферросплавов. Для разложения феррованадия рекомендовано использовать смесь хлороводородной, азотной и фтороводородной кислот, взятых в соотношении 6 : 3 : 1, для феррониобия — смесь азотной и фтороводородной кислот в соотношении 2 : 1. Обоснованы температурно-временные параметры микроволнового нагрева. Установлены скорость разогрева микроволновой печи и время выдерживания на промежуточных стади-

ях и при максимальной температуре для каждого ферросплава. Показано, что разложение проб феррованадия возможно при трехстадийном нагреве до 180 °С и выдерживании на последней стадии в течение 3 мин. Для разложения проб феррониобия оптимальными являются двухстадийный нагрев до 110 °С и выдерживание при максимальной температуре в течение 3 мин.

Выбор параметров атомно-эмиссионного спектрометра осуществляли с учетом робастного состояния плазмы, установленно по отношению интенсивностей линий магния. При определении матричных компонентов в исследуемых ферросплавах использовали метод внутреннего стандарта. Была изучена возможность применения в качестве внутреннего стандарта кадмия и иттрия. Минимальное относительное стандартное отклонение результатов при анализе ГСО ферросплавов отмечено при применении иттрия для феррованадия и кадмия для феррониобия. Определение примесных компонентов в ферросплавах осуществляли методом градуировочного графика.

Проверку правильности разработанных методик определения V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr в феррованадии и Nb, Si, Al, P, Ti, Sn в феррониобии проводили путем анализа ГСО, а также сопоставлением результатов анализа производственных образцов ферросплавов, полученных по разработанным и стандартным методикам. Отсутствие значимых систематических погрешностей свидетельствовало о количественном переведении проб ферросплавов в раствор. Разработанные методики позволяют более чем в 3 раза сократить продолжительность и снизить трудоемкость анализа ферросплавов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С УНИВЕРСАЛЬНОЙ ЯЧЕЙКОЙ

И. С. Мазурова, А. А. Хващевская

*Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: irinamazurova@inbox.ru*

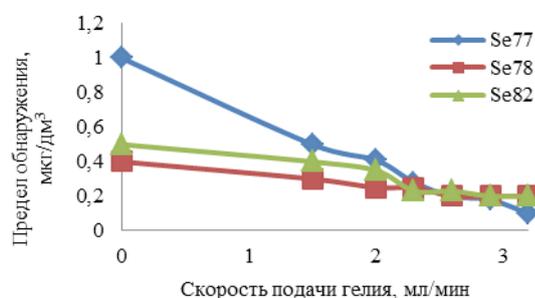
В настоящее время метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) является ведущим для определения элементного состава природных вод. Его высокая чувствительность позволяет изучать концентрации многих элементов на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ мг/дм³ и ниже. Однако определение ряда элементов на указанном уровне осложняется из-за образующихся в плазме полиатомных ионов. Так, определение селена по наиболее распространенным его изотопам ⁷⁷Se, ⁷⁸Se, ⁸⁰Se, ⁸²Se затруднено из-за мешающего влияния Ar-содержащих ионов, таких как ⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺, ⁴⁰Ar³⁸Ar⁺, ⁴⁰Ar³⁷Cl⁺, ³⁸Ar³⁸Ar¹H⁺, ⁴⁰Ar⁴⁰Ca⁺. В связи с этим его предел обнаружения возрастает и составляет 0,004–0,0001 мг/дм³, в то время как природный фоновый уровень содержания селена в водах значительно ниже указанного предела.

Применение универсальной ячейки Universal Cell Technology (UCT) на масс-спектрометре NexION 300D (Perkin Elmer, США) является эффективным способом устранения спектральных помех, связанных с образованием полиатомных ионов. Ячейка рабо-

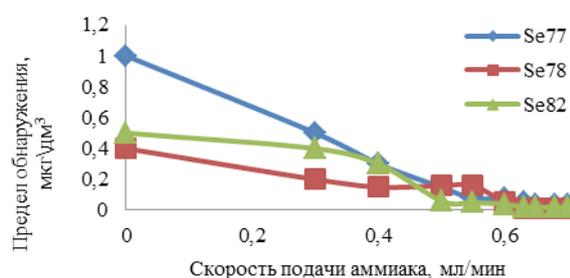
тует в двух режимах: коллизионном (KED) с инертным газом — гелием, и реакционном (DRC) с газом — аммиаком. Оптимальный расход этих газов эффективно устраняет полиатомные интерференции и способствует снижению предела обнаружения элемента.

Целью исследований является оптимизация условий работы универсальной ячейки для снижения предела обнаружения селена в водах.

Для этого в универсальную ячейку масс-спектрометра в коллизионном режиме подавался гелий со скоростью от 1,5 до 3,2 мл/мин. В реакционном режиме скорость подачи аммиака варьировалась от 4 до 7 мл/мин. При соответствующей скорости газового потока рассчитывался предел обнаружения селена на массах 77, 78, 82. Как видно из рисунка, значительное снижение предела обнаружения селена от 0,4 до 0,01 мкг/дм³ наблюдается при его измерении по изотопу ⁷⁸Se в реакционном режиме со скоростью подачи аммиака 0,63 мл/мин, в то время как в коллизионном режиме при указанных выше условиях предел обнаружения снизился только в 5 раз.



а



б

Зависимость предела обнаружения селена от расхода газа в универсальной ячейке:

а) коллизионный режим; б) реакционный режим

Таким образом, при определении селена в водах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой целесообразно применение универсальной ячейки в реакци-

онном режиме с аммиаком при скорости газового потока 0,63 мл/мин, что позволит устранить полиатомные наложения и снизить предел обнаружения элемента до 0,01 мкг/дм³.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ

О. А. Козьменко, И. В. Николаева, Э. В. Сокол, С. В. Палесский

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3,
e-mail: olg@igm.nsc.ru*

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) широко применяют для реконструкции обстановок осадкообразования. В осадочных породах РЗЭ могут концентрироваться как в терригенном материале, в состав которого входят силикаты, апатиты, сульфиды и прочие, так и в углеродистом веществе (УВ), содержание которого достигает 7–20 % масс. [1].

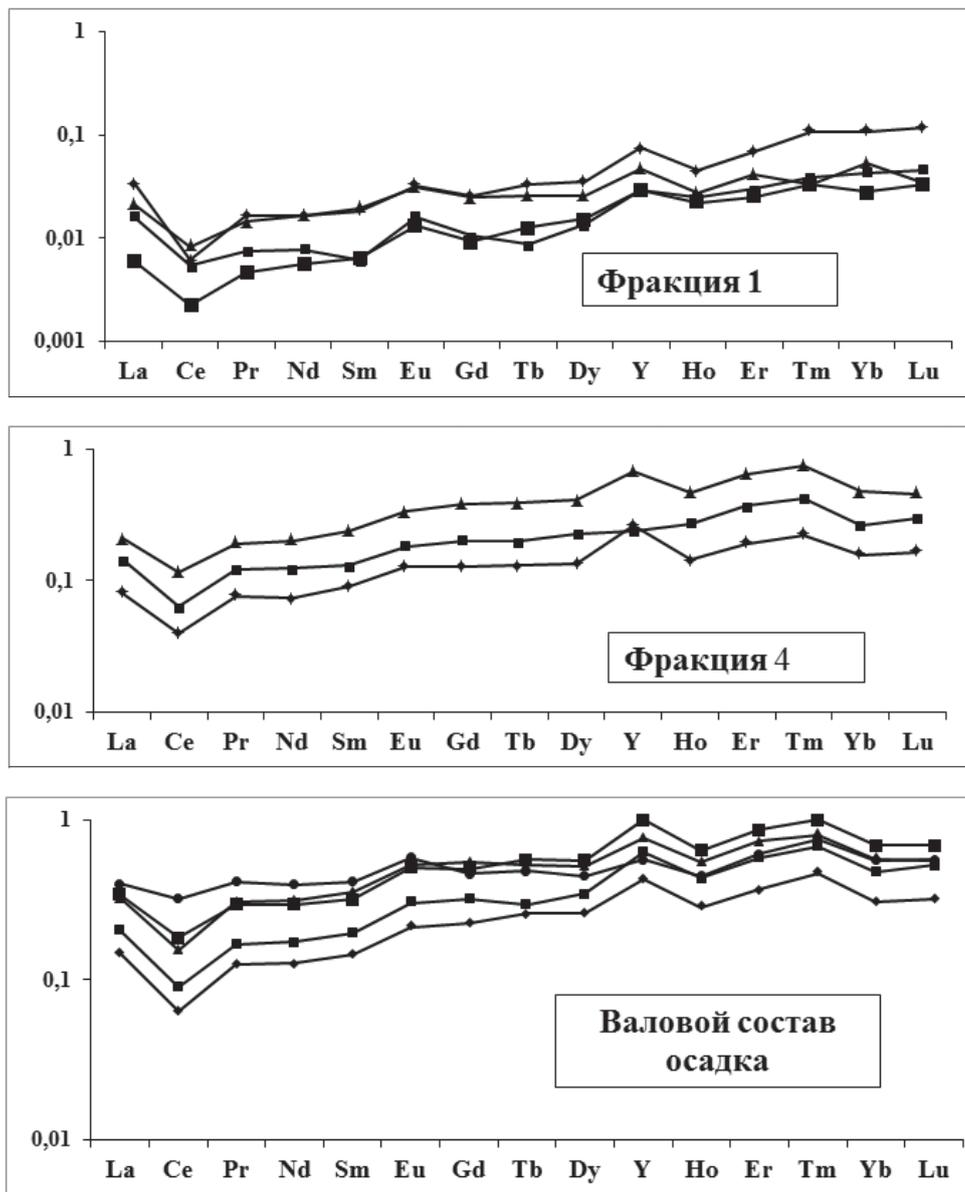
Для изучения особенностей распределения РЗЭ в осадочных породах в работе применен известный метод последовательного растворения минеральных фаз [2]. Концентрации РЗЭ были определены в разных фазах после обработки навески растертой породы (2 г) на стадии 1 — разбавленной CH_3COOH (3,5 н) — (растворение карбонатов), на стадии 2 — смесью HF (конц.) + HCl (конц.) = 1:3 — (растворение фосфатов, силикатов, оксидов), на стадии 3 — смесью HNO_3 (конц.) + H_2O_2 (конц.) = 10 : 1 — (растворение сульфидов), на стадии 4 — смесью HNO_3 (конц.) + HClO_4 (конц.) = 10 : 1 — (растворение УВ). Полученные растворы, а также раствор после разложения валовой пробы породы сплавлением с метаборатом лития анализировали на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT Finnigan MAT по внешней градуи-

ровке в сочетании с внутренним стандартом в соответствии с [3]. Контроль полноты селективного растворения пробы на всех стадиях осуществляли по уровню содержания Al, Ca, Mg, P и S. Суммарные концентрации РЗЭ, постадийно переведенных в раствор, сравнивали с общим содержанием РЗЭ в валовой пробе породы.

Нормированные спектры распределения РЗЭ в растворах, полученных на каждой стадии растворения, и в растворе породы в целом похожи (рис.). Применение HF на стадии 2 приводит к образованию нерастворимых смешанных комплексных фторидов Ca, Mg, Al, сорбирующих нерастворимые фториды РЗЭ, которые постепенно растворяются на следующих стадиях (3 и 4). Увеличение продолжительности растворения, многократное промывание водой осадка, использование центрифуг для отделения осадков снижают перекрытие интервалов растворимости различных минералов осадочных пород при последовательном растворении, однако полностью не устраняют. Поэтому для корректной интерпретации результатов необходим дополнительный анализ растворов на содержание Al, Ca, Mg, P и S.

Библиографический список

1. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб., 2000. 479 с.
2. Abanda, P.A., Hannigan, R. // Chem. Geol. 2006. V. 230. P. 42–59.
3. Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черногожкин С. М. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 134–142.



Нормированное распределение РЗЭ в разных фазах

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ В КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ С ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИЕЙ

В. С. Попов¹, Е. Л. Лебедева^{1,2}, Е. П. Собина²

¹Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,

²Уральский научно-исследовательский институт метрологии,
620000, Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4,
e-mail: 251@uniit.ru

Комплексонометрическое титрование — один из самых распространенных аналитических методов выявления ионов металлов в растворах. Применение данного метода для определения содержания основного вещества в реактивах и чистых веществах с визуальной индикацией конечной точки титрования (к.т.т.) позволяет получать результаты измерений с относительной суммарной погрешностью, не превышающей (0,4–0,7)% [1]. В то же время для исследования особо чистых веществ с массовой долей основного компонента более 99,5% такая погрешность может оказаться неприемлемой. Использование весового варианта титрования вместо объемного, а также фотометрического детектирования вместо визуального может снизить погрешность определения до (0,15–0,25)%, однако в данном случае возникает проблема фиксирования к.т.т. и оценки погрешности, связанной с несовпадением к.т.т. с точкой эквивалентности (т.э.).

В данной работе нами исследовано влияние природы иона металла, металлохромного индикатора и условий титрования, а также способа определения к.т.т. на прецизионность и правильность получаемых результатов измерений.

Методом математического моделирования с использованием системы компьютерной алгебры Maple установлено, что вид кривой титрования зависит от соотношения условных констант устойчивости комплексов, образуемых ионом металла с индикатором и ЭДТА в условиях титрования. Показано, что в случае прямого титрования (ко-

гда титрантом является ЭДТА) т.э. находится вблизи конца скачка на кривой титрования, и при $K(MInd) \ll K(MeY)$ может быть определена по излому на этой кривой (или как точка пересечения касательных к двум участкам графика при отсутствии четкого излома). Если величина $K(MInd)$ сопоставима с $K(MeY)$, то определение к.т.т. представляет определенные трудности, так как скачок получается размытым. В этом случае в качестве к.т.т. можно принять точку начала скачка с введением соответствующей поправки на индикаторную погрешность.

Далее нами показано, что использование приема предварительного титрования, заключающегося в получении двух одинаковых скачков на одной кривой за счет последовательного титрования двух порций раствора иона металла, позволяет свести к минимуму погрешность, связанную с фиксированием к.т.т. Экспериментальные исследования, проведенные при титриметрическом определении массовой доли основного вещества в высокочистых меди и цинке с детектированием оптической плотности раствора при длине волны 505 нм, висмуте (при 525 нм) и оксиде лантана (при 430 нм), показали, что при этом существенно уменьшается как случайная, так и систематическая составляющая погрешности результатов. Кроме того, данный подход позволяет использовать в качестве к.т.т. точку экстремума первой производной оптической плотности по объему, вычисление которой обычно не представляет труда, без введения поправок на индикаторную погрешность.

Библиографический список

1. ГОСТ 10398–76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. М., 2008. 18 с.

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА И СЕЛЕНА (IV) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Н. В. Саранчина, Н. А. Гавриленко, Э. С. Шведская

*Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 36,
e-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru*

Предложены методики иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения нитрита и селена (IV) с использованием полиметакрилатной матрицы. В основе методик определения нитрита и селена (IV) лежит их реакция с иодидом в кислой среде с выделением свободного иода в эквивалентных определяемым веществам количествах с последующей твердофазной экстракцией образовавшегося иода полиметакрилатной матрицей. Извлечение иода сопровождается изменением окраски матрицы от бледно-желтой до желто-коричневой. Окраска пластин сохраняется продолжительное время. В спектре поглощения иода в полиметакрилатной матрице наблюдается одна полоса поглощения в области 370 нм, соответствующая поглощению трииодидного комплекса.

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной $(0,60 \pm 0,04)$ мм получали радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров. Из исходного образца вырезали пластины $6,0 \times 8,0$ мм и массой около 0,05 г. Реакцию нитрита или селена (IV) с иодидом и сорбцию образовавшегося иода проводили следующим образом. В градуированные пробирки емкостью 50 мл последовательно отбирали определенные объемы пробы, содержащей нитрит или селен, рабочих растворов иодида, раствора хлороводородной кислоты и воду до общего объема 25 мл, помещали пластинки полиметакрилатной матрицы и перемешивали в течение 10–20 мин. После этого пластинки вынимали, подсушивали между листами фильтровальной бумаги, помещали в кюве-

ту толщиной 1 мм и измеряли аналитический сигнал. Аналитический сигнал регистрировали в виде разности поглощения при длине волны 370 нм $\Delta A_{370} = A - A_0$, где A_0 , A — оптическая плотность полиметакрилатной матрицы после контакта с раствором сравнения (все компоненты, кроме определяемого вещества) и с раствором, содержащим определяемое вещество, соответственно.

Градуировочные зависимости для определения нитрита и селена являются линейными в интервале концентраций 0,05–0,16 и 0,05–0,40 мг/л соответственно. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,02 мг/л для нитрита и 0,03 мг/л для селена (IV). Исследовано мешающее влияние широкого круга катионов и анионов на определение нитрита и селена (IV). Значительное влияние на определение нитрита и селена (IV) оказывает Fe (III), мешающее действие которого можно устранить введением в раствор фторид-ионов. Также мешают Hg (II), Ag (I), образующие с иодидами труднорастворимые соединения, поэтому требуется их предварительное отделение. Показана возможность применения предложенных методик для определения содержания нитритов в овощах, почве, сыре, а также селена (IV) в минеральной воде и дрожжах.

Предложенные иодометрические твердофазно-спектрофотометрические методики определения нитрита и селена (IV) являются простыми и экологически безопасными, не требующими специальных дорогостоящих реактивов и легко осуществимыми в аналитических лабораториях.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СОВРЕМЕННОГО ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Н. А. Власова, Е. А. Воронкова, А. А. Томшина

*Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья,
630091, Новосибирск, Красный пр., 67,
e-mail: geology@sniiggims.ru*

Приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКСА) является одним из наиболее распространенных методов анализа геологических объектов, сочетающих высокую информативность, производительность и экономичность. Область применения ПКСА достаточно широка — это решение геолого-поисковых, разведочных, исследовательских геохимических задач.

Приближенно-количественный спектральный анализ горных пород в лаборатории инструментальных методов анализа СНИИГГиМСа осуществляется на эмиссионном спектрометре «СПАС-01» с фотоэлектрической регистрацией спектра в комбинации с прецизионным для спектрального анализа источником возбуждения ПРИМА ААДС.

Реализуемая на данном спектрометре методика позволяет определять 30 элементов при одном измерении. Минимальная аналитическая навеска составляет 50 мг. Для возбуждения спектра используется дуговой разряд, источником которого является генератор ПРИМА. При выполнении анализа используются два графитовых электрода: верхний, заточенный на конус, и нижний, в который помещается проба.

Выбор оптимальных условий проведения анализа и разработка методики, реализуемой на данном приборе, включал в себя следующие этапы: выбор аналитических линий элементов, подбор условий возбуждения и регистрации спектров, выбор состава буфера и соотношений буферирования для усреднения состава и свойств проб, оценка метрологических характеристик.

Влияние вещественного состава проб является причиной больших систематических погрешностей при выполнении анализа геологических объектов. При проведении ПКСА

практически нет возможности для каждого типа пород подбирать идентичные по валовому и минеральному составу градуировочные образцы, поэтому при выборе оптимальных условий анализа были проведены эксперименты по регистрации кривых испарения. Исследовались влияния на кинетику испарения пород различного состава таких факторов: форма электродов, режим и сила тока, время экспозиции, степень буферирования проб, введение различных компонентов для стабилизации условий проведения анализа (PdCl_2 в качестве компонента внутреннего стандарта, NaCl для стабилизации температуры плазмы дуги). Данные эксперименты позволили обеспечить объективность выбора параметров анализа для достижения наилучших значений чувствительности определения для разного типа пород, снизить степень влияния состава пробы, улучшить градуировочные характеристики: уменьшить разброс точек и более четко определить наклон градуировочного графика.

Окончательную оценку правильности выбранных режимов осуществляли с помощью оценки метрологических характеристик методики анализа в соответствии с отраслевыми требованиями, предъявляемыми при разработке методик анализа (ОСТ 41-08-205-04, ОСТ 41-08-212-04, РМГ 61-2010).

В результате комплексного подхода удалось повысить эффективность метода и улучшить метрологические характеристики. В процессе модернизации были выбраны оптимальные условия получения и регистрации спектров геологических проб, получено улучшение пределов определения для ряда элементов и установлено, что результаты соответствуют III–IV категориям по классификации методик лабораторного анализа по точности результатов (ОСТ 41-08-212-04).

РАЗВИТИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО ПРОГРАММЕ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ (РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ)

С. Б. Заякина¹, Г. Н. Аношин^{1,2}, В. А. Лабусов^{3,4}

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3,
e-mail: zayak@igm.nsc.ru,

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
³ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

⁴Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1,
e-mail: info@vmk.ru

Развитие геохимии неразрывно связано с прогрессом аналитической химии. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ как непрерывно развивающаяся область аналитической химии является мощным инструментом для определения элементного состава вещества. Развитие приборной базы атомно-эмиссионного спектрального анализа, применение новых источников возбуждения спектров, внедрение компьютеризации всего процесса анализа и обработки результатов позволяют быстро и надежно решать большинство задач, поставленных перед геохимиками и аналитиками. Среди отечественных разработчиков и производителей аналитического приборостроения Институт автоматики и электрометрии СО РАН и созданная на его базе фирма «ВМК-Оптоэлектроника», по мнению академика РАН Ю. А. Золотова, занимают одно из ведущих мест. Выпускается широкая линейка аналитических приборов с системами регистрации на основе твердотельных детекторов МАЭС и программным обеспечением всего комплекса проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Институтом геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН в 2005–2011 гг. по программе импортозамещения приобретены две уникальные установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа: первая установка — на базе двухструйного дугового плазмотрона, вторая — автоматизированная установка «Гранд-Поток» для анализа порошковых проб по методу просыпки. Обе установки позволяют проводить анализ в двух режимах: интегральном и сцинтилля-

ционном. Предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о массе частиц. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами дает не только мощный инструмент геохимикам для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о формах нахождения элементов в пробе. Получены пределы обнаружения (ppm): Ag — 0,01; Au — 0,05; Pt, Pd — 0,07; Ru, Rh — 0,09. Изучена возможность определения одновременно с золотом, серебром и платиновыми металлами большой группы сопутствующих элементов $C_{\text{мин}}$ на уровне (0,01–0,03 ppm). Перспективность применения плазмотрона продемонстрирована на анализе различных дисперсных объектов: черносланцевых проб, Li-содержащих материалов, углеродных — фторуглеродных композитных наноматериалов, а также для экологических исследований на примере прямого одновременного определения ртути и тяжелых металлов в модифицированных углеродных сорбентах, применяемых для очистки сточных вод химического производства.

Оборудование используется при выполнении базового проекта «Геохимия благородных, редких и радиоактивных элементов в углеродсодержащих рудоформирующих системах», а также проектов РФФИ, в том числе № 12–05–00832-а «Изучение распространенности и форм нахождения благородных металлов и ртути в природных и техногенных системах современными аналитическими спектроскопическими методами», руководитель — д. г.-м. н., профессор Г. Н. Аношин.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

А. В. Троеглазова, А. А. Сыдыкова

*Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова,
070020, Усть-Каменогорск, ул. Амурская, 18/1 (Республика Казахстан),
e-mail: troeglasovaa@mail.ru*

Медь обладает высокими антикоррозионными свойствами и относится к самым распространенным цветным металлам. На свойства меди оказывает влияние присутствие олова, снижающего электро-, теплопроводность и пластичность. Качество катодной меди, производимой УК МК ТОО «Казцинк», предполагает проведение обязательного аналитического контроля содержания примесных элементов во всех образцах, используемых в технологическом процессе. Однако ГОСТ 32221–2013 [1] не регламентирует методики определения содержания олова в указанных образцах. Поэтому необходимость контроля содержания олова в медных концентратах, наряду с отсутствием нормативного документа, является актуальной задачей аналитической химии.

Цель исследования заключается в разработке методики определения содержания олова в металлургических образцах медного производства УК МК ТОО «Казцинк».

Стандартный раствор олова с концентрацией основного компонента 1,0 г/л готовили растворением точной навески хлорида олова (II) по стандартной методике [2]. Для проведения исследований применяли образец медного концентрата УК МК ТОО «Казцинк», пробу которого предварительно измельчали, высушивали при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Полуколичественный анализ исследуемого образца проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра СРВ-1М (Техноаналит, Казах-

стан). Разложение медного концентрата проводили сплавлением пробы в железных тиглях с 5-кратным избытком плавня по сравнению с массой навески при температуре 600°C в течение 20 мин по методике, описанной в литературе [3]. В качестве плавня использовали пероксид натрия квалификации «чда». Измерение аналитического сигнала в полученных растворах осуществляли на УФ-спектрометре ПЭ-5400 УФ (Экохим, Россия) (длина волны — 275 нм, толщина поглощающего слоя — 1 см) по светопоглощению комплексного соединения олова (II) с роданидом аммония в кислой среде [3].

Градуировочный график линейен в концентрационном диапазоне от 15 до 50 мг/л, коэффициент корреляции составил 0,9062, предел обнаружения — 5 мг/л, предел определения — 15 мг/л. Для оценки влияния матричных элементов (Cu, Fe, Pb, Zn) на УФ-определение олова были приготовлены пять серий модельных растворов с соотношением Sn : Me1 — 0,5; 1 : 1; 1 : 10; 1 : 100; 1 : 1000. Установлено влияние меди и железа при 10-кратном избытке по отношению к концентрации олова, свинца и цинка во всем диапазоне концентраций. Для отделения мешающих элементов раствор, полученный после разложения проб медного концентрата, пропускали через анионит АВ-17 с размером частиц 0,1–0,2 мм, олово десорбировали раствором серной кислоты (2 : 13) и определяли его концентрацию в элюате. Содержание олова в пробе медного концентрата составило 7,80 %.

Библиографический список

1. ГОСТ 32221–2013. Концентраты медные. Методы анализа. Введ. 01.01.15. М., 2014. 119 с.
2. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964. 402 с.
3. Спиваковский В. Б. Аналитическая химия олова. М., 1975. 245 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Ю. Г. Василенко¹, Г. Н. Орнацкая¹, В. В. Коковкин²

¹Производственно-экологическое предприятие «Сибэкоприбор»,
630058, Новосибирск, ул. Русская, 41,

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: basil@niic.nsc.ru

Основными загрязнителями природных и сточных вод являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), жиры и нефтепродукты. Последние также могут присутствовать в почве и воздухе. Для всех этих веществ одним из универсальных методов определения является ИК-спектрофотометрия. Поскольку данный метод не селективный, и он также не обладает низким пределом обнаружения, перед детектированием необходимо концентрирование и разделение перечисленных веществ по группам. В работе приводятся результаты определения перечисленных выше веществ с помощью нескольких двух- и трехфазных экстракционных систем: вода — четыреххлористый углерод и вода — хлороформ, водный раствор NaCl — гексан-ацетонитрил.

Детектирование проводили с использованием спектрофотометров-концентратометров КН-2м и КН-3, разработанных в Новосибирске в ООО Производственно-экологическое предприятие «Сибэкоприбор». Прибор позволяет проводить количественное определение органических веществ в диапазоне длин волн 3,5–3,2 мкм, где наблюдаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям С–Н-связей органических молекул. Спектры ИК также регистрировали с помощью Фурье-спектрометра Scimitar FTS 2000. Результатом работы стали методики раздельного определения нефтепродуктов, жиров и НПАВ, в том числе в присутствии анионных ПАВ.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563–2009 проведена метрологическая ат-

тестация разработанных методик измерений. Относительные погрешности по процедуре приготовления стандартных растворов рассчитывали в соответствии с РМГ 60–2003. Массивы экспериментальных данных были подвергнуты статистической обработке в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002, ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002, РМГ 61–2010, ГОСТ 8.207–76. На основании экспериментального материала рассчитаны приписанные характеристики погрешности методик: показатели повторяемости, показатели воспроизводимости, показатели точности и показатели правильности. Оценки систематических составляющих погрешностей методик анализа рассчитывали с использованием t-критерия Стьюдента. Показатели точности методик для регламентированного диапазона измерений не превышали значений допускаемой погрешности, установленной в ГОСТ 27384–2002. Метрологическую экспертизу методик проводили ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» и ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Методики включены в Федеральный перечень природоохранных нормативных документов, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга. Методики предназначены для химических лабораторий, контролирующих качество питьевых, природных и сточных вод.

АНАЛИЗ ПРИБОРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПОГРЕШНОСТИ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Ю. П. Туров, Д. А. Лазарев, М. Ю. Гузньева

Сургутский государственный университет ХМАО — Югры,
628412, Сургут, пр. Ленина, 1,
e-mail: yuri_tom@rambler.ru

Современные спектрофотометры, построенные по схемам полихроматоров с многоканальными детекторами на основе приборов с переносом заряда или с зарядовой связью, наряду с несомненными достоинствами (высокое быстродействие, малое энергопотребление), имеют специфические особенности, которые являются потенциальными источниками дополнительных погрешностей. Как правило, результирующий спектр, который оказывается в распоряжении оператора, представляет собой подвергнутый цифровой фильтрации и сглаживанию массив данных из попарной последовательности значений длин волн или частот и оптических плотностей. При этом чем тщательнее проведено сглаживание, тем лучше выглядит внешне результирующий спектр.

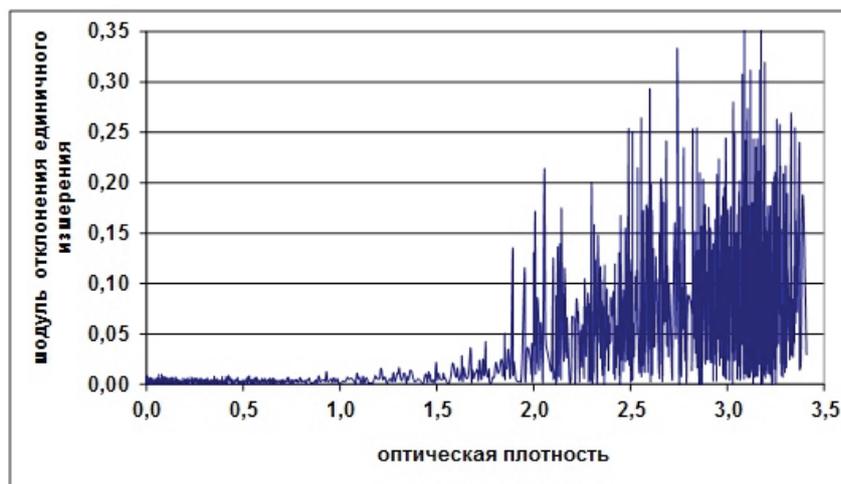
Вследствие различных причин в исходном массиве сигналов многоканального детектора часто обнаруживаются отдельные выбросы. В результате цифровой фильтрации с использованием наиболее популярного алгоритма Савицкого — Голея их сглаживание приводит к появлению артефактов в виде «лишних» полос поглощения. Это происходит в результате «размывания» отдельного выброса по интервалу длин волн, что делает его неотличимым от реальной полосы поглощения. Кроме того, паспортные значения погрешностей измерения оптических плотностей приводятся лишь для фиксированных длин волн и значений оптической плотности. Нерегламентированное поведение погрешностей измерения во всех остальных случаях приводит к увеличе-

нию ошибок в результатах анализов методами спектрофотометрии и ограничению возможностей соответствующих методик анализа.

На примере спектрофотометра СФ-2000 предложены методы обнаружения и корректировки выбросов методом медианной фильтрации, установления реального диапазона линейности отклика системы детектирования, а также предложены приемы коррекции спектров.

На рисунке приведен график зависимости значений модуля отклонения отдельных измерений от сглаженных цифровой фильтрацией оптических плотностей в обработанном спектре. Паспортное значение верхней границы измерения оптической плотности равно 3,0, погрешность измерений оптической плотности равна 0,005.

Из рисунка видно, что реальные отклонения одиночных отсчетов, превышающие паспортную погрешность, наблюдаются уже в диапазоне оптических плотностей, равных (и превышающих) 1,5, что необходимо учитывать при использовании результатов измерений в расчетных методиках спектрофотометрических анализов.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ГЕПАРИНА С ТОЛУИДИНОВЫМ СИНИМ НА ПОЛИМЕРНОМ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ СЕНСОРЕ

М. М. Гавриленко³, Э. С. Шведская², А. Е. Симолина², М. А. Гавриленко¹

¹Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: glenke@tpu.ru

²Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36,
e-mail: dce@mail.ru

³Сибирский государственный медицинский университет, 634050, Томск, Московский тракт, 2,
e-mail: mmgavrilenko@gmail.com

Мониторинг гепарина в крови используется для контроля дозировки препаратов и оценки достаточности антикоагулянтной терапии. При курсовом приеме содержащих гепарин препаратов, сопряженных с риском кровотечения и опасностью передозировки, рекомендуется проводить лабораторный контроль терапии при слабой и умеренной почечной недостаточности, при пониженной массе тела или ожирении, при кровотечениях неясного генеза. Рассмотрена количественная сорбция различных форм толуидинового синего, сорбированного на полиметилметакрилатной матрице (ПММ) в качестве чувствительного элемента, при определении концентрации гепарина в растворах.

Разнообразие сорбционных центров в объеме ПММ обуславливает комплекс взаимодействий сорбент — сорбат, среди которых основными являются ван-дер-ваальсовы, электростатические и гидрофобные, а также взаимодействия с образованием водородных связей. Относительный вклад каждого из типов связывания зависит от химической природы сорбируемых молекул или ионов. Экстракционный механизм основан на предположении, что ПММ может выступать в роли твердого полимерного экстрагента. В соответ-

ствии с этим механизмом органические молекулы сорбируются посредством растворения в гидрофобном полимерном материале.

Изучена сорбция нейтральной и ионной форм толуидинового синего в зависимости от его концентрации из 0,4 М HCl и водного раствора с pH-4 соответственно. Рассчитаны значения равновесных концентраций красителя, степеней извлечения и величин предельной сорбции. Установлено, что в области низких концентраций ($<10^{-5}$ М) нейтральная и ионная формы толуидинового синего сорбируются количественно. При концентрации 10^{-5} М ионная форма красителя сорбируется на 40 %, в то время как нейтральная — на 80 %.

Чувствительный полимерный сенсор, содержащий иммобилизованный толуидиновый синий, использовали для определения гепарина в растворах с концентрациями 50–210 мкг/л. Пределы обнаружения могут быть снижены на порядок при увеличении объема раствора на стадии сорбции и соответственно увеличении объема чувствительного элемента.

При концентрациях свыше 10^{-5} моль/г возможно визуальное полуколичественное детектирование гепарина в растворе по снижению и исчезновению окраски толуидинового синего в ПММ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ
(грант № 14–19–00926).*

Библиографический список

1. Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В. // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64, № 3. С. 243. (Gavrilenko N. A., Saranchina N. V. // J. Analyt. Chem. 2009. V. 64, № 3. P. 226.).
2. Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В., Гавриленко М. А. // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 12. С. 1283. (Gavrilenko N. A., Saranchina N. V., Gavrilenko M. A. // J. Analyt. Chem. 2015. V. 70. № 12. P. 1475.).

АНАЛИЗ КАДМИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Н. И. Петрова, О. В. Лундовская, А. И. Сапрыкин

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: petrova@niic.nsc.ru*

Оксид кадмия высокой чистоты (CdO) является одним из прекурсоров для синтеза сцинтилляционных кристаллов CdWO₄ (CWO), применяющихся в качестве детекторов при регистрации электромагнитных излучений в физике высоких энергий. Функциональные свойства кристаллов-сцинтилляторов зависят от их примесного состава, который в значительной степени определяется чистотой используемых оксидов-прекурсоров (CdO и WO₃). Для обеспечения технологии синтеза высококачественных кристаллов CWO требуется разработка методик анализа кадмия и его оксида, позволяющих определять технологически важные примеси, такие как Pb, Mn, Ni, Cr и другие, с пределами обнаружения (ПО) на уровне 10⁻⁷ — 10⁻⁶ % масс. и ниже.

Известные методики прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа кадмия высокой чистоты с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (АЭС-ДПТ) обеспечивают относительно высокий уровень ПО примесей (10⁻⁵ — 10⁻³ % масс.) из-за сильного влияния основного компонента. Методики АЭС-ДПТ и масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой анализа кадмия высокой чистоты с предварительным отделением основы обеспечивают низкие ПО элементов-примесей (10⁻⁹ — 10⁻⁵ % масс.), но их практическое применение для оперативного аналитического сопровождения технологического процесса затруднено из-за сложной пробоподготовки.

Цель настоящего исследования — разработка простой и экспрессной методики атом-

но-абсорбционного спектрального с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) анализа кадмия высокой чистоты и его оксида, используемых в технологии получения монокристаллов CWO.

Были выбраны условия, оптимизированы температурно-временные программы, исследованы влияние кадмия на аналитические сигналы элементов-примесей и степень разбавления анализируемых растворов для прямого ААС-ЭТА анализа кадмия и его оксида.

На основании проведенных исследований разработана методика ААС-ЭТА определения примесей в кадмии высокой чистоты и его оксиде, которая обеспечивает определение Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn с пределами обнаружения 2 × 10⁻⁷ — 6 × 10⁻⁶ % масс., которая экспрессна и экономична.

Правильность результатов, полученных по разработанной методике, проверяли методом «введено — найдено», анализируя специально приготовленный на основе высокочистого оксида кадмия образец с введенными примесями. Правильность определения примесей также оценивали сопоставлением результатов, полученных при анализе образцов кадмия с введенными примесями по предлагаемой ААС-ЭТА методике, с данными метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. С использованием разработанной методики ААС-ЭТА анализа проведена оценка качества оксида кадмия высокой чистоты разных производителей, который используют для синтеза кристаллов CWO.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № П.2П/V.45–2
Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН.*

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФОТАКСИМА В СОЕДИНЕНИЯХ С МЕТАЛЛАМИ

Г. В. Новикова, М. К. Лесников

Сибирский федеральный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79,
e-mail: galina-n@mail.ru

Цефотаксим (НСFX) — цефалоспориновый антибиотик III поколения, имеющий состав $C_{16}H_{17}N_5O_7S_2$ (рис. 1). Отличается высокой активностью в отношении грамотрицательных бактерий, эффективен и в отношении многих грамположительных бактерий. Действуя бактерицидно, нарушает синтез клеточных стенок бактерий, что приводит к их гибели.

Согласно ГОСТу на фармацевтических заводах цефотаксим определяют с помощью ВЭЖХ с последующим пересчетом на форму кислоты. Однако наличие в соединении металлов не позволяет использовать данный метод количественного определения цефотаксима. Другим способом является элементный анализ на углерод, водород, серу и азот. При этом наблюдается заниженное содержание серы.

Нами предложена методика спектрофотометрического определения цефотаксима. Исследуемый препарат растворяли в фосфатном буфере с $pH = 6,5$. Раствором сравнения

служил фосфатный буфер. Измерение оптической плотности (A) растворов проводили в диапазоне длин волн 220–400 нм, использовали кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя (l) 1 см, в качестве раствора сравнения использовали фосфатный буфер. При построении градуировочного графика для цефотаксима готовили растворы с концентрациями в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В анализе использовали оптическую плотность растворов при трех длинах волн, равных 235, 255, 295 нм, что соответствует пикам максимума поглощения. Из градуировочного графика (рис. 2) определено три значения молярного коэффициента экстинкции ϵ цефотаксима: 17628 л/(моль·см) при 235 нм; 16300 л/(моль·см) при 255 нм; 6589 л/(моль·см) при 295 нм. Совпадение результатов анализа при разных длинах волн (λ , нм) повышало их достоверность. При определении содержания цефотаксима в соединениях с металлами ионы металлов предварительно удалялись из раствора.

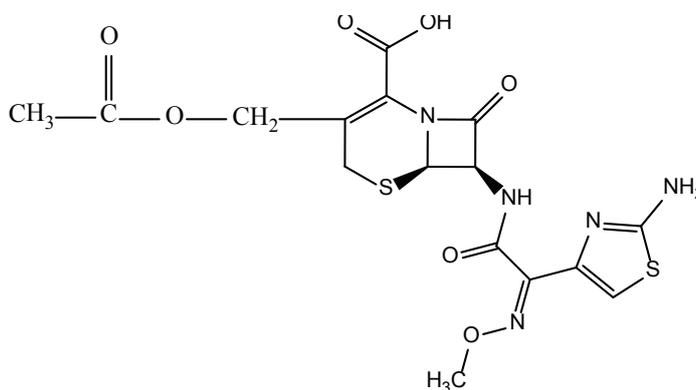


Рис. 1. Графическая формула цефотаксима

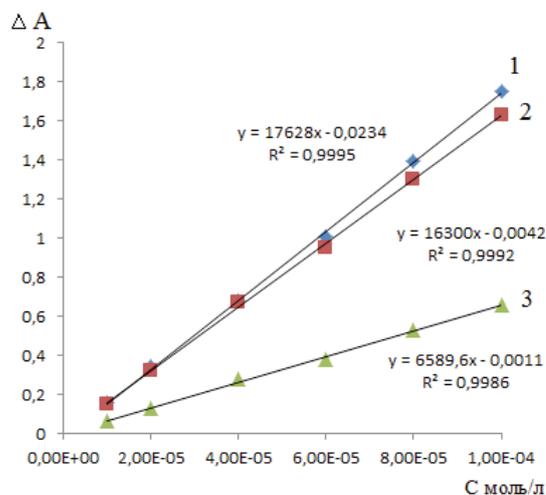


Рис. 2. Градуировочный график для определения цефотаксима: 1 — 235 нм; 2 — 255 нм; 3 — 295 нм

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К ИДЕНТИФИКАЦИИ ФОРМ СВЯЗЫВАНИЯ РТУТИ В РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Т. Е. Романова^{1,2}, О. В. Шуваева^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: romanova-toma@mail.ru

Задача определения химических форм тяжелых металлов в объектах живой природы с каждым годом становится все более актуальной ввиду различной токсичности, подвижности механизмов аккумуляции и метаболизма соединений одного и того же элемента. Особое внимание уделяется развитию гибридных методов анализа, селективность которых по отношению к определенным формам обеспечивается их предварительным разделением в сочетании с последующим детектированием индивидуальных форм, в том числе с помощью элемент-селективных детекторов.

Цель настоящего исследования — разработка подхода для идентификации форм связывания тяжелых металлов (ртути) в растениях с использованием комплекса аналитических методов, а именно высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ (Милихром А-02, «Эконова», Россия) и элемент-селективным детектированием (ИСП-АЭС, iCap 6500 Duo, «Thermo Scientific», США).

Суть применяемого подхода состоит в выделении водорастворимых соединений ртути с последующим разделением компонентов экстракта и выделением фракций, содержащих соединения исследуемого элемента с применением метода ВЭЖХ с УФ и ИСП-АЭС детектированием. На примере синтезированных модельных соединений ртути с цистеином и трипептидом глутатионом, которые могут образовываться в растениях, изучены возможности метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Разделение пептидных соединений ис-

следуемых элементов на начальном этапе осуществляли методом обращенно-фазовой хроматографии в системе «вода — ацетонитрил» в градиентном режиме элюирования, однако добиться удовлетворительных результатов не удалось за счет малого различия гидрофобности исследуемых соединений. Переход к элюентам с добавлением ион-парного реагента (тетрабутиламмония гидроксида) позволил добиться удовлетворительного разделения аналитов.

При идентификации форм ртути проводили хроматографическое разделение компонентов экстракта с восстановлением соединений до элементной ртути в режиме on-line и детектированием методом ИСП-АЭС, при этом стандартный пневматический распылитель спектрометра заменяли на приставку для генерации «холодного пара» ртути с целью уменьшения пределов обнаружения. Далее в ходе хроматографирования проб выделяли фракции, содержащие соединения ртути, определяли аминокислотный состав и содержание сульфгидрильных групп.

Таким образом, предложен подход, позволяющий получать информацию о соединениях ртути, образующихся в растениях. Оптимизированы условия разделения и детектирования химических форм ртути методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Показано, что в экстрактах, выделенных из водяного гиацинта, исследуемые элементы связаны преимущественно с полипептидами, характеризующимися высоким содержанием цистеина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 15–16–30003).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ AS–S МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Д. А. Фадеева, И. И. Евдокимов, Т. И. Сторожева, В. Г. Пименов

*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
e-mail: atstsky@yandex.ru*

Халькогенидные стекла системы As–S являются перспективными объектами оптического материаловедения. Характеристики стекол зависят от содержания матричных компонентов и примесей. В настоящее время практически отсутствуют методы определения широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения и макрокомпонентов с высокой точностью в высокочистых халькогенидных стеклах. Содержание макрокомпонентов в стеклах обычно определяют методами рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального анализов. Данные методы требуют идентичных анализируемым пробам наборов образцов сравнения, приготовление которых является трудоемкой и сложной задачей. Поэтому актуальной является разработка новых методик определения макрокомпонентов и примесей в халькогенидных стеклах.

Цель исследования — разработка методик АЭС-ИСП определения широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения и макрокомпонентов с высокой точностью в высокочистых стеклах As–S. Выбор метода обусловлен возможностью: а) одним методом получать информацию о матричном составе и примесях; б) анализа малых навесок проб (1–100 мг), что важно для дорогостоящих стекол со смещенным изотопным составом; в) использования образцов сравнения в виде растворов, которые намного легче приготовить, чем твердые образцы сравнения сложного состава.

Для растворения проб стекол использовали концентрированную азотную кислоту (68% масс.), очищенную дистилляцией без кипения. Образцы стекол As–S растворяли при давлении 0,4–0,5 МПа и температуре 130–140 °С с использованием системы микроволновой пробоподготовки MDS-6. Анализ растворов выполняли на спектрометре iCAP 6300 Duo.

Для определения примесей в стеклах в плазму вводили растворы проб с высоким содержанием матричных элементов — 0,1 г/мл. Отсутствие значимых спектральных интерференций позволило матричные помехи учитывать методом добавок, а в растворы контрольного опыта не вводить матричные элементы. Выбраны аналитические линии и условия анализа для определения 42 примесей в стеклах As–S до 10^{-7} – 10^{-5} % масс. Показано, что систематическая погрешность результатов анализа не значима по сравнению со случайной, вплоть до пределов определения примесей.

При определении матричных компонентов методом АЭС-ИСП градуировочную зависимость строили в относительных концентрациях. Градуировочные растворы готовили с использованием навесок элементарных As и S чистотой 5N. Данные подходы позволяют определять матричные компоненты в стеклах As–S с относительной погрешностью не более 0,003, что не уступает рентгеновским методам.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЕРЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Т. И. Сторожева, В. Г. Пименов, Р. В. Паникарова, Д. А. Фадеева, И. И. Евдокимов

*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
e-mail: pim@ihps.nnov.ru*

Высокочистую серу часто используют в качестве прекурсоров для синтеза материалов, используемых в полупроводниковой технике и инфракрасной оптике, где к примесному составу предъявляются жесткие требования. При исследовании различных свойств моноизотопной серы также необходимо определять широкий круг примесей (металлов, As, Si, Se, Sb, Te, P и др.) на уровне 10^{-5} – 10^{-8} % масс.

Анализ технической серы проводят по ГОСТ 127.2–93, используя дуговую атомно-эмиссионную спектрометрию с прямым определением примесей с пределами обнаружения 10^{-3} – 10^{-4} % масс. Для анализа высокочистой серы таких пределов обнаружения недостаточно, поэтому используют методику с концентрированием примесей отгонкой матрицы. Пределы обнаружения примесей снижаются до 10^{-4} – 10^{-8} % масс., однако во время отгонки матрицы происходит потеря таких примесей, как As, Se, Te. При анализе моноизотопной серы определение As, Se, Te необходимо на уровне 10^{-5} % масс., так как эти элементы могут оказывать существенное влияние на ее свойства.

Примесный состав серы определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corp., США). Подготовку пробы проводили растворением серы в азотной кислоте в микроволновой печи MDS-6 при повышенном давлении и температуре 150 °С. Растворение серы в закрытом сосуде препятствует потере легколетучих примесей.

Исследованы матричные помехи при распылении в индуктивно-связанную плазму растворов с концентрацией матричных элементов до 150 мг/мл. Установлено, что отно-

сительно слабые матричные помехи позволяют использовать для анализа растворы проб с концентрацией матричных элементов до 100 мг/мл с целью достижения низких пределов определения примесей, что не вызывает технических трудностей.

На основе проведенных исследований разработаны методики определения 44 элементов-примесей в высокочистой сере, включая наиболее распространенные металлы (Al, Ca, Cu, Mg, Fe) и Si, а также обычно теряемые при концентрировании отгонкой матрицы элементы (As, P, Sb, Se, Te). Пределы определения примесей составили $\sim 10^{-7}$ – 10^{-5} % масс. Пределы определения были оценены по 6s-критерию, относительное стандартное отклонение не превышает 0,2.

Для дальнейшего снижения пределов обнаружения разработана методика, включающая в себя отгонку матрицы с дальнейшим смывом и анализом концентрата примесей. Подобраны оптимальные условия отгонки матрицы, при которых количественно концентрируется широкий круг сравнительно труднолетучих примесей при максимальной скорости отгонки серы. Установлено, что для полного перехода примесей в раствор смыв концентрата необходимо проводить азотной кислотой при нагревании. При отгонке теряются примеси As, Sb, Se, Te, однако по многим примесям удалось снизить пределы определения до $\sim 10^{-7}$ (Al, Co, Cu, K, Ni, Zn и др.) — 10^{-8} (Ba, Li, Mn, Sr и др.) % масс.

Правильность получаемых результатов проверяли, варьируя массу аналитической навески, методом «введено — найдено», а также сопоставлением с данными атомно-абсорбционного анализа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ГЕКСАФТОРИДОВ СЕРЫ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

О. Ю. Чернова, А. Ю. Созин, Т. Г. Сорочкина, Л. Б. Нуштаева

*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
e-mail: sorochkina@ihps.nnov.ru*

Перспективным направлением фундаментальных исследований является изучение свойств моноизотопной серы, а также создание новых функциональных устройств и материалов на ее основе. Исходным веществом для получения изотопно-обогащенной серы является ее изотопно-обогащенный гексафторид. В литературе имеются данные по определению содержания узкого круга примесей в гексафториде серы с естественным содержанием изотопов на уровне не ниже $5 \cdot 10^{-5}$ об.%, что недостаточно для получения высокочистой серы. Данные по исследованию примесного состава изотопно-обогащенного гексафторида серы в литературе не найдены. Поэтому определение примесей в гексафториде серы и регистрация их на более низком уровне весьма актуальны.

В работе исследовали примесный состав гексафторида серы $^{32}\text{SF}_6$ со степенью обогащения 99,6% и $^{34}\text{SF}_6$ со степенью обогащения 99,89%. Анализ проводили с помощью установки, включающей хромато-масс-спектрометр «Agilent 6890/5973 N» и вакуумную систему пробоотбора, выполненную из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T и мембранных вентилях производства ООО «Лазер-Газ». Объем пробы $^{32}\text{SF}_6$, направляемой в хроматографическую колонку, составлял 50 мкл. Давление пробы — 0,1–1 атм. Для

разделения примесей использовали капиллярную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем. Ионизацию примесей осуществляли методом электронной ионизации при энергии электронов 70 эВ. Примеси идентифицировали сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST.

В гексафторидах серы $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ установлены примеси постоянных газов, ксенона, углеводородов C_1 – C_8 , бензола, толуола, тетрафторметана, сероуглерода, сероокиси углерода, диэтилового эфира, диэтилсульфида, ацетона, 2-метилфурана, перфторметилциклогексана.

Определение примесей проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили по результатам анализа искусственных смесей индивидуальных веществ, приготовленных в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-1}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ мол.%. Концентрации примесей, для которых отсутствовали градуировочные смеси, определяли по связи зависимости чувствительности их детектирования от величин полных сечений ионизации. Значения пределов обнаружения примесей рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта для режима селективного ионного детектирования — они составили $1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ мол.%.

РАСШИРЕНИЕ СВЕДЕНИЙ О ПРИМЕСНОМ СОСТАВЕ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО $^{28}\text{SiF}_4$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А. Д. Буланов, А. Ю. Созин, Т. Г. Сорочкина,

*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН,
603950, Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49,
e-mail: sorochkina@ihps.nnov.ru*

Тетрафторид кремния применяется для разделения изотопов кремния и получения в конечном итоге изотопно- и химически чистого кремния — перспективного материала для микроэлектроники. Применение тетрафторида кремния в качестве исходного материала в силановой технологии получения моноизотопного кремния требует контроля его примесного состава. Методом газовой хроматографии определено содержание примесей углеводородов C_1 – C_4 в $^{28}\text{SiF}_4$ [1]. Однако для расширения сведений о примесном составе тетрафторида кремния целесообразно использовать метод хромато-масс-спектрометрии, позволяющий надежно идентифицировать и с высокой чувствительностью проводить определение различных групп примесей в одной пробе.

Целью данной работы являлась идентификация примесей в $^{28}\text{SiF}_4$ с использованием метода хромато-масс-спектрометрии.

По методике [1] проводили удаление основного вещества (SiF_4) из анализируемой пробы и концентрировали примеси в криогенной ловушке. Анализ полученного концентрата примесей проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N (США) с квадрупольным масс-анализатором. Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами (ЭИ) (энергия ионизирующих электронов — 70 эВ) в диапазоне сканирования масс 12–350 а. е. м. Напряжение на электронном

умножителе, выставленное при автоматической настройке электронной оптики, составляло 1435 В. Температура источника ионов была 150 °С, квадрупольного фильтра масс — 106 °С, интерфейса — 200 °С.

Для разделения примесей использовали капиллярную колонку с адсорбентом полидиметилсилоксаном 25 м x 0,26 мм. Разделение примесей вели при следующих условиях: начальная температура колонки составляла 30 °С в течение 10 мин, затем ее повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С и выдерживали при этой температуре до окончания анализа. Линейная скорость газа-носителя гелия в колонке составляла 30 см/с. Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EN2C6WEZPH-CER5. Объем пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл при давлении 0,1–1 атм.

Идентификацию хроматографически разделенных примесей проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров, полученных в режиме Scan, с библиотечными из базы данных NIST.

Установлено присутствие предельных углеводородов C_3 – C_8 линейного и разветвленного строения, хлорсодержащих и ароматических углеводородов, фторсиланов, дисилана, дисилоксана. Всего идентифицировано 17 примесных веществ, 14 из которых обнаружены впервые.

Библиографический список

1. Крылов В. А., Сорочкина Т. Г. Газохроматографическое определение микропримесей углеводородов C_1 – C_4 в тетрафториде кремния высокой чистоты // ЖАХ. 2005. Т. 60, № 12. С. 1262–1266.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ

Е. С. Свердлова, Л. В. Щербакова

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: l.v.sch.1970@mail.ru*

С развитием аналитической химии как науки границы между этими методами все больше размываются, в связи с этим расширяются области их применения, что позволяет не только получать достоверные сведения для различных областей химии, но и проводить междисциплинарные исследования, например, в области биологии, истории, археологии и др. Одним из методов, используемых в такого рода исследованиях, является радиоуглеродный анализ, активно применяемый для определения возраста памятников археологии. Суть этого метода заключается в получении аналитического сигнала счетного вещества в виде бензола. Синтез бензола происходит на стадии пробоподготовки. После этого определение радиоуглерода возможно с помощью классической жидкостно-сцинтилляционной масс-спектрометрии.

Метод основан на способности некоторых веществ, а именно сцинтилляторов, преобразовывать часть поглощаемой ими энергии в световые вспышки [1].

Для перехода к календарным годам радиоуглеродный возраст подвергается процедуре, называемой «калибровкой», которая осуществляется с помощью доступной программы OxCal v. 3.0.

Настоящее исследование направлено на получение радиоуглеродного возраста

с последующим пересчетом в календарные года двух объектов: памятник Ханкаринский Дол (образец — уголь) и памятник Яломан-III (образец — древесина), расположенных в Республике Алтай.

Полученные даты имеют различную погрешность определения. Интервал погрешности варьирует в пределах 63–134 радиоуглеродных лет, который зависит от материала проб и соответствующей пробоподготовки, а также от полученного количества счетного вещества (бензола). Несмотря на то, что полученные диапазоны дат довольно широкие, они дополняют уже имеющиеся археологические данные, что позволяет выявить более точные и достоверные результаты.

Радиоуглеродный диапазон по памятнику Ханкаринский Дол составляет 2252 ± 96 ВР (ИМКЭС- $^{14}\text{C}794$) [2]. По образцам из памятника Яломан-III получены две даты (ИМКЭС- $^{14}\text{C}791$ и ИМКЭС- $^{14}\text{C}792$). Они в целом отражают ранее зафиксированный диапазон, составляющий 2410–2490 ВР [2].

Результаты масс-спектрометрии по определению радиоуглеродного возраста исследуемых образцов позволяют надежно отнести археологический памятник к той или иной эпохе и подтвердить исторические датировки, полученные другими способами.

Библиографический список

1. Кулькова М. А. Радиоуглерод (^{14}C) в окружающей среде и метод радиоуглеродного датирования : учебно-методическое пособие. СПб., 2011. 35 с.
2. Свердлова Е. С. Новые результаты датирования пазырыкской культуры // Материалы LVI Российской археолого-этнографической конференции студентов и молодых ученых [Сибирская археология и этнография: вклад молодых исследователей]. Чита, 2016. С. 153–154.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОЩАДЕЙ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ПИКОВ В РЕНТГЕНОВСКОЙ И ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИИ

Е. Г. Образовский, Н. И. Сен, Я. С. Терентьева

Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
ООО «Центр технологий Лантан»,
633010, Новосибирская обл., г. Бердск, ул. Химзаводская, 11/38,
e-mail e_образовskii@ngs.ru; n.sen@ctlanthan.com; terentyeva.ya.s.ya@gmail.com

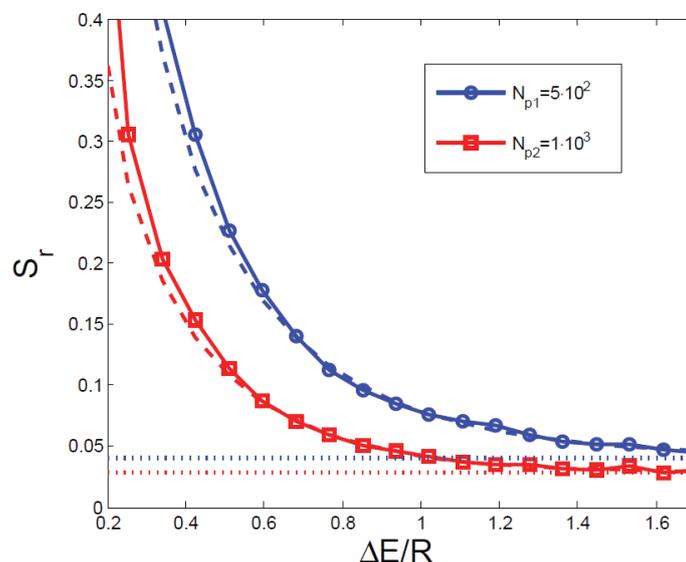
Рентгеновская и гамма-спектрометрия с полупроводниковыми детекторами используется в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном и нейтронно-активационном методах анализа. Содержание элементов определяется по величине пиков рентгеновского или гамма-излучения в аппаратурном спектре полупроводникового детектора. Конечное значение энергетического разрешения (R) спектрометра приводит к перекрытию пиков определяемых и мешающих элементов, что может внести заметный вклад в общую погрешность анализа.

В настоящей работе рассмотрены ограничения на точность определения площадей перекрывающихся пиков, обусловленные статистическим характером регистрируемого аналитического сигнала. Относительное стандартное отклонение (S_r) погрешности определения площади одного пика (N_1), перекрывающегося с другим пиком площади (N_2), определяется соотношением:

$$S_r = [(1 + a - a^2) + N_2 / N_1]^{(1/2)} / (1 + a) [(1 - a) N_1]^{(1/2)},$$

где величина a ($0 < a < 1$) — степень перекрытия пиков (доля площади одного пика, попадающая в область определения площади другого пика).

В качестве примера на рисунке приведено сопоставление теоретического значения с данными моделирования. Для моделирования использовались аппаратурные гамма-спектры полупроводникового германиевого детектора, модифицированные путем добавления пуассоновского шума. Приведенные данные иллюстрируют существенное увеличение погрешности определения площадей пиков при уменьшении разности энергий аналитической и мешающей линии (ΔE). Исследовано также влияние величины дрейфа положения пиков в аппаратурном спектре на погрешность определения площадей перекрывающихся пиков.



УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ КАРБОНАТНЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ

О. А. Козьменко, С. В. Палесский, И. В. Николаева, Э. В. Сокол

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3,
e-mail: olg@igm.nsc.ru*

В работе выполнено определение элементов платиновой группы (ЭПГ) в валовых пробах морских биопродуктивных карбонатных осадков Иордании и выделенного из них углеродистого вещества (УВ). Разработанная ранее методика определения ЭПГ изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием [1] была адаптирована к анализу УВ. Фракция УВ, выделенная методом последовательного селективного растворения осадочной породы с использованием HF, также содержит сульфиды и смешанные фториды Ca, Al, Mg. Последующее растворение фторидов в насыщенном растворе H_3BO_3 в 6 M HCl позволило получить осадок, содержащий смесь сульфидов и УВ. Затем для удаления сульфидов осадок был обработан царской водкой при нагревании. Для разложения выделенного УВ в трубках Кариуса в качестве окислительной смеси использовали обратную царскую водку и хромовую смесь (CrO_3 в 4 N H_2SO_4) как более активный окислитель для органических соединений. Эксперименты показали, что использование хромовой смеси при окислении УВ приводит к образованию газообразного CO, который не вымораживается

жидким азотом при раскрытии трубок и создает опасность взрывного вскрытия. Поэтому в дальнейшем для разложения УВ, как и в случае пород, использовали обратную царскую водку.

Разработанная методика анализа Os [1] была модифицирована с целью снижения концентрации кислот HCl + HNO_3 в растворе, анализируемом методом ИСП-МС (ограничения по кислотности <5%). Состав водной смеси в приемнике был изменен за счет увеличения содержания этилового спирта, кислотность анализируемого раствора снижена выпариванием до объема 1–2 капель с последующим разбавлением до 1,5 мл деионизованной водой.

Правильность определения всех ЭПГ подтверждена анализом стандартных образцов BVVO-2 и GP-13. Погрешность составляет 2–11%.

Результаты определения ЭПГ в морских карбонатных осадках Иордании и выделенного из них УВ показали, что суммарные концентрации ЭПГ близки и находятся в диапазоне 10–50 ppb, что может свидетельствовать о концентрировании ЭПГ в УВ.

Библиографический список

1. Козьменко О. А., Палесский С. В., Николаева И. В. и др. // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 4. С. 378–384.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ЗООПЛАНКТОНЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГХ–МС–МС

О. В. Кустова, М. М. Пензина, А. Г. Горшков

Лимнологический институт СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3,
e-mail: kustova_ov@lin.irk.ru

Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) — полихлорированные бифенилы (ПХБ), 1,1,1-трихлор-2,2-ди (*n*-хлорфенил) этан (ДДТ) и его метаболиты, относятся к числу приоритетных поллютантов в системе мониторинга вод озера Байкала. Несмотря на полный запрет производства ПХБ и ограничения в применении ДДТ, данные поллютанты не только сохраняются в экосистеме Байкала, но и имеет место повышение уровня их содержания в водной толще озера, в частности ПХБ, согласно данным мониторинга, проведенного в 2014–2015 гг.

Современный мониторинг водных экосистем, имеющий важное практическое значение для озера Байкала, включает не только прямые измерения CO_3 в пробах воды, но и применение биологических мониторов. В данном контексте зоопланктон как компонент пелагической пищевой сети может быть использован в качестве оперативного инструмента контроля загрязнения вод озера, учитывая его возможность быстро приходить в равновесие с органическими поллютантами, присутствующими в водоеме, и, соответственно, отражать происходящие колебания их концентраций. Для включения байкальского зоопланктона в число биомониторов необходима разработка методик определения CO_3 в данной биологической матрице.

В докладе представлена методика определения ПХБ и ДДТ в зоопланктоне, собранного по акватории трех котловин озера Байкала. В отобранном материале идентифицированы четыре доминирующие группы организмов, из которых эпишура (*Epischura baikalensis*) представляла основную биомассу проб. ПХБ и ДДТ определяли без разделения проб на группы организмов. Перед проведе-

нием хроматографического анализа влажную навеску биологического материала (до 0,5 г) гомогенизировали с добавлением ~ 1,5 г сульфата натрия. ПХБ и ДДТ из гомогенизированного образца экстрагировали смесью растворителей *n*-гексан/ацетон (1 : 1 об./об., дважды) при облучении ультразвуком. Фракцию аналитов из сконцентрированного экстракта выделяли хроматографией на картриджах (масса силикагеля — 0,5 г), элюент смесь *n*-гексан/хлористый метилен (19 : 1 об./об.). Подготовленные образцы анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent GC/MS Triple Quad 7000C с капиллярной колонкой OPTIMA@-17 MS (30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм) при программировании температуры от 80 до 310 °C и скоростью нагрева 7 °C/мин. Температура инжектора — 280 °C; температура источника — 230 °C; энергия ионизации — 70 эВ; объем образца, вводимого в колонку, — 2 мкл. Пики аналитических ионов регистрировали в режимах выбранных ионов (SIM) и мониторинга множественных реакций (MRM). Идентификацию пиков аналитов и измерение их концентраций проводили с применением внутренних стандартов, меченных по углероду ^{13}C — индикаторных конгенов ПХБ (№ 28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180 по ЮПАК) и 1,1-дихлор-2,2-ди (*n*-хлорфенил) этилена (ДДЕ).

Суммарное содержание индикаторных ПХБ, ДДТ и его метаболитов оценено диапазонами от 3,3 до 17 и от 2,7 до 117 нг/г сырой массы соответственно. Регистрация аналитических пиков в режиме MRM, в отличие от SIM, дает возможность проводить измерение концентраций ПХБ и ДДТ при их содержании в образце $\geq 0,005$ нг/г сырой массы и соотношении сигнал/шум на хроматограммах ≥ 10 .

МЕТОД ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ИЗУЧЕНИИ ЛИПИДНЫХ БИОМАРКЕРОВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР ДЕЛЬТЫ р. СЕЛЕНГИ

Л. Д. Раднаева, Е. Ц. Пинтаева

*Байкальский институт природопользования СО РАН,
670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
e-mail: e-pintaeva@yandex.ru*

Изучение липидных компонентов как биохимических маркеров является важным для анализа источников (оценки происхождения) и путей трансформации органического вещества (ОВ) в водных экосистемах. Поскольку биогеохимия органического вещества в дельте р. Селенги изучена недостаточно, а исследования липидных маркеров донных отложений в дельте прежде не проводились, в данной работе впервые был определен состав липидных компонентов (жирные кислоты, альдегиды и стерины) донных отложений озер дельты р. Селенги. Определены основные липидные биомаркеры — индикаторы аллохтонного/автохтонного источника органического вещества. В работе использованы современный метод хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией, а также статистический метод анализа — метод главных компонент.

В липидной фракции донных отложений озер дельты р. Селенги обнаружено и идентифицировано 81 соединение. Среди липидных компонентов доминировали насыщенные (НЖК) и мононенасыщенные (МНЖК) жирные кислоты. Присутствует ряд гидроксикислот (ГК), альдегидов, дикарбоновых кислот (ДКК), циклокислот (ЦК), жирных спиртов и стерин.

Среди МНЖК во всех образцах донных отложений обнаружена 16:1d9 кислота — основной ЖК-маркер диатомовых водорослей [1], а также жирнокислотные маркеры копепод — 20:1d11 и 22:1d11 [3]. Полиненасыщенные жирные кислоты в исследуемых образцах представлены изомерами 16:2 и 18:2 кислот, синтезируемыми зелеными водорослями и цианобактериями [4]. Во всех пробах донных отложений обнаружены жирные спирты с четным количеством атомов углерода от C22 до C26, что свидетельствует о терригенном происхождении ОВ [5]. Среди стерин в исследуемых донных осадках в основном преобладает β -ситостерол, который является одним из наиболее распространенных среди растительных стерин.

Для оценки вклада автохтонного/аллохтонного ОВ было применено соотношение суммы короткоцепных НЖК к сумме длинноцепных НЖК [1]. Для оценки уровня деградации ЖК служит индекс четности углерода CPI_H — соотношение жирных кислот с четным и нечетным количеством атомов углерода [5].

Статистическая обработка данных методом главных компонент показала кластеризацию данных образцов и липидных биомаркеров в зависимости от источников происхождения органического вещества.

Библиографический список

1. Meyers P. A. // *Organic Geochemistry*. 1997. Vol. 27. P. 213–250.
2. *Lipids in aquatic ecosystems*. New York, 2009. P. 115–146.
3. Махутова О. Н., Пряничникова Е. Г., Лебедева И. М. // *Сибирский экологический журнал*. 2012. № 4. С. 619–631.
4. Volkman J. K. *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Berlin, 2006. S. 27–70.
5. Holtvoeth J., Vogel H., Wagner B., Wolff G. A. // *Biogeosciences*. 2010. Vol. 7. P. 3473–3489.

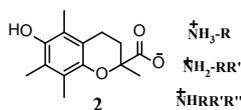
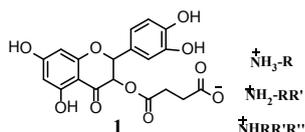
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МОНОСУКЦИНАТА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ТРОЛОКСА

*Н. В. Мамонтова, Ю. В. Юшкова, Е. В. Амосов, В. Г. Васильев,
Е. И. Черняк, С. В. Морозов, И. А. Григорьев*

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9,
e-mail: kosheleva@nioch.nsc.ru*

При изучении строения аммониевых солей методом масс-спектрометрии, как правило, наблюдаются соответствующие ионы исходных молекул, из которых образованы соли. Известны лишь единичные примеры регистрации псевдомолекулярных ионов типа $[(A-B^+)-H]^-$ в условиях масс-спектрометрического анализа ионных конъюгатов аминпроизводных ретиноидов с двухосновными органическими кислотами. Поэтому подбор условий для регистрации методом масс-спектрометрического анализа псевдомолекулярных ионов органических ионных конъюгатов, в группу которых входит большинство фармацевтических солей, является актуальной задачей.

Нами на примере аммониевых солей моносукцината дигидрокверцетина (**1**) и тролокса (**2**) с широким набором биологически активных аминов различного строения, таких как аммиак, алкиламины, этаноламины, аминсодержащие гетероциклические соединения, включая нитроксильные радикалы и алкалоиды, проявляющие широкий спектр фармакологической активности, показана возможность регистрации псевдомолекулярных ионов типа $[(A-B^+)+H]^+$ методом масс-спектрометрии (A^- — анион МСДКВ или тролокс, B^+ — протонированный амин).



Анализ полученных аммониевых солей выполнен на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с гибридным квадруполь-времяпролетным масс-спектрометром micrOTOF-Q (фирма Bruker) в режиме прямого ввода пробы. Масс-детектирование осуществляли в режиме электростатического распыления при атмосферном давлении (ESI-MS) в потоке газа-осушителя азота, сканирование положительных и отрицательных ионов проводили при 2500–4500 V и 140–190 °C в диапазоне $m/z = 100-3000$ а. е. м.

Для аммониевых солей моносукцината дигидрокверцетина в условиях положительной ионизации удалось зарегистрировать масс-спектры с интенсивными сигналами псевдомолекулярных ионов типа $[(A-B^+)+H]^+$, используя в качестве растворителя метанол, тогда как для большинства аммониевых солей тролокса интенсивные сигналы псевдомолекулярных ионов типа $[(A-B^+)+H]^+$ удалось зарегистрировать, используя менее полярные апротонные растворители ТГФ и диоксан. Для аммониевых солей в условиях положительной ионизации кроме ионов типа $[(A-B^+)+H]^+$ наблюдаются ионы $[A+H]^+$, $[A+Na]^+$ или $[A+K]^+$.

Таким образом, впервые на примере аммониевых солей моносукцината дигидрокверцетина и тролокса с широким набором аминов удалось зарегистрировать методом ESI-MS псевдомолекулярные ионы типа $[(A-B^+)+H]^+$.

ПРИМЕНЕНИЕ ИСП-МС ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И. В. Николаева, С. В. Палесский, Д. В. Семенова, А. В. Карпов, А. А. Кравченко,

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3,
e-mail: inikol@igm.nsc.ru*

Одним из основных преимуществ анализа методом ИСП-МС является возможность одновременного определения практически всех химических элементов (изотопов) в рамках одного измерения с использованием для анализа навески порядка нескольких миллиграммов или раствора объемом менее миллилитра. Это позволяет получить максимум информации об элементном и изотопном составе объектов, когда в распоряжении исследователей находится минимальное количество анализируемого вещества, что особенно важно при анализе таких объектов, как лекарства, микроорганизмы, археологические находки или грунт с других планет. Также ИСП-МС является одним из наиболее эффективных методов для экологического мониторинга благодаря высокой чувствительности, производительности и возможности проведения изотопного анализа, наряду с элементным.

Объектами анализа могут быть как природные воды разной степени засоленности, так и твердые образцы, поэтому выбор подходящего способа химической подготовки зависит от природы образца и набора определяемых элементов.

В докладе приведены примеры практического применения ИСП-МС для анализа наиболее интересных объектов на стыке междисциплинарных исследований.

Методом ИСП-МС проведен элементный анализ образцов «каменного масла» — уникального по химическому составу природного минерального продукта, используемого для лечения и профилактики многих заболеваний, для подтверждения минерального состава и отсутствия токсикантов в образцах из разных регионов страны.

Для аттестации новых стандартных образцов разного состава эффективно применение метода ИСП-МС с определением широкого набора элементов из одной навески после переведения в раствор. В процессе участия в межлабораторной аттестации получены новые данные об элементном составе кандидатов в стандартные образцы: золы уноса углей КАТЭКа (ЗУК-2), концентрата магнитных микросфер (КММ-1), хвои сосны сибирской (ХСС-1).

Исследованы образцы неземного происхождения с целью определения их элементного состава. В результате анализа оценено содержание 50 элементов, как основных, так и примесных, и проведено сравнение с образцами состава естественных горных пород.

Выполнен геохимический анализ аутигенных карбонатов «черноморских курильщиков», образованных в местах разгрузки метана и образующих постройки («сипы») в глубоководной части Черного моря. На основе анализа установлены закономерности распределения редкоземельных элементов при образовании карбонатов в разных частях постройки и в различные периоды времени.

Для оценки степени загрязнения бессточных озер Северного Казахстана ураном и тяжелыми металлами за счет выщелачивания месторождений одноименной урановорудной провинции проведен ИСП-МС анализ вод и донных осадков высокоминерализованных озер Ишимской степи.

Применение ИСП-МС существенно расширяет возможности анализа различных объектов с получением новых данных, недоступных ранее.

АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ-28 МЕТОДОМ ИСП-МС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

П. А. Отопкова

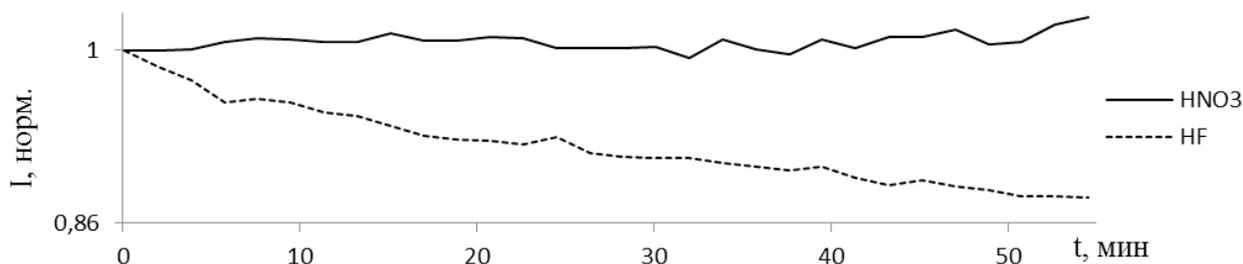
*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
e-mail: otopkova@ihps.nnov.ru*

Кремний является одним из самых распространенных химических элементов, широко используемых в полупроводниковой технике. Высокообогащенный, химически чистый монокристалл ^{28}Si рассматривается как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро. Для центрифужного разделения изотопов кремния в качестве рабочего газа используется SiF_4 . Из-за широкого распространения кремния в природе необходимо контролировать его изотопный состав на всех стадиях технологической цепочки конверсии тетрафторида кремния в монокристаллический ^{28}Si .

ИСП-МС — универсальный метод, который позволяет контролировать изотопный состав кремния в растворах. Для обогащенного кристаллического ^{28}Si разработана методика прецизионного изотопного анализа на многоколлекторном ИСП-МС [1]. Изотопный анализ высокообогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ на серийных газовых масс-спектрометрах требует

модернизации приборов с заменой всех деталей, содержащих кремний.

Цель работы — оптимизация методики изотопного анализа кремния-28 в виде $^{28}\text{SiF}_4$ методом ИСП-МС высокого разрешения, позволяющей исключить изотопное разбавление на стадии подготовки проб к анализу, а также установить все источники неопределенности и оценить их вклад в суммарную неопределенность измерения изотопного состава. Проведены исследования по переводу проб в раствор, влиянию кислот (рис.) и матричного элемента на аналитический сигнал. Установлено, что в присутствии азотной кислоты интенсивность сигнала во времени заметно не меняется. Добавление фтороводородной кислоты, так же как и повышение содержания матричного элемента, приводит к снижению интенсивности сигнала во времени, что объясняется образованием диэлектрического слоя фторида никеля на конусах и объемного заряда в интерфейсе масс-спектрометра.



Влияние кислот на аналитический сигнал ^{115}In

Библиографический список

1. Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B., Valkiers S. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: III. Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si . // Int. J. Mass Spectrom. 2011. V. 305, № 1. P. 58–68.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ИНДИКАТОРОВ В КЕРНАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Г. В. Пашкова¹, Т. Ю. Черкашина¹, Т. С. Айсуева², Ю. Н. Маркова², М. М. Карпунин³

¹Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128,

²Институт геохимии им. А. П. Виноградова, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А,

³Московский государственный университет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/12,

e-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Макро- и микроэлементный состав донных отложений озер, количественные отношения ряда элементов тесно связаны с изменениями параметров окружающей среды, поэтому изучение элементного состава донных отложений широко используется для реконструкций природной среды и климата. В работе обобщен накопленный опыт и рассмотрены методические подходы при определении различных элементов-индикаторов (породообразующих оксидов и примесных элементов) с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Рассмотрены следующие варианты РФА донных отложений: традиционный РФА с волновой дисперсией (РФА ВД), РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО), РФА с применением синхротронного излучения (РФА СИ). Для проведения РФА ВД использовали спектрометр S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), оснащенный маской диаметром 8 мм. Пробы донных отложений массой 300 мг прессовали под давлением 10 т на подложке из борной кислоты [1]. РФА ПВО выполняли на спектрометре S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия). Из порошка пробы массой

20 мг готовили суспензию на основе раствора поверхностно-активного вещества Triton X-100 [2]; для расчета содержания элементов использовали способ внутреннего стандарта, добавляя в пробу раствор Ge. Измерения РФА СИ были выполнены на станции Института ядерной физики СО РАН при использовании монохроматизированного возбуждающего излучения с энергией квантов 22 кэВ. Подготовка проб заключалась в пресовании 30 мг образца в таблетку диаметром 5 мм на ручном прессе усилием 200 кг/см² [3].

Для контроля правильности и оценки метрологических характеристик использовали стандартные образцы осадочных пород (БИЛ-1,2; СГХ-1,3,5; СГХМ-1,2,3,4).

В докладе рассмотрены преимущества и ограничения каждого из методов при определении элементов-индикаторов в широких диапазонах концентраций. Приведены примеры использования распределений концентраций ряда элементов и их отношений по глубине кернов донных отложений озер Байкал, Хара-Нур и Баунт при реконструкциях изменений окружающей среды.

Работы выполнены с использованием оборудования ЦКП ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология» (Иркутск), ЦКП СЦСТИ (Новосибирск), факультета почвоведения МГУ (Москва); при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-05-01644).

Библиографический список

1. Пашкова Г. В., Иванов Е. В., Айсуева Т. С., Щетников А. А., Маркова Ю. Н., Финкельштейн А. Л. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 340–346.
2. Cherkashina T. Yu., Panteeva S. V., Pashkova G. V. // Spectrochim. Acta. 2014. V. 99 B. P. 59–66.
3. Применение стандартных образцов донных отложений для оценки качества результатов методики рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения / Ю. Н. Маркова [и др.] // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 52–58.

АППАРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ Si (Li) ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДЕТЕКТОРА В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ АНАЛИЗЕ

Е. Г. Образовский, Н. И. Сен, Я. С. Терентьева

Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
ООО «Центр технологий Лантан»,
633010, Новосибирская обл., Бердск, ул. Химзаводская, 11/38,
e-mail: e_obrazovskii@ngs.ru; n.sen@ctlanthan.com; terentyeva.ya.s.ya@gmail.com

Рентгенофлуоресцентный метод находит широкое применение при экспрессном анализе многокомпонентных и трудно вскрываемых объектов. В энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном методе анализа содержание элементов определяется по величине пиков характеристического рентгеновского излучения в аппаратурном спектре полупроводникового Si (Li)-детектора. При этом возникают специфические аппаратурные эффекты появления дополнительных пиков (пиков вылета), связанных с вылетом из чувствительной области детектора характеристического рентгеновского излучения материала детектора. Пики вылета налагаются на аналитические линии определяемых элементов, что может внести заметный вклад в погрешность анализа.

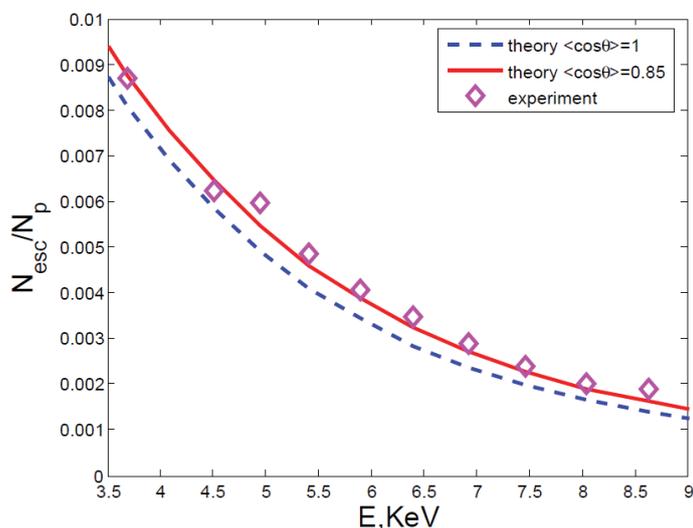
В настоящей работе рассмотрено сравнение экспериментальных и теоретических значений величин пиков вылета для Si (Li) полупроводникового детектора с учетом кон-

кретной геометрии взаимного расположения анализируемого образца и детектора. В случае конечного расстояния от источника излучения до детектора относительная величина пика вылета характеристического излучения из детектора с высокой точностью аппроксимируется выражением

$$N_{esc}/N_p = A (1 - \langle \cos(\Phi) \rangle > \log(1 + M / \langle \cos(\Phi) \rangle) / M),$$

где M — отношение коэффициентов поглощения материалом детектора рентгеновского излучения материала детектора и регистрируемого излучения; а $\langle \cos(\Phi) \rangle$ — среднее значение косинуса угла падения регистрируемого излучения на поверхность детектора.

В качестве примера на рисунке приведено сопоставление теоретических и экспериментальных значений пиков вылета для Si (Li) полупроводникового детектора, полученных на спектрометре QUANTX (Thermo Electron Corporation).



МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ U/Pb ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНОВ МЕТОДОМ ЛА-ИСП-МС

Д. В. Семенова, С. В. Палесский, И. В. Николаева, А. В. Карпов

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3,
e-mail: sediva@igm.nsc.ru*

U-Pb датирование урансодержащих минералов, в частности цирконов, является одним из наиболее востребованных методов в геохронологии. Возраст циркона может быть установлен различными методами: 1) по классической методике с изотопным разбавлением и измерением на термоионизационном масс-спектрометре (ID TIMS) после кислотного разложения минералов; 2) с применением локальных неразрушающих методов при помощи ионного микрозонда с масс-спектрометром вторичных ионов (типа SIMS SHRIMP) или лазерной абляции с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с масс-спектрометрическим окончанием (ЛА-ИСП-МС). Несмотря на то, что ЛА-ИСП-МС уступает в точности вышеперечисленным методам и по пространственному разрешению — SIMS, в последнее время этот метод получил широкое распространение в силу наибольшей доступности, относительной дешевизны, простоты пробоподготовки и высокой производительности.

В настоящей работе методика U-Pb датирования цирконов была реализована на базе системы лазерной абляции UP213 (New Wave Research), использующей твердотельный Nd:YAG лазер с длиной волны 213 нм, и магнитно-секторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Element XR (Thermo Scientific). Обработку данных, полученных в ходе измерений, проводили с помощью программы Glitter. Расчет средневзвешенного возраста (количество точек не менее 40) выполняли по изотопным отношениям $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

Для апробации методики использовали международные эталонные образцы цирконов, а также природные образцы, характеризующиеся широким возрастным диапа-

зоном (от 200 до 3400 млн лет) и различным содержанием U и Pb (от 1 до более 300 г/т). Учет влияния фона по Pb был выполнен путем введения в расчет изотопных отношений поправки на нерадиоогенный — ^{204}Pb . Газообразные Ar и He, используемые в данной методике в качестве газов-носителей, характеризуются повышенными содержаниями ртути. Поэтому для расчета истинного содержания ^{204}Pb учитывалось наложение ^{204}Hg , рассчитанное по ^{202}Hg . С целью уменьшения эффекта элементного и изотопного фракционирования были подобраны оптимальные параметры режима лазерного испарения (плотность потока, энергия импульса, частота импульсов) с учетом различного диаметра лазерного пучка (от 20 до 50 мкм). При оптимальных параметрах ЛА погрешность единичных измерений изотопных отношений составляет не более 1 % для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и не более 4 % для $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Необходимо отметить, что уровень содержания U должен быть не менее 10 г/т и Pb — не менее 1 г/т для достижения указанной погрешности измерений. В результате проведенных исследований определены возраст эталонных образцов цирконов, согласующиеся с литературными данными (приведены в скобках): Temora — 417 ± 1 млн лет (417 млн лет); Plesovice — 337 ± 1 млн лет (337,3 млн лет); GJ-1-609 ± 2 млн лет (609 млн лет). Правильность ЛА-ИСП-МС методики доказана также сравнением результатов, полученных на геологических образцах, с данными независимых методов: 1) палеозойские цирконы, метод ЛА-ИСП-МС (г. Улан-Уде): $303,6 \pm 1,6$ млн лет ($304,6 \pm 2,8$ млн лет); $312,8 \pm 1,6$ млн лет ($312,0 \pm 2,3$ млн лет); $288,1 \pm 1,3$ млн лет ($290,4 \pm 1,3$ млн лет); 2) архейские цирконы, метод SHRIMP II (г. Санкт-Петербург): 3379 ± 11 млн лет (3388 ± 11 млн лет).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (НОИН-УЛА, МОНГОЛИЯ): МЕТОД РФА-СИ И КОНФОКАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

В. В. Зверева¹, В. А. Трунова¹, Д. С. Сороколетов², Н. В. Полосьмак³

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: valizant@mail.ru

²Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 11,

³Институт археологии и этнографии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 17

В ходе более ранних исследований археологических находок из захоронений знати кочевой народности хунну (I в. до н.э. — I в. н.э., Северная Монголия) [1] обнаружено аномально высокое содержание Cu (до 2 % масс.) в волосах. Комплексное исследование находок методами рентгенофлуоресцентного анализа с синхротронным излучением (РФА-СИ), рентгеновской микротомографии, рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES и EXAFS), электронной микроскопии позволило сделать вывод о внешнем источнике поступления Cu в волос и исключить вероятность прижизненного отравления. Материал — волос — исследуемого захоронения является беспрецедентно репрезентативным — обнаружено 40 прядей и кос. Практически во всех образцах волос из погребения были обнаружены крайне высокие концентрации Hg (до 1200 мкг/г). Высокое содержание Hg может объясняться как влиянием среды захоронения, так и при-

жизненным накоплением в волосах. Определение степени загрязнения и установление «прижизненного» состава объектов является актуальной задачей. Полученную информацию в дальнейшем связывают с особенностями культуры, технологиями и бытом изучаемой народности. Поскольку археологический материал уникален, для его исследования предпочтительно использовать неdestructивные методы анализа, такие как РФА-СИ и рентгеновский микроанализ (КРМ).

Разработанные методики РФА-СИ анализа для определения содержания Hg в археологических находках органического происхождения (волосы), а также полученные методом КРМ картины пространственного распределения ртути в поперечном сечении отдельно взятого волоса и по его длине позволят сделать обоснованные предположения об источнике поступления ртути в волосы из древнего захоронения.

Библиографический список

1. Trunova V., Zvereva V., Polosmak N., Kochubey D., Kriventsov V., Kuper K. Investigation of Organic Materials From the “Royal” Burials of Xiongnu (Noin-Ula, Mongolia) by Srxrf and XAFS Methods // *Archaeometry*. 2015. V. 57, № 6. P. 1060–1077. DOI: 10.1111/arc.12109.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ВХОЖДЕНИЯ СЕРЫ В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ

В. М. Чубаров

*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
e-mail: master-17@rambler.ru*

При анализе руд большое значение имеют данные о формах вхождения серы. Основным способом рутинного определения сульфатной серы в рудах является сравнительно трудоемкая методика гравиметрического анализа, основанная на растворении образца в смеси кислот, осаждении сульфатной серы в виде $BaSO_4$ и определении массы полученного осадка. В рамках метода рентгенофлуоресцентного анализа нами разработан ряд методик, позволяющих определять форму вхождения некоторых переходных элементов в рудах по соотношению интенсивностей эмиссионных линий рентгеновского спектра [1; 2]. Данная работа посвящена исследованию возможности количественного определения форм вхождения серы методом рентгенофлуоресцентного анализа на примере сульфидных руд месторождений Березняковское (Южный Урал) и Роговик (Магаданская область).

Для исследования спектров серы на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Germany) использовали кристалл-монокроматор PET ($2d = 8,7522$) с коллиматором $0,23^\circ$. Рентгеновская трубка работала при напряжении 30 кВ и силе тока 70 мА. Излучение регистрировалось проточно-пропорциональным детектором, заполненным смесью аргона и метана. Образцы для анализа готовили прессованием порошков на подложке из борной кислоты. В спектре серы влияние химической связи проявляется как на положении пиков основных эмиссионных линий ($SK\alpha_{1,2}$ и $SK\beta_{1,3}$), так и на интенсивность не-

которых спутников, обусловленных переходами с молекулярных орбиталей, в которые помимо 3р-электронов серы вносят существенный вклад 2s- и 2р-электроны элемента, химически связанного с серой. В спектрах сульфидов спутник $SK\beta'$ практически отсутствует, при увеличении степени окисления серы от S^{-2} до S^{+6} его интенсивность закономерно увеличивается, достигая в спектрах сульфатов 40 % от интенсивности линии $SK\beta_{1,3}$.

Методикой гравиметрического анализа определены содержания общей и сульфатной серы и рассчитано содержание сульфидной серы в 15 образцах сульфидных руд месторождений Березняковское и Роговик. При выбранных условиях были измерены интенсивности аналитических линий серы в восьми калибровочных образцах, и построено уравнение линейной регрессии, аппроксимирующее зависимость отношения интенсивности спутника $SK\beta'$ к интенсивности линии $SK\beta_{1,3}$ от отношения содержаний сульфидной и общей серы. По полученному уравнению проанализированы семь образцов сульфидных руд. Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания сульфидной серы близки к данным гравиметрического анализа, величина относительного отклонения между результатами не превышала 9 % отн. Для содержания сульфидной серы менее 2 % масс. возможно рентгенофлуоресцентное определение, соответствующее IV категории точности количественного анализа, для содержания более 2 % масс. — соответствующее III категории точности.

Библиографический список

1. Chubarov V. M., Suvorova D. S., Mukhetdinova A. V., Finkelshtein A. L. // X-Ray Spectrometry. 2015. V. 44. P. 436–441.
2. Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л., Амиржанов А. А. // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 3. С. 141–146.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ И НЕКОТОРЫХ СПЛАВАХ

К. С. Колбанцев, А. А. Тишкин, Е. А. Лейтес

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: kirtoron@mail.ru; leites-elena@yandex.ru*

Рентгеновские технологии с течением времени претерпели значительные изменения, и сегодня, наряду с рентгенологическим исследованием различных органов и систем человеческого организма, мы имеем возможность проводить всесторонние качественные и количественные исследования исторически значимых и других объектов. В данной работе исследованы археологические образцы с неизвестным содержанием элементного состава и некоторые сплавы.

Одним из главных преимуществ рентгенофлуоресцентного метода (РФА) является отсутствие деструкции образца. Неразрушающий анализ особенно ценен в тех областях, где недопустимо даже минимальное разрушение образца. Высокая достоверность метода связана с высокой точностью измерений при малых концентрациях примесей, следовательно, с однозначным определением наличия или отсутствия интересующих датировочных элементов. Метод основан на возбуждении в образце характеристического излучения элементов Периодической системы с помощью внешнего источника излучения — рентгеновской трубки и регистрации этого характеристического излучения в виде линейчатого спектра с помощью твердотельного рентгеновского детектора (энергодисперсионный подход). Положение пиков *K*, *L*, *M*-серий характеристического излучения на шкале энергий отвечает за идентификацию химических элементов в образце, а площади под пиками содержат информацию о концентрациях этих элементов.

При определении элементного состава покрытия древних зеркал установлено, что покрытие образца состоит из амальгамы золота. Количественная характеристика, собранная в результате данных исследований, используется для определения их подлинности, а также позволяет изучить некоторые технологические аспекты их производства. Подробное изучение химического состава имеет порой решающее значение при проведении работ по сохранению и реставрации предметов искусства. Образцы с высоким содержанием вольфрама подвергались облучению с помощью рентгеновской трубки, возбуждаемое этим излучением характеристическое флуоресцентное излучение образца попадало на кристалл-анализатор, который фокусировал его в приемную щель детектора. Интенсивность регистрируемого излучения, выраженная в импульсах за установленное время, пропорциональна концентрации вольфрама в образце.

Определение вольфрама проводили по максимальной выраженной аналитической линии $L\alpha$, количество параллельных измерений — 5.

Содержание элементов, в том числе вольфрама, составляет:

в одном образце:

W ($86,0 \pm 1,4$)%, Ni ($11,0 \pm 1,2$)%,
Cr ($2,7 \pm 0,4$)%, Fe ($0,3 \pm 0,1$)%;

в другом образце:

W ($79,9 \pm 1,2$)%, Ni ($15,1 \pm 0,2$)%,
Cr ($1,1 \pm 0,1$)%, Fe ($0,2 \pm 0,0$)%, Ti ($3,7 \pm 0,2$)%.

МИКРОВОЛНОВОЕ АВТОКЛАВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. В. Шаверина¹, А. Р. Цыганкова^{1,2}, Н. С. Медведев¹, А. И. Сапрыкин^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: anastasia.shaverina@yandex.ru

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Свойства высокочистых веществ и изготовленных на их основе функциональных материалов (ФМ) напрямую определяются примесным составом. Поскольку влияние примесей на целевые свойства ФМ до конца не изучено, для разработки способов глубокой очистки высокочистых веществ и синтеза новых ФМ на их основе необходимо разрабатывать многоэлементные высокочувствительные методики количественного химического анализа. Для достижения низких пределов обнаружения при анализе высокочистых веществ используют предварительное концентрирование примесей. Один из наиболее эффективных способов концентрирования — отделение основного компонента

в виде его летучего соединения после растворения пробы. Объемы реактивов для растворения в 5–20 раз превышают навеску образца, поэтому неизбежны загрязнения примесями, содержащимися в реактивах. Это ограничивает пределы обнаружения, особенно для технологически важных распространенных примесей.

Существенно снизить уровень контрольного опыта по распространенным примесям возможно, используя парофазное вскрытие проб, т. е. без контакта образца с раствором реагентов. Как правило, подобная пробоподготовка требует специальной аппаратуры и занимает в большинстве опубликованных методик от 8 до 40 ч [1].

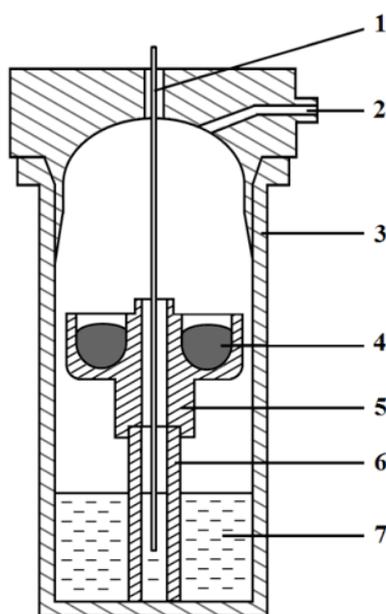


Схема автоклава с вкладышем для парофазного вскрытия и концентрирования проб:

- 1 — датчик температуры; 2 — крышка автоклава с выходом для датчика давления;
- 3 — автоклав XR-1500Plus; 4 — углубление с пробой (контрольным опытом);
- 5 — фторопластовый вкладыш; 6 — подставка для вкладыша; 7 — смесь реагентов

Для реализации способа парофазного концентрирования использовали микроволновую печь MARS 5 и автоклавы XP-1500 Plus. Предложена конструкция вкладыша для автоклава (рис.), которая позволяет проводить пробоподготовку трех параллельных навесок с постановкой контрольного опыта и использовать стандартные датчики температуры и давления, что обеспечивает возможность задавать и контролировать процесс концентрирования.

С использованием разложения и концентрирования в микроволновом автоклаве

специальной конструкции разработана методика анализа высокочистого кремния [2], позволяющая определять 30 элементов-примесей с пределами обнаружения на уровне 10^{-8} – 10^{-6} % масс. Снижены пределы обнаружения в 2–10 раз по распространенным примесям.

Подобраны условия отгонки основы проб и концентрирования микропримесей триоксида молибдена и диоксида германия. Набор определяемых примесей зависит от химической формы элементов и поведения и преобразования в процессе концентрирования.

*Работа выполнена в рамках проекта Комплексной программы СО РАН
«Интеграция и развитие» № II.2п.*

Библиографический список

1. Карпов Ю. А., Орлова В. А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 4–11.
2. Шаверина А. В., Цыганкова А. Р., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. ИСП-АЭС анализ высокочистого кремния // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 4. С. 9–13.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОХРОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Л. Г. Лавренова

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: ludm@niic.nsc.ru*

Термохромы — соединения, обратимо изменяющие цвет при нагревании и охлаждении, — находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Такие вещества используют в качестве термохромных индикаторов и термохромных меток, которые служат для защиты предметов культуры, ценных бумаг и т. д. Термоиндикаторы являются основой метода измерения температуры специальных термочувствительных покрытий. Изменение цвета вещества под воздействием внешних условий может быть обусловлено различными факторами. В ряде координационных соединений 3d-металлов, в частности комплексов железа (II) с азотсодержащими лигандами, термохромизм связан со спин-кроссовером — изменением спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий.

Спин-кроссовер могут претерпевать комплексы железа (II) с азотистыми гетероциклами, имеющие октаэдрическое или псевдооктаэдрическое строение координационного полиэдра.

Спин-кроссовер $1A_1 \leftrightarrow 5T_2$ в данных комплексах железа (II) с лигандами, имеющими определенную силу поля, во многих случаях сопровождается термохромизмом.

Нами проводится работа по синтезу и исследованию двух групп термохромных со-

единений железа (II): комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолами и комплексов с *трис* (пиразол-1-ил) метанами [1]. В обоих случаях нами синтезированы и исследованы представительные ряды соединений с лигандами этих двух классов и различными внешнесферными анионами. Исследование полученных комплексов показало, что они обладают спин-кроссовером $1A_1 \leftrightarrow 5T_2$ и термохромизмом: изменение цвета розовый (пурпурный) \leftrightarrow белый. Показано, что характеристики спин-кроссовера существенно зависят от состава соединений: природы лиганда, аниона, а также присутствия и числа молекул кристаллизационной воды.

В докладе представлен материал по идентификации и характеристике соединений с использованием ряда современных физико-химических методов. Для исследования комплексов были привлечены данные элементного анализа, электронной, ИК-, мессбауэровской, атомно-абсорбционной и EXAFS-спектроскопии, кулонометрии, стехиографического метода дифференцирующего растворения, РФА, РСА, статической магнитной восприимчивости, ДСК и вакуумной адиабатической калориметрии. Это позволило сделать корректные выводы о составе, строении и свойствах синтезированных соединений.

*Исследования выполнялись в рамках гранта РФФИ № 14-03-90006 Бел_а.
Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.*

Библиографический список

1. Lavrenova L. G., Shakirova O. G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 670.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ CU–ZR–AL

А. В. Майорова, Н. В. Печищева, О. В. Евдокимова, К. Ю. Шуняев

*Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101*

Исследование объемноаморфных металлических сплавов является одним из наиболее бурно развивающихся направлений современного материаловедения. Среди множества таких сплавов особое место занимают системы на основе Cu–Zr. Указанная система обладает уникальной стеклообразующей способностью: это одна из немногих бинарных металлических систем, для которой удастся получить объемноаморфные образцы, которые к тому же обладают отличными механическими свойствами, коррозионной стойкостью и высокой термической стабильностью. Небольшие добавки других металлов, в частности алюминия, приводят к еще большему увеличению стеклообразующей способности и возможности получения объемноаморфных сплавов с критической толщиной, достаточной для промышленного использования.

Объемная аморфизация происходит в узких концентрационных интервалах (менее 1 % ат.), и это накладывает жесткие требования на погрешность методик анализа, используемых для контроля их химического состава. На сегодняшний день в России нет стандартизованных методик химического анализа систем Cu–Zr–Al. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) перспективен для использования в химическом анализе сплавов

подобного состава благодаря своей экспрессности, высокой температуре спектрального источника, хорошей чувствительности, возможности определять несколько компонентов из одного раствора одновременно.

В данной работе впервые разработана экспрессная процедура, позволяющая методом атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой из одной навески определять с требуемой точностью основные компоненты сплавов Cu–Zr–Al в узком интервале массовых содержаний, соответствующих области объемной аморфизации. В ходе разработки методики оптимизированы операционные условия спектрометра, выбраны аналитические спектральные линии (Cu II 224.700 нм, Zr II 354.262 нм, Al I 308.215 нм), метод градуировки и способ пробоподготовки — растворение в смеси HNO₃ и HF с добавлением HCl.

С использованием разработанной процедуры проанализировано четыре образца сплавов, синтезированных путем индукционной плавки в атмосфере очищенного гелия из металлов чистотой не менее 99,8 % масс. Содержание кислорода в образцах определено методом восстановительного плавления. Результаты анализа удовлетворительно сходятся с зашихтованными содержаниями компонентов, сумма массовых содержаний отличается от 100 % не более чем на 0,5 % масс.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ
(грант № 14–13–00676).*

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ

Д. А. Белкин, Е. А. Лейтес

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: leites-elena@yandex.ru*

Цель работы — определение макро- и микроэлементов в образцах растений рентгенофлуоресцентным методом анализа. Особенностью рентгенофлуоресцентного метода является возможность одновременного анализа качественного и количественного содержания элементов в сложных многокомпонентных смесях с небольшой погрешностью при достаточно малых образцах пробы — в пределах нескольких граммов. Используемый метод основан на возбуждении в образце характеристического излучения элементов Периодической системы с помощью рентгеновской трубки и регистрации этого излучения в виде линейчатого спектра с помощью твердотельного рентгеновского детектора. Идентификация химических элементов в образце — по положению пиков на шкале энергий, площади под пиками пропорциональны концентрациям этих элементов. Все параметры для определения выбирались с учетом наибольшей интенсивности аналитических сигналов.

В качестве объектов для исследования из растений выбраны те, которые не так часто используются в пищу: чабрец, кумин, розмарин, майоран, куркума, базилик, орегано и другие. Из литературы известно об их антиокислительной способности, а также положительном влиянии на здоровье человека, поскольку они являются концентратами биологически активных веществ. Так, применение розмарина обусловлено его способностью усиливать сокращение сердца, бороться с нервным напряжением и стрессом, в том числе в климактерический период. Чабрец полезен как предупреждающий онкологию, сердечно-сосудистые проблемы, анемию, ате-

росклероз, псориаз, герпес, сахарный диабет, а также при лечении простатита и стабилизации репродуктивной функции мужчин.

Пробоподготовку проводили растиранием в ступке сухих растений и прессованием их в форму. Сухие растения приобретали в свободной продаже как специи разных производителей. Представляло интерес сравнить в них содержание макро- и микроэлементов. При сравнении трех образцов розмарина российского («Трапеза» Россия, Новосибирск), польского («KAMIS») и израильского производства установлено, что Fe, Cr, Ni, Mn больше всего присутствует в специях российского производителя. Са в образце израильского производителя больше, чем в других, а К — больше в польском. Что касается таких элементов, как Cu, Zn, Cl, то их содержание мало, за исключением производителя «KAMIS», где меди в 2–4 раза больше, а хлора — в 3–6 раз, чем у других производителей. Из четырех образцов куркумы два — российских производителей («Любава», Барнаул, и «Приправы», Новосибирск), и по одному — польского («KAMIS») и израильского производства. Таких элементов, как Fe, Cr, Ni, Mn, оказалось чуть больше в образце израильского производителя, тогда как К у этого же производителя примерно в 2–3 раза меньше, чем у других производителей, например у «Любавы» (Барнаул). Это касается и меди. Содержание цинка и хлора в образцах всех производителей незначительно. Примерно то же можно сказать и о других образцах растений.

Очевидно, макро- и микроэлементный состав зависит как от почвы в месте произрастания, так и сроков сбора, условий высушивания и хранения сухих образцов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ Ti/V- И V/Ti-СИСТЕМАХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Е. А. Черняева, Л. М. Гафарова, Е. О. Зимица, Н. И. Машин

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5,
e-mail: mashin@chem.unn.ru

В настоящей работе для исследований по расширению границ применимости рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) тонкопленочных объектов нами предложен нетрадиционный подход — использование вспомогательных систем, сформированных из пленочных слоев, нанесенных на подложки из пленки полимера, для определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновской флуоресценции в двухслойных системах Ti/V и V/Ti на подложках из поликора. Вспомогательные унифицированные однослойные и однокомпонентные слои получены напылением титана (Ti/плм) и ванадия (V/плм) на подложку из пленки полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$. Определенные комбинации данных систем (плм/Ti)/(V/плм) и (плм/V)/(Ti/плм) существенно упрощают процесс определения коэффициентов поглощения и расширяют возможности значительного увеличения количества определяемых коэффициентов.

Исследования проведены с применением энергодисперсионного анализатора EDX-720 (Shimadzu, Япония).

В качестве образцов сравнения (ОС) при построении градуировочных зависимостей использовались тонкие однокомпонентные пленки титана и ванадия, нанесенные на подложки из поликора. Во вспомогательных системах тонкие слои титана и ванадия (< 350 нм) наносились на пленку из полимера толщиной 5 мкм. Пленки титана получены ионно-плазменным напылением в вакууме на установке УРМ-3.279.026, ванадия — методом электронно-лучевого испарения с применением системы фотометрического контроля толщины на серийной вакуумной установке ВУ-1А. Поверхностная плотность пленок m_s

найдена взвешиванием подложек до и после напыления пленки на весах ВЛР-20г с точностью ± 5 мкг.

В качестве аналитических линий при построении градуировочных зависимостей для пленок титана использована K_α -линия, а для ванадия — K_β -линия ($E_{K_\beta}^V = 5.428$ кэВ), так как на K_α -линию ванадия ($E_{K_\alpha}^V = 4.950$ кэВ) накладывается K_β -линия титана ($E_{K_\beta}^{Ti} = 4.932$ кэВ).

При рентгенофлуоресцентном определении поверхностной плотности вспомогательных пленочных слоев под ними размещали подложку из поликора.

Рассчитаны поправочные коэффициенты, учитывающие ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое для вспомогательных систем (табл.), которые в пределах случайной погрешности совпадают с результатами для реальных систем.

Массовые коэффициенты ослабления

Вспомогательная система		Реальная система	
(плм/V) / (Ti/плм) / плк	(плм/Ti) / (V/плм) / плк	V/Ti/плк	Ti/V/плк
425 \pm	1157 \pm	428 \pm	1148 \pm

Предлагаемый способ позволяет решить задачу значительного сокращения ОС, необходимых для расчета определяемых параметров. Кроме того, возможно их многократное использование при РФА, так как в процессе анализа слои материала, нанесенные на подложку из пленки полимера, не разрушаются.

Секция 2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИД- И НИТРАТ-ИОНОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

А. Н. Вторушина, А. Г. Кагиров, Е. В. Ларионова, С. В. Романенко, Э. С. Романенко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, ул. Ленина, 30
E-mail: evl@tpu.ru*

В настоящее время процесс контроля параметров сточных вод до и после очистных мероприятий проводят в основном вручную. Отбор проб, пробоподготовка, проведение анализа, обработка результатов требуют определенных временных ресурсов и высокой квалификации персонала. Поэтому одним из основных требований к современным системам мониторинга является возможность автоматизированного процесса слежения за параметрами водной среды.

В данной работе рассмотрена возможность автоматизации определения концентрации хлорид- и нитрат-ионов. Источниками их поступления служат как хозяйственно-бытовые сточные воды, так и производственные процессы.

Существуют различные методы, применяемые для определения концентрации хлорид- и нитрат-ионов. Однако не все они могут быть реализованы в автоматизированном режиме. По нашему мнению, наиболее перспективным методом с точки зрения автоматизации является метод ионометрии. Метод не требует многостадийной пробоподготовки, сложного лабораторного оборудования, обработки результатов, а также высококвалифицированного персонала.

В качестве электрохимической системы нами используются два стандартных ионоселективных датчика в качестве рабочего электрода и электрода сравнения. Предложена следующая конструкция электрода сравнения: ионселективный электрод опущен в раствор малорастворимого соединения анализируемого иона для создания постоянной концентрации иона в растворе сравнения. В качестве малорастворимого соединения пред-

ложено использовать нитрат висмута и оксохлорид сурьмы. Ионселективные электроды могут выходить из строя в связи с механическим загрязнением или уменьшением селективности мембраны. Для устранения механического загрязнения предложена система гидравлической промывки самой же средой, в которой осуществляется измерение исследуемых параметров.

Работоспособность предложенной системы можно оценивать по изменению угла наклона калибровочной зависимости в автоматическом режиме по убыли определенного количества хлорид-ионов.

Концентрация хлорид-ионов в реальном объекте может быть определена двумя способами: 1) по убыли хлорид-ионов; 2) по градуировочной характеристике системы, состоящей из двух ионселективных электродов. Концентрацию нитрат-ионов определяют вторым способом.

В работе изучено влияние различных факторов (перемешивание, температура, концентрация мешающих ионов) на величину потенциала. Определены аппроксимационные уравнения зависимостей величины фактора от потенциала при различных концентрациях аналита, которые могут быть использованы для снижения систематической погрешности.

Таким образом, в данной работе была предложена конструкция измерительного датчика для контроля содержания нитрат- и хлорид-ионов в проточных условиях. Данная система подходит для измерения концентраций ионов в широком диапазоне и на уровне ПДК. Предложена методика определения работоспособности и калибровки электродов.

КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНДОКАРДИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

В. В. Коковкин, Д. Б. Кальный, С. И. Доровских, Е. С. Викулова, Н. Б. Морозова

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
E-mail: basil@niic.nsc.ru*

В современных кардиостимуляторах используют эндокардиальные электроды на основе пленок благородных металлов (платина, иридий) на неблагородной подложке, малые по геометрическому размеру, но с увеличенной реальной поверхностью. Проведенные исследования (см.: Schaldach M. Fractal coated leads: advanced surface technology for genuine sensing and pacing // Progress in Biomedical Research. 2000. V. 5. Iss. 4. P. 259–272) показали эффективность применения фрактальных пористых покрытий с высокой емкостью, вследствие чего достигается высокая отдача электрического заряда и снижается вольтовый порог стимуляции миокарда. Для приготовления таких электродов в ИНХ СО РАН использован метод химического осаждения из газовой фазы на основе бета-дикетонатных производных металлов. В результате получены покрытия на основе иридия и платины с развитой поверхностью на электрических полюсах катодов и анодов эндокардиальных электродов. Выбранный метод формирования покрытий позволяет прецизионно контролировать состав и микроструктуру осаждаемых слоев.

Электрохимические и коррозионные характеристики электродов изучали с исполь-

зованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), измерения импеданса, потенциометрии. Полученные результаты интерпретированы с учетом типа прекурсора и параметров процессов нанесения покрытий. Показано, что варьирование условий осаждения позволяет получать покрытия в широком диапазоне значений емкости, импеданса и коррозионных характеристик. Найдено, что наилучшими характеристиками обладают как Pt-, так и Ir-содержащие электроды с высокой шероховатостью поверхности. Для изготовленных электродов установлена линейная корреляционная зависимость между величиной удельной емкости и количеством электричества, прошедшим через электрод в диапазоне потенциалов устойчивости воды. Изготовленные электроды по измеренным характеристикам емкости и сопротивления обладают электрическими параметрами, которые превосходят характеристики электродов, выпускаемых компаниями «Элестимкардио» и «Биотроник». Проведенные исследования показали перспективность использования покрытий на основе благородных металлов в качестве материалов электродов для кардиостимуляции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
(Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор
ПНИ RFMEFI60414X0080).*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Д. А. Вишенкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, пр. Ленина, д. 30
E-mail: vishenkova_darya@mail.ru*

Гепарин представляет собой биологически активный кислый мукополисахарид, оказывающий антикоагулянтное и антилипемическое действие на кровь. По своей структуре он гетерогенен, является смесью фракций гликозаминогликанов, состоящих из сульфатированных остатков D-глюкозамина и D-глюкуроновой кислоты, с разной длиной полимерной цепи и разной молекулярной массой, колеблющейся от 2000 до 50000 дальтон. Применяют гепарин с целью предупреждения и лечения тромбозомических заболеваний (преимущественно внутривенно для быстрого снижения свёртывания крови), при использовании аппаратов искусственного кровообращения, в лабораторной практике для предупреждения свёртывания проб крови, а также как противовоспалительное и противотромботическое средство локально в виде мазей.

Целью данной работы стала разработка вольтамперометрической методики определения гепарина в лекарственных препаратах для последующего контроля качества лекарственных средств и оптимизации гепарино-терапии.

В работе были проведены исследования по прямому электрохимическому определению

гепарина с использованием дифференциально-импульсной катодной вольтамперометрии (ДИКВ) на ртутном индикаторном электроде типа «висячая капля» (РЭВК) в диапазоне потенциалов от $-0,02$ В до $-1,20$ В со скоростью развёртки потенциала $W=125$ мВ/сек, получен сигнал электровосстановления гепарина при потенциале, равном $-0,55$ В. Однако из-за сложности конструкции и токсичности применяемого в исследовании типа индикаторного электрода использование предлагаемого подхода для создания экспресс-методики на определение гепарина в лекарственных препаратах затруднено. Нами был предложен метод косвенного вольтамперометрического определения гепарина, основанный на его комплексообразующей способности, реализующейся в результате электровалентного взаимодействия катионных групп природных и синтетических соединений с анионными группировками полисахарида. Предполагается использование ДИКВ на РЭВК в качестве референтного метода определения гепарина к разрабатываемым вольтамперометрическим методикам с применением сенсоров на основе красителей катионной природы (метиленового голубого, малахитового зелёного, фуксина основного).

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д. х. н., профессору Е. И. Коротковой, а также к. х. н. Е. В. Дорожке за помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИМ РАСПЛАВОМ

Д. Г. Антропова, С. В. Темерев, Н. В. Браксмейер

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
E-mail: antropova.dasha@list.ru*

Определение As, Sb, Sn, Bi, Se, Te и других летучих элементов в объектах окружающей среды в следовых количествах требует предварительного концентрирования. Элементы IV–VI групп отличает способность образовывать газообразные гидриды, использовать в практическом анализе для отделения газообразных гидридов ртутеподобных элементов от сложной матрицы анализируемого образца. Предлагаемый электрохимический способ определения мышьяка и селена заимствует технологию гидридного метода — использование в качестве восстановителя элементов щелочного раствора борогидрида натрия (3 % раствор NaBH_4 в 1 % растворе NaOH) в количестве 0,2 мл на 10 мл подкисленной 0,1 М раствором HCl пробы.

Цель работы — исследовать особенности совместного определения мышьяка и селена в кислых хлоридных растворах. Настоящее

исследование представляет практический интерес для аналитического контроля микроколичеств мышьяка и селена в компонентах экосистем, в том числе в варианте микроэкстракционного концентрирования на модифицированном электроде. Эффективность экстракции мышьяка и селена исследована в системе вода — гексилдиантипирилметан — сульфосалициловая кислота. Изучены физико-химические свойства легкоплавкого экстрагента с катионом гексилдиантипирилметана. Выбранное стехиометрическое соотношение реагентов — 1: 2.

Экстракционно-электрохимическая методика апробирована на экстракционной системе вода — гексилдиантипирилметан — сульфосалициловая кислота. Результаты метода «введено» — «найдено», представленные в таблице, свидетельствуют о высокой эффективности извлечения элементов.

Результаты количественного определения мышьяка и селена методом ИВА

Определяемый элемент	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл		R, %	D
		ОФ	ВФ		
As (III)	1,00	0,99	<0,01	>99	99
	3,00	2,99	<0,01	>99	299
	5,00	4,99	<0,01	>99	499
	7,00	6,99	<0,01	>99	699
	10,00	9,99	<0,01	>99	999
Среднее				99±1	519±22
Se (IV)	10,00	9,72	0,28	97	35
	30,00	29,75	0,25	99	119
	50,00	49,72	0,28	99	176
	70,00	69,74	0,26	99	268
	100,00	99,74	0,26	99	384
Среднее				99±1	196±14

Метод ИВА апробирован на модельных растворах смесей As (III) и Se (IV). Предполагается, что данная методика применима для

анализа ионных форм мышьяка, селена, сурьмы и висмута.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИКОЛУРИЛА КАК МОДИФИКАТОРЫ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА

К. В. Дёрина¹, Е. К. Тайшибекова²

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, пр. Ленина, 30*

² *Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,
100028, Караганда, ул. Университетская, 28 (Республика Казахстан)
E-mail: derinaksenia@yandex.ru*

Холестерин — стероидный спирт с формулой $C_{27}H_{45}OH$. Выполняет в организме ряд функций: структурную, защитную, синтетическую и антиоксидантную. Тем не менее известно наличие корреляции между повышенным уровнем холестерина в крови пациентов и риском развития сердечно-сосудистых заболеваний.

Широкое применение для измерения содержания холестерина в биологических жидкостях человека получили электрохимические сенсоры благодаря простоте исполнения в сочетании с высокой чувствительностью и селективностью. В данной работе в качестве модификатора электродной поверхности авторы предлагают использовать производные гликолурила 2,6-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0] октан-3,7-дион-дифосфоновая кислоту (далее — ДАГУДФК) и 2,6-ди-N, N'-4,4'(2-аминогиазолил) — 4,8-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0] октан-3,7-дион (далее — АТГУДФ). Проведено сравнительное исследование поведения данных производных гликолурила с целью разработки методики определения холестерина в различных объектах с использованием модифицированных углеродсодержащих электродов.

Экспериментальные исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab (ООО «НПП «Томьаналит», Томск, Россия). В работе использовалась трехэлектродная ячейка, состоявшая из углеродсодержащего электрода с обновляемой поверхностью в качестве рабочего и насыщенных

хлоридсеребряных электродов — в качестве вспомогательного и электрода сравнения. В качестве фонового электролита выступал фосфатный буфер с $pH = 6.86$.

Получены пики анодного окисления холестерина на модифицированных при потенциалах +1.06В для ДАГУДФК и +0,96В для АТГУДФ соответственно, калибровочные кривые с широким линейным диапазоном до 10 ммоль/дм³. Предел определения для ДАГУДФК составил 0,07 ммоль/дм³, для АТГУДФ — 5 мкмоль/дм³. Проведено электрохимическое исследование поверхностей электродов. Показано, что электродные процессы, протекающие на поверхности обоих электродов, являются одноэлектронными и квазиобратимыми (критерий Матсуды-Аябе для электрода, модифицированного ДАГУДФК, равен 1.2, для электрода, модифицированного АТГУДФ, — 5.9). Показано, что процесс на электроде, модифицированном ДАГУДФК, осложнен последующим химическим взаимодействием между холестерином и ДАГУДФК с образование сложного эфира. В свою очередь, при использовании АТГУДФ процесс осложнен предшествующим образованием электрокаталитического комплекса. Полученные результаты подтверждены при помощи СЭМ и ИК-спектроскопии поверхностей. Таким образом, полученные аналитические сигналы могут быть использованы в качестве аналитических для количественного определения холестерина в различных объектах методом вольтамперометрии.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований
(грант РФФИ № 16–33–00319 мол_а «Мой первый грант»).*

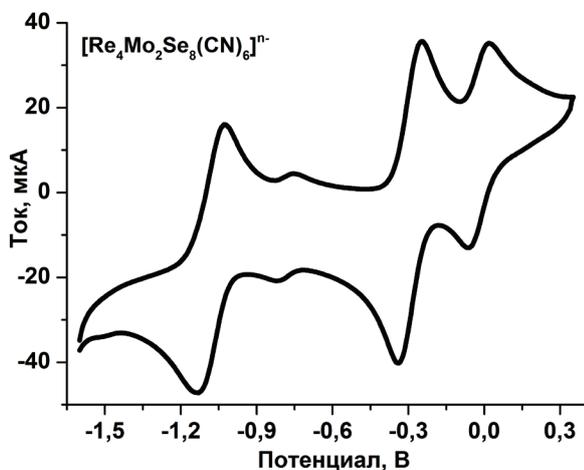
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ

И. Н. Новожилов, Ю. А. Воротников, А. А. Иванов, В. К. Муравьева, Я. М. Гайфулин

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
E-mail: inovozhilov90@gmail.com

В настоящее время октаэдрические кластерные комплексы металлов находят широкое применение в материаловедении. Большинство из них обладают рядом потенциально полезных физико-химических свойств, например люминесценцией.

В данной работе для октаэдрических кластерных комплексов вольфрама, молибдена и рения исследовались электрохимические характеристики, такие как обратимость электронных процессов и зависимость потенциала окисления и/или восстановления от изменения лигандов внутренней и внешней сфер.



Изучены новые октаэдрические кластерные комплексы молибдена вида $[Mo_6X_8L_6]^{2-}$ (где $X = Cl, Br, I$; $L = C_6H_5SO_3H$, $p-CH_3C_6H_4SO_3H$). Электрохимические экспе-

рименты показали, что замена галогенидных лигандов внешней сферы на сульфированные ароматические лиганды — бензолсульфокислоту и *p*-метилбензолсульфокислоту — повышает устойчивость соответствующих кластерных комплексов к окислению по сравнению с «предшественниками» $[Mo_6X_8X_6]^{2-}$ (где $X = Cl, Br, I$).

Были исследованы электрохимические характеристики кластерных комплексов вольфрама $(Bu_4N)_2[W_6I_8(OOC-C_{10}H_7)_6]$, $(Bu_4N)_2[W_6I_8(OOC-C_6H_5)_6]$ и $(Bu_4N)_2[W_6I_8(OOC-C_6F_5)_6]$. Для кластерных комплексов $(Bu_4N)_2[W_6I_8(OOC-C_{10}H_7)_6]$ и $(Bu_4N)_2[W_6I_8(OOC-C_6H_5)_6]$ потенциал полуволны окисления/восстановления кластерного ядра имеет значение 0,93 В, а для кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[W_6I_8(OOC-C_6F_5)_6]$ с фторированным лигандом потенциал полуволны смещен в положительную область потенциалов и принимает значение 1,17 В. Это связано с индуктивным эффектом электроотрицательного фтора.

Изучены окислительно-восстановительные свойства кластерных комплексов рения вида $[Re_6Q_8(CN)_x(OH)_{6-x}]^{n-}$ (где $Q = S, Se$, $x = 0, 2, 4, 6$) при вариации лигандов внутренней и внешней сфер.

Были исследованы электрохимические характеристики кластерных комплексов вольфрама $(Bu_4N)_2[W_6IL_6]$, где L — карбоновые кислоты.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЛЬДОНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

О. Л. Мезенцева, Г. Б. Слепченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, пр. Ленина, 43
E-mail: microlab@tpu.ru*

Включение WADA мельдония (милдронат) с 1 января 2016 г. в список допинговых препаратов резко обострило проблему высокочувствительного и экспрессного его определения в биологических объектах. Известен метод определения в плазме крови и моче методом ЖХ с масс-спектрометрическим детектированием [1]. Недостатком метода является высокая стоимость оборудования, необходимого для анализа. Электрохимические методы также применимы для определения мельдония. Согласно Фармакопее XIII издания, количественное определение в субстанции и лекарственной форме проводят титрованием 0,1 М раствором хлорной кислоты в неводной среде с потенциометрическим детектированием КТ. Недостатком метода является невозможность применения для биологических объектов из-за относительно низкой чувствительности. Разработана методика вольтамперометрического определения мельдония в плазме и сыворотке крови, основанная на предварительном анодном накоплении с последующей катодной разверткой, с использованием РПЭ [2]. Методика характеризуется хорошей чувствительностью, широким диапазоном определяемых концентраций. Минусом является применение ртути, относящейся к первому классу опасности веществ, что ограничивает использование методики. Поэтому целью данной работы являлась оценка возможности применения нетоксичных мо-

дифицированных углеродсодержащих электродов при вольтамперометрическом определении мельдония в различных объектах.

Модификация проводилась путем предварительного электрохимического нанесения золота на поверхность графитового электрода. Определение мельдония проводили с помощью комплекса аналитического вольтамперометрического «СТА» (ООО «ИТМ», Томск), оснащенного трехэлектродными системами. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали насыщенные ХСЭ, в качестве стандарта — фармакопейный препарат мельдония. Определение основано на способности мельдония образовывать соединение с золотом с последующим катодным растворением. Четкие пики восстановления мельдония получены на фоне 0,1 M LiCl при линейной развертке потенциала со скоростью 30 мВ/с в дифференциальном режиме. На основании построенного графика $I = f(C)$ можно сделать заключение о том, что предложенная нами электрохимическая система обладает достаточной чувствительностью для определения мельдония в биологических объектах, диапазон определяемых концентраций по широте не уступает системе с РПЭ. Таким образом, предложенный нами способ можно использовать для разработки экспрессной и чувствительной методики количественного определения мельдония.

Библиографический список

1. Peng Ye, Yang J., Wang Zh., Wang J., Liu Yu, Luo Zh., Wen AiDong // J. of chromatography B. 2010. № 878. P. 551–556.
2. Ивановская Е. А., Анисимова Л. С. // Журнал аналитической химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1676–1680.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ Pt И Rh МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ЗОЛОТОРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Н. А. Колпакова, Ю. А. Оськина, Е. Н. Дьяченко, А. Б. Шашков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: iuoskina@mail.ru*

В работе представлены научные исследования по созданию методик определения платины и родия в золоторудном минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии. Объектами исследований были руды нетрадиционных золото-платиноидных и золото-редкометалльных месторождений, содержащих висмут-теллур-вольфрамовую, золото-медно-молибденовую составляющую, а также углистые сланцы, которые содержат значительное количество углеродистого вещества. Возможности электрохимических методов анализа в последнее время существенно расширены благодаря появлению новых вариантов метода. Это позволило разработать методики определения платины и родия, т. е. элементов, которые после электроосаждения на поверхность графитовых электродов не способны растворяться в рабочей области потенциалов этого электрода.

Для определения платины и родия электровосстановление элементов проводят совместно с неблагородным компонентом, который специально вводят в состав анализируемого раствора. До настоящего времени совместное осаждение двух металлов интерпретировалось как модификация электродов для повышения чувствительности детектирования одного из элементов. Однако окисление сложной биметаллической системы может протекать по нескольким механизмам с образованием различных типов фазовых структур на поверхности графитового электрода. Созданию методик анализа предшествовали фундаментальные исследования, направленные на изучение электроокисления бинарных осадков, полученных на стадии предварительного электролиза. Для аналитических целей выбраны бинарные системы,

в которых неблагородный компонент бинарного осадка селективно окисляется в рабочей области потенциалов графитового электрода.

В работе проведены исследования и разработана методика определения фазового состава бинарных осадков, осажденных на поверхность ГЭ, когда на поверхности электрода на стадии предварительного электролиза формируются одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС). Показано, что потенциал пика селективного электроокисления неблагородного компонента бинарного осадка зависит от состава ИМС, образующегося на поверхности электрода на стадии предварительного электролиза. Коэффициент чувствительности определения благородного металла зависит от состава ИМС, формируемого на электроде на стадии предварительного электролиза. Если же таких ИМС несколько, то на вольтамперной кривой наблюдаются несколько пиков при разных потенциалах селективного электроокисления неблагородного компонента из бинарного электрохимического осадка. В этом случае калибровочной зависимостью будет график изменения площади под всеми пиками от содержания платины или родия в анализируемом растворе.

Разработаны схемы пробоподготовки для определения платины и родия в различных типах минерального сырья методом инверсионной вольтамперометрии. По разработанным методикам в ИНОЦ «Золото-платина» ТПУ проанализированы стандартные образцы и свыше 100 геологических, керновых и проб-протоколов на содержание МПГ с целью оценки их содержания в месторождениях Бакырчинского, Баладжальского и Васильевского рудных полей Западной Колбы (Восточный Казахстан).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАРТРАЗИНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

О. И. Липских, Е. И. Короткова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: lipskih-olga@yandex.ru*

Красители в пищевой промышленности применяются с давних времён. Они могут быть как природного, так и синтетического происхождения. *Тартразин* (Е 102) — синтетический азокраситель жёлтого цвета, широко используемый в пищевой промышленности для окрашивания кондитерских изделий, джемов, мармелада и т. д.

Однако синтетические красители небезопасны и могут вызвать развитие аллергии, пищевые расстройства и даже спровоцировать онкологические заболевания (см.: Medeiros R. A., Lourencao B. C., Rocha-Filho R. C., et. al. // *Talanta*. 2012. V. 97. P. 291–297). Поэтому в последнее время уделяется особое внимание контролю качества пищевых продуктов.

Целью данной работы является разработка методики вольтамперометрического определения тартразина в пищевых продуктах с использованием стеклоуглеродного электрода (СУЭ).

Экспериментальные исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит», Томск). Трехэлектродная ячейка представляла собой СУЭ в качестве индикаторного и хлоридсеребряные электроды — в качестве вспомогательного и электрода сравнения. В качестве фоновых электролитов использовали универсальную буферную смесь Бриттона — Робинсона. Для контроля pH применяли лабораторный pH-метр-150 М (Россия).

Методика эксперимента для оценки содержания тартразина в анализируемом образце заключалась в съёмке вольтамперограмм катодного восстановления красителя на СУЭ при потенциале $-0,3\text{В}$ в постоянноточковом режиме с дифференцированием при скорости развертки потенциала $W = 100\text{ мВ/с}$, времени накопления вещества на электроде 10 с, потенциале накопления 0,1 В, времени успокоения 20 с, pH 2,0. Для удаления мешающего влияния кислорода перед каждым экспериментом через раствор в течение 10 минут пропускали азот под давлением.

Полученный сигнал использовали в качестве аналитического для количественного определения тартразина в продуктах методом вольтамперометрии. По градуировочному графику было определено содержание красителя в некоторых пищевых продуктах (табл.).

Результаты определения содержания тартразина в пищевых продуктах методом вольтамперометрии на СУЭ. $n=3$.

Продукт	$C_{\text{тартр}}, \text{мг/кг}$
Мармелад «Бонди» (лимон)	не обнаружен
Мармелад «Многослойный»	$14,86 \pm 1,24$
Карамель «Лимонная»	$16,90 \pm 1,36$
Драже «Морской берег»	$125,5 \pm 7,88$

Показано, что во всех образцах содержание красителя не превышает допустимой нормы 300 мг/кг для сахаристых кондитерских изделий в соответствии с п. 3.11.1. СанПиН 2.3.2.1293–03.

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗБАВЛЕНИЯ И ГРАДИЕНТА ТИТРОВАНИЯ

А. Е. Пасека¹, В. К. Чеботарёв², Н. Н. Аветисян³

¹Алтайский государственный медицинский университет, 656038, Барнаул, пр. Ленина, 40
E-mail: sasha-paseka@yandex.ru

²Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
E-mail: chebotaryov.vikt@yandex.ru

³Рубцовский индустриальный институт (филиал)
Алтайского государственного технического университета,
658207, Рубцовск, ул. Тракторная, 2/6
E-mail: avetnadezhda@yandex.ru

Возможности потенциометрического титрования определяются величиной скачка потенциала в точке эквивалентности (т.э.), зависящей от константы равновесия протекающей реакции, концентраций определяемого иона и реагента, условий титрования. Эти факторы учитывает степень протекания (СП) реакции [1], чем меньше предельное значение которой ($СП_{пред.}$), тем больше скачок потенциала. На значение $СП_{пред.}$ в процессе титрования влияют коэффициент разбавления (f) и градиент титрования ($grad$). Коэффициент разбавления рассчитывают по уравнению [1]:

$$f = 1 + \frac{C_{опр.} \cdot \left(\frac{1}{m} Me^{m+}\right)}{C_{титр.} \cdot \left(\frac{1}{n} R^{n-}\right)}$$

Расчёт градиента титрования проводят по формуле

$$grad = \frac{m \cdot C_{титр.} \cdot (R^{n-}) \cdot V_{прил.тит.} \cdot 100}{n \cdot C_{опр.} \cdot (Me^{m+}) \cdot V_{опр.}} \%$$

где $C_{опр.} (Me^{m+})$ и $C_{опр.} (1/m Me^{m+})$, $C_{титр.} (R^{n-})$ и $C_{титр.} (1/n R^{n-})$ — молярные концентрации и молярные концентрации эквивалентов определяемого иона и титранта соответственно, моль/л; $V_{прил.тит.}$ — объём приливаемого титранта вблизи т.э., мл; $V_{опр.}$ — объём

определяемого иона, мл; m и n — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Уменьшение коэффициента разбавления и увеличение градиента титрования приводят к уменьшению $СП_{пред.}$, что увеличивает скачок потенциала. Используя это, определили ионы Cd^{2+} диэтилдитиофосфатом калия (ДЭДФК) и Zn^{2+} дидецилдитиофосфатом калия (ДДДФК), не титрующиеся в стандартных условиях, так как их СП составляют 97,83 и 99,77 % соответственно. Уменьшив коэффициент разбавления и увеличив градиент титрования, по сравнению со стандартными условиями, добились появления аналитического сигнала — ΔE и провели индивидуальное определение ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} с погрешностью до 1,00 %. Молярные концентрации ионов в ячейке составляли: Cd^{2+} — 0,007702; Zn^{2+} — 0,0009976 моль/л, а титрантов: ДЭДФК — 0,1010; ДДФК — 0,04756 моль/л. Коэффициенты разбавления: Cd — 1,2; Zn — 1,1, а градиенты титрования: Cd^{2+} — 43,7 %, а Zn^{2+} — 38,1 % [2].

Таким образом, применение элементов управления титрованием увеличивает возможности определения ионов, не титрующихся в стандартных условиях.

Библиографический список

1. Чеботарёв В. К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. Барнаул, 1999. 68 с.
2. Пасека А. Е. Аналитические возможности ряда солей диалкилдитиофосфорных кислот в потенциометрическом титровании : дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2012. 143 с.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ТОК ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОСАДКА ПАЛЛАДИЙ — ВОДОРОД

С. М. Панова, Н. А. Колпакова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: panovasm1989@yandex.ru*

Более столетия назад началось исследование системы палладий — водород, она является уникальной, единственной в своем роде конденсированной системой, и хотя система принадлежит к числу наиболее подробно изученных металл-водородных систем, она продолжает привлекать внимание ученых и сегодня.

Целью данной работы было изучить влияние водорода на ток электроокисления осадка палладий — водород.

Электровосстановление осадка палладий — водород с поверхности графитового электрода проводили при потенциале $-0,8$ В в течение 120 с из раствора 1 МНсl. Регистрация анодных пиков осуществлялась при скорости развертки потенциала $0,05$ В/с в диапазоне от $0,0$ до $1,0$ В. В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «Томьаналит», Томск), с трехэлектродной ячейкой. Рабочим служил графитовый электрод импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления, электрод сравнения и вспомогательный электрод — насыщенный хлоридсеребряный (ХСЭ). Деаэрирование растворов не проводили. Все используемые реактивы были марки «х.ч.» и «о.с.ч.». Исследования проводились при нормальных условиях.

При электроосаждении палладия на графитовый электрод из растворов соляной кислоты различной концентрации на анодной вольтамперограмме фиксируется кри-

вая с двумя максимумами тока. Потенциал селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием не постоянен. Он зависит от соотношения палладия и водорода в электролитическом осадке. При увеличении водорода в осадке он смещается от 0 В в область более положительных потенциалов и может перекрывать пик палладия ($+0,4$ В). Тогда на вольтамперной кривой наблюдается один общий пик равномерного электроокисления палладия и водорода. Ток селективного электроокисления водорода не пропорционален содержанию ионов PdCl_4^{2-} в растворе и не может быть использован для определения содержания палладия в растворе. Наличие на вольтамперной кривой пика селективного электроокисления водорода сильно затрудняет определение ионов палладия (II) методом инверсионной вольтамперометрии.

Устранить мешающее влияние водорода можно, если проводить электроосаждение палладия из растворов, облучаемых УФ. На анодных вольтамперных кривых в этом случае наблюдается только пик электроокисления палладия и нет пика электроокисления водорода. Аналогичного эффекта можно добиться, если осаждать палладий в сплав с неблагородными компонентами (свинец, индий и др.), теплота адсорбции водорода на которых намного меньше, чем теплота адсорбции водорода на палладии.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

ВЛИЯНИЕ АДсорбции ИОНОВ СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ СТЕКЛА НА ВЕЛИЧИНУ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

И. Е. Стась

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, Ленина, 61
E-mail: irinastas@gmail.com*

Материал, из которого изготовлена лабораторная посуда и сосуды для хранения растворов, могут быть источником загрязнения и причиной изменения концентрации находящихся в них растворов. Чаще всего лабораторная посуда изготавливается из стекла. Различные сорта стекла отличаются друг от друга по составу, химической стойкости, а также адсорбционной способности. Известно, что поверхность стекла в водных растворах заряжена отрицательно вследствие поверхностной диссоциации силанольных групп. Поэтому стекло способно адсорбировать катионы.

Исследование адсорбции ионов Zn (II), Cd (II) и Pb (II) проводили методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в интервале концентраций указанных ионов $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-7}$ моль/л на фоне 0,01–1 М KCl. Индикаторный электрод — ртутно-пленочный на серебряной подложке. Величину адсорбции определяли по убыли концентрации определяемых ионов. В работе использовали молибденовое стекло (МС), химическое стекло № 23 (ХС) и стекло марки Пирекс (П), из которых изготавливались ячейки, а также в виде порошка с размером частиц менее 1 мм. Перед проведением эксперимента порошки стекла длительно кипятили в бидистиллате, затем высушивали в сушильном шкафу при 150°С.

Наблюдали зависимость аналитического сигнала (АС) изучаемых элементов и их соотношения от сорта стекла, из которого были изготовлены ячейки. Минимальные сигналы регистрировали в ячейке, изготовленной из ХС, максимальные — из МС. Наибольшие различия наблюдали для сигнала Cd (II) — ток пика уменьшался в два раза при переходе от МС к ХС.

Установлено подавление (АС) ионов при введении порошкообразных стекол. Для стекла П ($m = 0,2$ г) максимальное снижение сигнала наблюдалось для ионов Pb (II) и уменьшалось в ряду Pb > Zn > Cd. Аналогичная зависимость получена и для ХС. При использовании в качестве адсорбента МС максимальную степень снижения сигнала наблюдали при введении его в раствор в количестве 0,15 г. Степень снижения сигнала уменьшалась в ряду Zn > Pb > Cd. Максимальную адсорбцию ионов наблюдали на МС, а минимальную — на стекле П. Наибольшие различия были выявлены для ионов кадмия. Так, при введении в раствор 0,24 г порошка стекла П степень подавления АС составила 23 %, а при введении аналогичного количества МС — 63 %. На основании проведенных экспериментов рассчитаны величины адсорбции ионов Zn (II), Cd (II) и Pb (II) при различной их концентрации в растворе на различных адсорбентах (табл.).

Величина адсорбции Γ ионов Zn (II), Cd (II) и Pb (II) (0,01 М KCl, T = 20°С)

C_{Me}, M	$\Gamma \cdot 10^8, \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$								
	Пирекс			МС			ХС		
	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
10^{-7}	1,5	0,48	0,70	1,7	0,69	0,79	1,9	0,5	0,8
10^{-6}	3,0	1,2	1,1	3,0	1,3	1,3	2,9	1,1	1,3
10^{-5}	14	10	—	17	10	—	14	10	10

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu, Pb, Cd, Zn) В ЦЕЛЬНОЙ КРОВИ И ЭЯКУЛЯТЕ БЫКОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОЛСТОПЛОЧНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Т. В. Скиба^{1,2}, А. Р. Цыганкова^{1,2}, Н. С. Борисова¹

¹ *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3*

² *Новосибирский государственный аграрный университет, 630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160*

E-mail: titovat@niic.nsc.ru

Обеспечение населения экологически безопасными продуктами питания является одной из первоочередных и актуальных задач современного сельского хозяйства. Качество сельскохозяйственной продукции в значительной степени определяется содержанием в ней тяжелых металлов (ТМ), включая Cu, Pb, Cd, Zn. Дисбаланс микроэлементов в организме животного может негативно сказываться не только на качестве продукции, но и на здоровье животных, а следовательно, и на численности популяций крупного рогатого скота (КРС). Поэтому представляется очевидным и необходимым прижизненное определение ТМ в различных органах и тканях животных. Наиболее доступным и информативным биологическим материалом для исследования микроэлементного статуса КРС в этом случае являются кровь и эякулят. Согласно литературным данным, для анализа биологических образцов исследователи чаще всего прибегают к использованию дорогостоящих методов атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектрометрии, которые требуют обязательной процедуры предварительной минерализации проб. Однако пробоподготовка является довольно трудоемкой и длительной процедурой и нередко может оказаться причиной систематической погрешности результатов анализа.

В данной работе предлагается методика прямого инверсионно-вольтамперометрического определения ТМ (Cu, Pb, Cd, Zn) в цельной крови и эякуляте быков с исполь-

зованием в качестве рабочих толстоплочных модифицированных графитовых электродов. Анодные вольтамперограммы регистрировали в дифференциальном режиме. Аналитическим сигналом служила амплитуда изменения производной (dI/dE). Применяли трехэлектродную электрохимическую ячейку, содержащую в качестве электролита 0.5 М раствор HCl при определении Cu, Pb, Cd, и буферный раствор 0.04 М NaCl + 0.02 М HCl при определении Zn. Условия электролиза: $E_n = -1.4 \div -1.6$ В в зависимости от объема исследования время накопления не превышало 60 с, перемешивание раствора — вибрационное. В выбранных условиях возможен ИВА-анализ цельной крови и эякулята, не требующий предварительной операции минерализации органической матрицы.

Правильность разработанных методик анализа цельной крови и эякулята проверяли методом «введено-найдено», сравнением с результатами анализа, полученными независимым методом ИСП-АЭС (атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением в индуктивно связанной плазме), а также сопоставлением с результатами ИВА анализа минерализованных проб. Результаты ИВА анализа цельной крови и эякулята, рассчитанные по методу добавок, хорошо согласуются с данными, полученными методом ИСП-АЭС и ИВА после химического разложения проб. Погрешность прямого ИВА определения ТМ в анализируемых объектах не превышает 15%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-16-30003).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

В. К. Чеботарёв¹, А. Е. Пасека², Н. Н. Аветисян³

¹Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61

E-mail: chebotaryov.vikt@yandex.ru

²Алтайский государственный медицинский университет, 656038, Барнаул, пр. Ленина, 40

E-mail: sasha-paseka@yandex.ru

³Рубцовский индустриальный институт (филиал) Алтайского государственного технического университета, 658207, Рубцовск, ул. Тракторная, 2/6

E-mail: avetnadezhda@yandex.ru

8-меркаптохинолин (тиооксин) взаимодействует с сульфидобразующими ионами с образованием малорастворимых внутрикомплексных соединений (в.к.с.), так как содержит тиольную группу. Благодаря этому широко используется в электрохимической титриметрии [1]. Реакционная способность соединений количественно оценивается относительными константами скоростей в рядах однотипных реакций, а для обратимых реакций — константами равновесия реакций. На наш взгляд, реакционная способность может быть оценена по степени протекания реакции, рассчитываемой по константе равновесия реакции. Для индивидуальных реакций $M^{m+}(\text{опр}) + mA^-(\text{титр}) \rightleftharpoons MA_m \downarrow$ ($A^- = C_9H_6NS^-$) СП рассчитывается по уравнению

$$СП = 100\% - \sqrt[m+1]{\frac{ИП_{MA_m}}{m^m}} \\ (c_M m + m c_{A^-}) C_M^{-1} m + C_{A^-}^{-1} \times 100\%$$

где m — стехиометрический коэффициент реакции, S_{MA_m} — ионная растворимость образующихся в.к.с., рассчитываемая по формуле $\sqrt[m+1]{\frac{ИП_{MA_m}}{m^m}} = S_{MA_m}$, ИП — ионные произведения, образующихся в.к.с; $C_{M^{m+}}$, C_{A^-} — исходные концентрации ионов, моль/л [2].

По известным в литературе [1] ионным произведениям тиооксинатных комплексов по представленному выше уравнению нами рассчитаны степени протекания индивидуальных реакций сульфидобразующих ионов с тиооксинат-ионами (табл.)

Ионные произведения и степени протекания индивидуальных реакций различных катионов с тиооксинат ионами ($C_M = 0,1000$ моль/л, $C_{A^-} = 0,1000$ моль/л)

Опред. ион	Au ⁺	Au ³⁺	Hg ²⁺	Pd ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	MoO ₂ ²⁺	Fe ²⁺	In ³⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	GaCH ₃ COO ²⁺	Zn ²⁺	VO ²⁺
рИП _{C₉H₆NSM}	32,58	90,46	48,75	47,36	21,18	36,87	32,08	30,73	44,23	42,68	28,26	28,19	28,03	26,1
СП, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0*	100,0	100,0

*СП > 99,995 ≈ 100,0 %

Так как ИП тиооксинатных в.к.с. имеют очень малые значения, то все СП реакций близки к 100,0%, следовательно, все приведён-

ные ионы будут определяться количественно и с погрешностями до 1,0%, т.е. реакционная способность 8-меркаптохинолина высокая.

Библиографический список

1. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. Рига, 1978. 448 с.
2. Чеботарёв В. К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. Барнаул, 1999. 108 с.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФЕНИЛАМИНА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

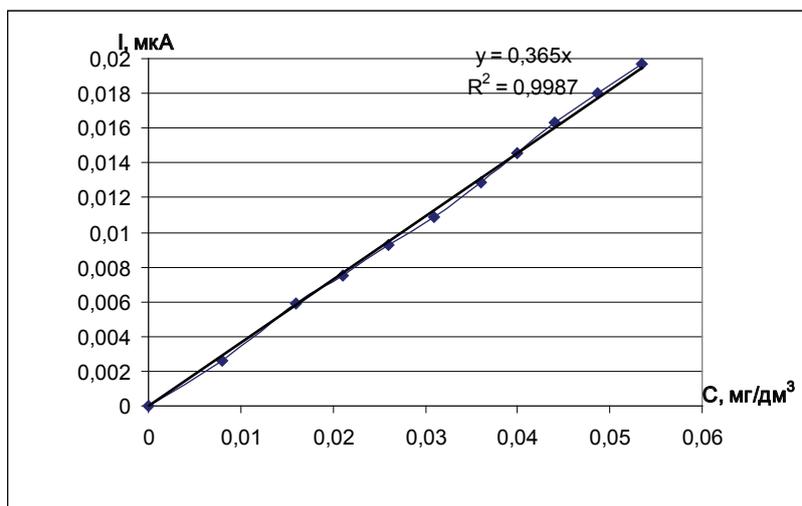
И. А. Сорокин, С. В. Нехорошев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634059, Томск, пр. Ленина 30
E-mail: nikel527@mail.ru*

Дифениламин используется в различных отраслях промышленного органического синтеза при производстве красителей, вводится в качестве добавки как стабилизатор эпоксидных смол, поливинилхлорида и пр. Также дифениламин применяется как индикатор в аналитической химии, ингибитор коррозии, стабилизатор пироксилиновых порохов [1].

На сегодняшний день существует методика по количественному определению дифениламина методом хромато-масс-спектрометрии в объектах криминалистики [2], но на практике данный метод применяют редко из-за трудоемкой пробоподготовки и малой чувствительности.

Целью работы является разработка методики определения дифениламина методом инверсионной вольтамперометрии. Рабочие условия вольтамперометрического определения дифениламина подобраны экспериментально. Определение проводили в фоновом растворе 0,2 М натрия фосфорнокислого двузамещенного на стеклоуглеродном электроде при времени накопления 30 с и потенциале накопления $-0,2$ В. Проведена проверка правильности предложенной методики методом «введено — найдено». Погрешность определения составляла порядка 15 %, диапазон определяемых содержаний от 0,001 до 15 мг/дм³, диапазон линейных значений — от 0,001 до 0,054 мг/дм³.



Градуировочный график дифениламина

Библиографический список

1. Советский энциклопедический словарь. М., 1988.
2. Казимиров В. И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов : дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2009.

МОЛИБДАТ- И ВОЛЬФРАМАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Ю. В. Матвейчук

Могилевский государственный университет продовольствия,
212027, Могилев, пр. Шмидта, 3 (Республика Беларусь)
E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Вольфрам, молибден и их соединения широко применяются в промышленности, поэтому увеличивается их содержание в сточных водах и природных объектах. Наиболее часто для определения молибдена используют колориметрический роданидный метод, имеющий высокую точность, но непригодный для определения Mo (VI) в присутствии окрашенных ионов и W (VI), что предполагает введение дополнительных операций. Из большого числа физико-химических методов анализа ионометрия относится к наиболее простым и доступным методам анализа.

Разработка ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , сопряжена трудностями, связанными со сложным строением соединений W (VI) и Mo (VI) в растворе, изменением этого строения, так как возможно образование различных изо- и полисоединений, в связи с чем оказывается затруднительным определение концентрации MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} -ионов, надежное получение аналитических характеристик и длительного срока эксплуатации этих ИСЭ. В современных работах по созданию MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -СЭ не приводится информации о состоянии Mo (VI) и W (VI) в растворах и его влиянии на работу ИСЭ. Кроме того, рабочие диапазоны pH для таких ИСЭ (5,4–10,5; 5,0–7,0) [1, 2] вызывают некоторые сомнения, поскольку кислая среда способствует поликонденсационным и гидролитическим процессам в растворах MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} .

В данной работе представлены основные результаты по разработке ИСЭ, обратимых к ионам MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , на основе высших четвертичных аммониевых солей

(ЧАС). В результате предварительных экспериментов был оптимизирован состав мембран ИСЭ: ионообменник — бромид 2,3,4-трис (додецилокси) бензилтриметиламмония (ТМ) 5 % (масс.), сольватирующая добавка — гептиловый эфир п-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ) 15 % (масс.), пластификатор мембран — дибутилфталат (ДБФ) 47 % (масс.), полимерная матрица — поливинилхлорид (ПВХ) 33 % (масс.). Коэффициенты селективности K^{Pot} определяли методом отдельных растворов в варианте равных концентраций по отношению к мешающим хлорид-, сульфат-, оксалат и молибдат- или вольфрамат-ионам соответственно. В таблице приведены аналитические характеристики разработанных MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -СЭ.

Характеристика	MoO_4^{2-} -СЭ	WO_4^{2-} -СЭ
Нижний предел обнаружения, моль/л	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Рабочий диапазон pH	не менее 8*	не менее 9*
Наклон электродной функции, мВ/декаду	$28 \pm 0,5$	$28 \pm 0,5$
K^{Pot} по отношению к мешающим ионам:		
Cl^-	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
$\text{WO}_4^{2-} / \text{MoO}_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-3}$	4,2

* При pH менее 8 для MoO_4^{2-} -СЭ или менее 9 для WO_4^{2-} -СЭ усиливаются гидролитические и поликонденсационные процессы в растворах Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 , однако увеличение pH более 9–10 нежелательно из-за накопления карбонатов, которые оказывают мешающее влияние на потенциал ИСЭ.

Библиографический список

- Gupta V. K., Chandra S., Chauhan D. K., Mangla R. // Sensors. 2002. Vol. 2. № 5. P. 164.
- Jianguo Wang, Lingling Wang, Yinghui Han, Jianbo Jia, Lili Jiang, Weiwei Yang, Qiaohua Sun, Hui Lv // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 589. № 1. P. 33.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

И. Е. Стась

Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, Ленина, 61

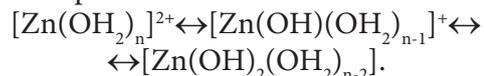
E-mail: irinastas@gmail.com

Для определения содержания ионов в пробе на уровне 10^{-6} моль/л и менее широко используется метод инверсионной вольтамперометрии благодаря его высокой чувствительности, экспрессности и относительной простоте аппаратуры. Именно для этого метода изменение концентрации определяемых элементов вследствие адсорбционно-десорбционных процессов на стенках электрохимических ячеек является значимой величиной, так как при работе с концентрациями на уровне $n \cdot 10^{-7}$ моль/л в анализируемом растворе находится $n \cdot 10^{-9}$ моль вещества (при объеме анализируемой пробы 10–20 мл), в то время как адсорбция ионов составляет $n \cdot 10^{-10}$ моль/см². В предыдущих исследованиях была установлена зависимость величины аналитического сигнала ионов свинца, кадмия и цинка от материала электрохимической ячейки. Показано, что на поверхности тефлона в наибольшей степени адсорбируются ионы Zn^{2+} . Адсорбция ионов кадмия и свинца в большей степени проявляется на поверхности стекла. В данной работе была изучена зависимость величины адсорбции ионов цинка на поверхности политetraфторэтилена (тефлона) от состава и концентрации фонового электролита и pH раствора.

Измерения проведены на полярографе ПУ-1. В качестве индикаторного электрода использовали РПЭ. Концентрация ионов цинка в растворе составляла $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Адсорбент представлял собой тефлоновые диски площадью 0,95 см² каждый. Измеряли аналитический сигнал цинка без адсорбента, затем добавляли в раствор тефлоновые диски и фиксировали снижение аналитического сигнала в зависимости от площади добав-

ленного адсорбента как результат адсорбции ионов на поверхности тефлона.

О времени установления адсорбционного равновесия судили по зависимости тока анодного пика цинка от времени регистрации вольтамперограмм. Оно составило 25–30 минут. Установлено, что величина адсорбции ионов Zn^{2+} на поверхности политetraфторэтилена зависит от природы (LiCl, KCl, NaCl, NH₄Cl), концентрации фонового электролита (KCl 0,01...1 моль/л) и pH раствора, что проявляется в зависимости степени подавления сигнала цинка в присутствии адсорбента от указанных факторов. Величина адсорбции ионов Zn^{2+} минимальна в кислой среде на фоне NaCl. Увеличение концентрации фонового электролита приводит к снижению величины адсорбции определяемых ионов вследствие конкурентной адсорбции между катионами фона и определяемого элемента. Максимального значения она достигает в разбавленных растворах фонового электролита в слабощелочной среде. Установленное влияние природы катиона фона на величину адсорбции ионов цинка не согласуется с теоретическими представлениями. Выдвинуто предположение, что обращение лиотропного ряда катионов можно объяснить гидрофобностью поверхности политetraфторэтилена. Изменение адсорбционной способности ионов цинка в зависимости от pH обусловлено изменением форм его существования в водной среде при увеличении pH раствора:



Чем больше заряд иона, тем выше его адсорбционная способность. Поэтому величина адсорбции ионов Zn^{2+} больше, чем ионов $[Zn(OH)(OH_2)_{n-1}]^+$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИОНООБМЕННЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. В. Тё, научный руководитель: Л. Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 36
E-mail: av.tyo@mail.ru

Определение следовых количеств мышьяка в водах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) имеет ряд преимуществ перед современными высокочувствительными методами анализа: высокая чувствительность, автоматизация и компьютеризация измерений, простота использования и доступность оборудования. Кроме того, метод ИВ позволяет определять различные формы мышьяка. В работе [1] впервые предложены способы раздельного определения неорганических форм As (III, V) из одного раствора методом ИВ на ансамбле золотых микроэлектродов (Au-МЭА). При определении мышьяка в водах со сложными матрицами нами предложена простая пробоподготовка — отделение мешающих катионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.) методом ионного обмена на сильнокислотных катионитах или с помощью ионообменных картриджей [2].

Цель настоящей работы — провести тестирование методик ИВ-определения различных форм мышьяка с ионообменным отделением мешающих компонентов для вод различного происхождения со сложными матрица-

ми и сравнение результатов анализа с результатами определений другими высокочувствительными методами.

В работе проведён анализ различных природных вод (речные, скважинные, карьерные), снеговой, водопроводной воды и сточных вод производства арсенида галлия ОАО НИИПП (Томск). Определение мышьяка методом ИВ проводили на ВА-анализаторе ТА-4 (ООО «Томьаналит», Томск), который имеет в составе три электрохимических ячейки и позволяет одновременно анализировать три пробы. Для сравнения использовали методы и приборы: ионная хроматография (ИХ) (ICS 5000, Dionex); атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС) («PerkinElmer»); оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), (Agilent 5100).

В таблице сопоставлены некоторые результаты определения мышьяка в природных водах методом ИВ и другими методами. Видно, что ИВ не уступает по точности и чувствительности методам ИСП-ОЭС и ИХ.

Объект анализа	ИВ				ИСП-ОЭС, ИХ	
	с и/о пробоподготовкой		без пробоподготовки		с, мг/л	s _r , %
	с, мг/л	s _r , %	с, мг/л	s _r , %		
Проба 1 (карьер)	0,0280 ± 0,0015	5,4	не опред.		0,0270 ± 0,0026	9,8
Проба 5 (скважина)	0,0085 ± 0,0008	10	не опред.		0,0100 ± 0,0006	6,4
Проба 16 (река)	0,0110 ± 0,0019	17	не опред.		0,0120 ± 0,0015	8,3
Снеговая вода (введено As (V) 0,010 мг/л)	0,0104 ± 0,0004	4,2	0,0106 ± 0,0008	4,5	0,0094 ± 0,0010 (ИХ)	9,6

Библиографический список

- Zakharova E. A., Noskova G. N., Antonova S. G., Kabakaev A. S. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2014. V.94. № 14–15. P. 1478.
- Тё А. В., Скворцова Л. Н., Захарова Э. А. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 5. С. 119.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА «ГУМИКОМ» ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В. А. Кудрявцева¹, В. В. Куми², Р. Л. Левит¹, Т. А. Попова¹

¹ Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН,
197110, Санкт-Петербург, ул. Корпусная, 18

² ООО «Эмульсионные технологии», 443066, Самара, ул. Советской Армии, 107
E-mail: rina_levit@mail.ru

Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) представляет серьезную экологическую угрозу. В последние годы все более широкое применение для ремедиации таких почв находят гуминовые препараты. Благодаря наличию широкого спектра функциональных групп гуминовые кислоты, составляющие основное действующее вещество гуминовых препаратов, обладают уникальной способностью связывать в прочные комплексы ионы тяжелых металлов, снижая тем самым их миграционную активность и биодоступность. Однако эффективность гуминовых препаратов, зависящая от вида, генезиса сырья и многих других факторов, изучена недостаточно.

Проведено комплексное исследование гуминового препарата «Гумиком» (ГП), включившее изучение сорбционных свойств ГП, а также изучение влияния обработки гуминовым препаратом проб песчаной подзолистой почвы, загрязненной кадмием и свинцом, на изменение концентраций подвижных форм ТМ.

Сравнение сорбционных свойств ГП и природной гуминовой кислоты фирмы Carl Roth, Германия, по отношению к ионам кадмия и меди, определенных потенциометрическим методом с использованием ионоселективных электродов, показало, что ГП не уступает по своим сорбционным свойствам изученной природной гуминовой кислоте, а по некоторым параметрам превосходит ее.

Концентрации подвижных форм кадмия и свинца в модельных образцах почвы после экстракции ацетатным буферным раствором

pH 4,8 анализировали инверсионно-вольтамперометрическим методом на анализаторе АВА-3 (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург).

Обработка гуминовым препаратом «Гумиком» образцов почвы, уровни загрязненности которых составляли от 2 до 100 ПДК (т.е. от 2 до 100 мг/кг для кадмия и от 60 до 3000 мкг/кг для свинца), существенно снижает содержание подвижных форм кадмия и свинца в почве, при этом увеличение расхода ГП от 3 до 10 г/кг почвы способствует этому процессу. Внесение гуминового препарата уменьшает содержание подвижных форм кадмия и свинца на 20–70 %, по сравнению с контрольными образцами, не обработанными ГП. В конечном итоге концентрации подвижных форм кадмия и свинца в модельных образцах почвы после обработки ГП составляют порядка 7–10 % от общей концентрации ТМ при загрязненности образцов, соответствующей 2–10 ПДК, и 20–30 % — при загрязненности 100 ПДК. Использование разбавленных суспензий ГП положительно влияет на процесс детоксикации.

Таким образом, в результате экспериментального исследования показана достаточно высокая эффективность применения гуминового препарата «Гумиком» для ремедиации сильно загрязненных тяжелыми металлами почв. Предложены методические подходы, которые могут быть использованы при исследовании промышленных гуминовых препаратов, предназначенных для ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ВИСМУТА (III) С ТИРОНОМ

Е.В Бороздина, А.В. Тё. Научный руководитель: Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 36
E-mail: borozdina-katya@mail.ru

Нами показано (см.: Тё А.В., Скворцова Л.Н., Захарова Э.А. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 5. С. 119–127), что для устранения мешающего влияния катионов (Fe, Cu, Ni, Mn) при определении неорганических форм мышьяка в природных водах методом ИВА можно успешно применять метод ионного обмена на катионообменных колонках или картриджах. Определению As в водах также мешают ионы висмута (III), что часто имеет место при контроле содержания As в сточных водах предприятий, производящих материалы электронной техники. Было важно разработать эффективный способ пробоподготовки с использованием ионообменных картриджей для отделения всех мешающих катионов при определении As методом ИВА в водах различного происхождения.

При отделении висмута (III) на катионитах обычно возникают трудности из-за его гидролиза. В настоящей работе для предотвращения гидролиза использовали тирон, образующий устойчивые комплексы с многоза-

рядными катионами металлов. Тирон является слабой кислотой (рКа7.8), поэтому его состояние, а также состояние висмута (III), состав и устойчивость образующихся комплексов зависят от рН раствора.

Цель работы — исследование влияния рН на состав и устойчивость комплексов висмута (III) с тироном для выбора условий его существования в катионной форме.

Комплексообразование изучали методом спектрофотометрии (СФ). Определение состава комплексов осуществляли методом изомолярных серий. Для установления эффективной χ регистрации комплексов изучены оптические свойства Bi (III), тирона (Tr) и смесей Bi-Tr в области рН 1–10 методом сканирующей СФ. На рисунке 1 представлены спектры поглощения в кислой среде. Видно, что образующийся комплекс имеет максимум поглощения при 310 нм. При этой длине волны строили зависимости изомолярных серий при различных значениях рН (рис. 2).

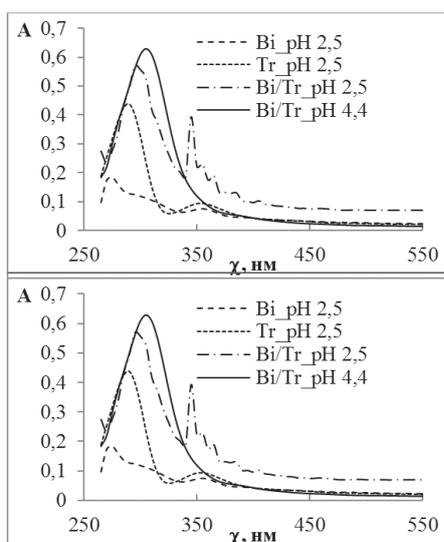


Рис. 1. Спектры поглощения

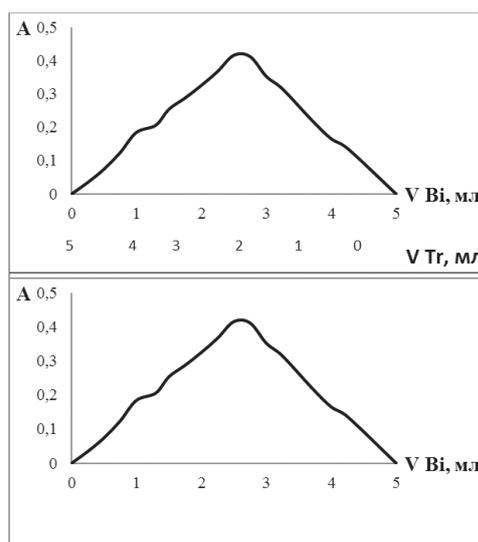


Рис. 2. Зависимость A от соотношения Bi и Tr (рН 1,5; $\lambda=310$ нм)

Установлено, что в области рН 1–4 висмут (III) с тироном образует катионный ком-

плекс состава 1:1, который может поглощаться на катионообменниках.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ

А. А. Медведев, Е. А. Лейтес

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
Email: leites-elena@yandex.ru*

Особый интерес представляет разработка полимерных электродов на основе доступных компонентов и простых приемов одностадийного синтеза, позволяющего получить материал с высокой ионной проводимостью, стабильностью и электрической прочностью.

В качестве материалов для электродов на основе полиметилметакрилата (ПММА) послужили: трифторацетат лития либо трифторацетат натрия, пероксид бензойной кислоты, метилметакрилат, а также графитовый стержень или медная проволока. Вначале приготавливалась полимерная оболочка, модифицированная в одном случае трифторацетатом лития, в другом — трифторацетатом натрия. Вышеперечисленные вещества вносили, чтобы оболочка являлась проводником при комнатной температуре, поскольку метилметакрилат сам по себе является диэлектриком, проявляя электропроводящие свойства только при высоких температурах. Затем смесь нагревали и добавляли пероксид бензойной кислоты в качестве катализатора полимеризации. При достижении вязкого состояния смесь заливали в специально подготовленные формы, куда отдельно помещали медную проволоку и графитовый стержень. Электроды помещали под лампу для достижения стеклообразного состояния. Процесс затвердевания до стеклообразного состояния занимает

72 часа. После чего электроды готовы к эксплуатации. Для модификации полимерной оболочки использовались разные количества трифторацетата лития и трифторацетата натрия. Концентрации в полимере составили: трифторацетат лития — 0,6 моль и 0,2 моль; трифторацетат натрия — 0,6 моль.

В случае с электродом, содержащим в качестве контакта медную проволоку, отмечено, что медь диффундировала в полимерную оболочку, что проявилось в виде голубоватого окрашивания матрицы. Данный электрод испытан на рН-метре и среагировал на присутствие ионов водорода в меньшем диапазоне, нежели стандартный ионселективный электрод на ионы водорода.

Установлено, что электроды с графитовым стержнем в качестве индикаторных, испытанные относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в вольтамперометрическом методе на разных фоновых растворах (нитрате калия, универсальном буферном растворе) позволяют работать в широком диапазоне интервалов, при разных модифицирующих веществах и различной концентрации модификатора. Можно заключить, что данные электроды возможно использовать в экспресс-методах аналитического анализа, они отличаются простотой создания, использования и хранения, а также большим диапазоном определения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ, ОБЛАДАЮЩИХ СПИН-КРОССОВЕРОМ $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$

В. В. Коковкин¹, Д. Б. Кальный¹, Л. Г. Лавренова²

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, 3

Email: basil@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Соединения, обладающие свойством «бистабильности» — способностью к существованию в двух состояниях с достаточно продолжительным временем жизни, привлекают пристальное внимание исследователей. К таким соединениям относятся комплексы металлов с электронной конфигурацией d^3-d^7 , в которых наблюдается спин-кроссовер (SCO). Наиболее часто спин-кроссовер обнаруживают в комплексах железа (II) и железа (III) с азотсодержащими лигандами, имеющих координационный узел FeN_6 . Для экспериментального изучения спин-кроссовера применяют широкий спектр методов. В данной работе мы использовали электрохимические методы: циклическую вольтамперометрию и кондуктометрию.

Приводится обзор работ по изучению ряда комплексных соединений, обладающих SCO, на примере $[Fe^{II}(ATP)_3] A$, где ATP — 4-амино-1,2,4-триазол, $A = NO_3^-, BF_4^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}$. Все соединения обладают резким термоиндуцированным спин-кроссовером с гистерезисом на кривых зависимости $m_{эфф}(T)$ (за исключением $Fe(NH_2trz)_3(ClO_4)_2$). Исследование методом циклической вольтамперометрии проводили для растворов комплексов в воде на поликристаллическом Pt-электроде и в твердой фазе в составе пастового электрода с добавками спектрально-

го графита и силиконового масла. В качестве электролита фона при измерениях с платиновым электродом использовали 0.1 М HNO_3 и/или HA . Измерения с пастовыми электродами проводили в 0.1 М KNO_3 .

Найдено, что и в растворе, и в твердой фазе на вольтамперограммах в области потенциалов $-0.200 \div 1,100$ В (отн. хлорсеребряного электрода) наблюдаются по одному катодному и анодному пикам тока, отвечающим превращению $Fe(II) \leftrightarrow Fe(III)$. В растворах нитратных и иодидных комплексов превращение имеет квазиобратимый, для остальных анионов — необратимый характер. Для пастовых электродов во всех случаях превращение имеет квазиобратимый характер, при этом $E^{0'}$ совпадает с данными для Pt-электрода, что указывает на независимость от материала подложки. Для одинаковой мольной концентрации комплекса в пасте обнаруживается зависимость высоты пиков тока от природы аниона ($NO_3^- \sim SO_4^{2-} > BF_4^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$), которая коррелирует с расчетной долей высокоспиновой формы в твердой фазе комплекса при 298 К. Методом кондуктометрии исследована растворимость комплексов в воде. Оценена подвижность комплексного катиона.

Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

Исследования выполнялись в рамках грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-90006 Бел_а.

ОБОСНОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА ПЕРВОГО РОДА И СИСТЕМЫ ЕГО ЗАПИСИ

В. К. Чеботарёв¹, О. П. Ездина¹, А. Е. Пасека², Н. Н. Аветисян³

¹Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
Email: chebotaryov.vikt@yandex.ru

²Алтайский государственный медицинский университет, 656038, Барнаул, пр. Ленина, 40
Email: sasha-paseka@yandex.ru

³Рубцовский индустриальный институт (филиал)
Алтайского государственного технического университета,
658207, Рубцовск, ул. Тракторная, 2/6
Email: avetnadezhda@yandex.ru

Впервые понятие электродов первого и второго рода было дано в 1889 г. В. Ф. Оствальдом. Форм записи электрохимических систем электродов в это время ещё не существовало [1]. В. Ф. Оствальд предположил, что электрод первого рода состоит из металла, погружённого в раствор, содержащий ионы этого металла, и обратим по отношению к этим ионам. В этом же году В. Г. Нернст вывел уравнение для расчёта потенциала электродов, и появилась теоретическая основа для обоснования единственного варианта определения электрода первого рода и системы его записи [2]. За прошедшие годы появилось много форм записи и вариантов определений электродов первого рода, но без всяких обоснований. Например, в различных литературных источниках существуют такие формы записи электродов первого рода: 1) Ag^+/Ag ; 2) Ag/Ag^+ ; 3) Ag^+, Ag ; 4) Ag ; 5) Ag^+ ; Ag ; 6) $Ag(I)/Ag(0)$. Но если учитывать уравнение В. Г. Нернста, то может существовать только одна форма записи электрода, а металлы и их ионы могут быть разными.

Просмотрев литературу по электродам первого рода и опираясь на работы В. Ф. Оствальда, В. Г. Нернста и предложения современных учёных, работавших в этой области, мы предлагаем следующее определение:

Электрод первого рода — это двухфазная, равновесная, обратимая электрохимическая система (полуэлемент) с устанавливающимся равновесием между электронейтральными частицами, выполняющими роль материала электрода, и ионами электролита, одноимёнными с материалом электрода, в который погружён электрод системы.

При написании электрохимической системы электрода первого рода на первое место ставится окисленная, а на второе — восстановленная форма электрода, что подтверждается уравнением В. Г. Нернста, по которому рассчитывают потенциал электрода. Электронейтральными частицами, выполняющими роль материала электрода, могут быть атомы металла (Ag , Hg и т. п.), металлоида (Se , Te и т. п.), молекулы газа (H_2 , Cl_2 и т. п.). Тогда ионы электролита, одноимённые с материалом электрода: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Se^{2-} , Te^{2-} , H^+ , Cl^- . Примеры записи электрохимических систем электродов первого рода: для электрода из серебра — Ag^+/Ag ; для электрода из селена — Se/Se^{2-} ; для водородного электрода — H^+/H_2 .

Таким образом, предлагаемая форма записи электрохимической системы электрода первого рода: Ox/Red , где Ox и Red — условные обозначения окисленной и восстановленной форм электрода первого рода с учётом их зарядов.

Библиографический список

1. Глесстон С. Введение в электрохимию. М., 1951. 756 с.
2. Фигуровский Н. А. История химии. М., 1979. 311 с.

Секция 3

**АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ
РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ**

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КЕРНАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

А. А. Амосова, В. М. Чубаров

*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А
Email: alena_amosova@mail.ru*

При рентгенофлуоресцентном анализе изверженных горных пород для устранения влияния минерального и гранулометрического состава широко применяется гомогенизация сплавлением с боратными флюсами, при этом в случае дефицита анализируемого материала возможно использование малых навесок (см.: Амосова А. А., Пантеева С. В., Татаринцов В. В., Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 130–138). В данной работе исследована возможность применения метода рентгенофлуоресцентного анализа для определения петрогенных элементов в образцах осадочных горных пород (кернов донных отложений озера Баунт, Республика Бурятия) массой менее 300 мг.

Для построения градуировочных уравнений использовали стандартные образцы осадочных горных пород ИГХ СО РАН: БИЛ-1, БИЛ-2, СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5, СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4 и СА-1. Предваритель-

но прокаленные в течение 4 часов в муфельной печи при температуре 950 °С стандартные и анализируемые образцы массой 110 мг сплавливали с метаборатом лития (с добавлением 7 капель 4% раствора LiBr) в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С. В процессе сплавления формировались излучатели диаметром 10–12 мм. Анализ выполнили с использованием способа фундаментальных параметров на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (BrukerAXS, Германия), оснащенном маской (коллиматором потока флуоресцентно излучения) 8 мм. В таблице приведены диапазоны содержания определяемых пороодообразующих оксидов в исследуемых образцах керна донных отложений озера Баунт и градуировочных образцах, а также величины относительно стандартного отклонения градуировочных уравнений S_r , характеризующие погрешность рентгенофлуоресцентного анализа.

Компонент	Диапазон содержаний в исследуемых образцах, % масс.	Диапазон содержаний в градуировочных образцах, % масс.	S_r , % отн.	Компонент	Диапазон содержаний в исследуемых образцах, % масс.	Диапазон содержаний в градуировочных образцах, % масс.	S_r , % отн.
Na ₂ O	1.14–1.98	0.53–3.11	5.3	K ₂ O	1.67–2.19	1.13–3.56	1.4
MgO	1.34–1.78	0.48–11.70	1.6	CaO	1.33–1.52	0.41–17.76	2.0
Al ₂ O ₃	11.72–14.81	5.03–18.20	1.7	TiO ₂	0.47–0.62	0.27–0.98	1.4
SiO ₂	53.28–58.83	25.07–70.54	0.7	MnO	0.21–0.33	0.04–0.50	4.0
P ₂ O ₅	0.15–0.67	0.13–1.82	2.8	Fe ₂ O ₃	6.33–8.21	4.62–10.59	0.8

Предложенная методика позволяет проводить анализ образцов кернов донных отложений при дефиците массы образца. Дан-

ные о химическом составе керна использованы для геохимической характеристики осадков озера Баунт.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(гранты № 16–35–00235 мол_а и 15–05–01644 А).*

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ

А. А. Ильина, Т. В. Петренко

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
634021, Томск, пр. Академический, 4
E-mail: ilanna1@yandex.ru*

В последние годы отмечается интенсивный рост числа исследований в области химии гуминовых кислот (ГК), которые входят в состав органического вещества почв и являются биоиндикаторами загрязнения окружающей среды. Однако, несмотря на достаточно большую информацию о возможности взаимодействия гуминовых кислот с металлами, еще недостаточно изучен микро- и макроэлементный состав торфяных почв (см.: Карпюк Л. А. Алкоксисилильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2008). Поэтому актуальным представляется исследование микроэлементного состава ГК. Объектом исследования были ГК, выделенные из торфа грядово-мочажинного комплекса (ГМК) Бакчарского болотного массива.

Определение содержания элементов проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 (Thermo Scientific, США). В работе были использованы две схемы пробоподготовки. Первая заключалась в растворении ГК в аммиаке с последующим подкислением соляной кислотой до нейтральной среды. Вторая схема — в разложении проб в присутствии HCl и HNO₃, где окончательное вскрытие образца проводилось в микроволновой системе MARS 6 (CEM Corp., США) в условиях постоянного контроля мощности и температуры нагрева. В ходе экспериментов варьировалась масса навески образца и реагентов, объемы HCl и HNO₃, температура и время микроволнового воздействия.

В работе было показано, что минеральная часть исследуемых ГК состоит как из микро-

так и макроэлементов. К микроэлементам относятся: As, Cd, Co, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V, Zr, а к макроэлементам: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, P, Ti, Zn. Из наиболее распространенных загрязняющих элементов в изученных ГК в количествах, превышающих ПДК, содержится только хром (>6 мг/кг).

Максимальное содержание свинца наблюдается в образцах ГК, выделенных из верхних слоев торфа (0–10 см — зоны современного почвообразования), причем его содержание в образце разреза «Гряда» почти в два раза превышает содержание в разрезе «Мочажина» и составляет 48,3 мг/кг. Это можно объяснить тем, что Pb адсорбируется главным образом глинистыми минералами, оксидами Mn, гидроксидами Fe и Al, содержание которых в этих образцах как раз максимальное.

Микроэлементы, обнаруженные в гуминовых кислотах, могут быть расположены в порядке уменьшения их содержания: Cu > Mo > Cr > Zn > Ni > Pb > Ti > V > Mn.

В работе были подобраны оптимальные условия пробоподготовки для проведения элементного анализа гуминовых кислот торфов Бакчарского месторождения с использованием АЭС — ИПС и определен их микроэлементный состав. Показано, что, несмотря на варьирование содержания отдельных элементов, в целом торф не загрязнен. Разложение и анализ 40 проб могут быть выполнены в течение одного рабочего дня. Таким образом, предложенный подход может быть использован в качестве метода определения микроэлементов в ГК, а также в случае ограниченного количества анализируемого материала.

АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ БЕРЕСТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЭЖХ, ПМР, ГЖХ–МС

А. Е. Гражданников, Е. В. Полянская, Е. А. Хохрина, О. П. Шерemet, С. А. Попов

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9
E-mail: agrash@nioch.nsc.ru*

Тритерпеноид бетулин и производные ряда лупана представляют большой интерес в связи с противовирусной, противоопухолевой активностью, а также противовоспалительными свойствами. Источником лупановых производных являются экстракты берёзовой коры различных видов берёз. При экстракции бересты углеводородами может быть получен бетулин с небольшим количеством примесей, однако с малым выходом. При экстракции полярными растворителями, такими как этанол, изопропанол, этилацетат, выход экстрактивных веществ возрастает. Но очистка бетулина, полученного в этих условиях, осложнена из-за большого количества соэкстрагируемых веществ (кислот и полиэфиров).

Мы исследовали составы экстрактов бересты с применением ряда физико-химических методов. Для оценки содержания бетулина в экстрактах был использован метод ПМР с внутренним стандартом — 2,4-динитрохлорбензолом. Концентрация бетулина оценивалась по интенсивности сигналов метиленовых протонов первичных спиртовых групп бетулина. Содержание тритерпеновых кислот оценивали по ПМР после метилирования экстрактов диазометаном по соотношению интенсивностей сигналов протонов метильных групп эфиров тритерпеновых кислот с сигналами метиленовых протонов спиртовой группы бетулина.

Для определения состава тритерпеновых кислот в экстрактах использован метод ГЖХ–МС (после метилирования диазометаном). В экстрактах был идентифицирован ряд кислот: бетулиновая, бетулоновая, олеаноловая, а также лупеол, лупенон.

В ходе исследования потребовалось разработать методику определения бетулина в экс-

трактах бересты с применением минимальной пробоподготовки. Для контроля концентрации бетулина в экстрактах была разработана методика ВЭЖХ. Разделение компонентов смесей проводилось на колонках с обращёнными фазами на приборах серии «Милихром». Режим записи хроматограмм — градиентный, режим подачи элюента — трехступенчатый: 1500 мкл смеси метанол — 0.03М раствор ТРИС (9:1, V/V), далее 1000 мкл — постепенное увеличение содержания метанола в смеси до чистого метанола и далее — чистый метанол. Опорная длина волны — 210 нм.

В условиях данной методики в экстрактах удалось различить группу тритерпеновых кислот (бетулиновую, бетулоновую), бетулин и лупеол. Для определения содержания бетулина, суммы тритерпеновых кислот в экстрактах, а также для определения количества лупеола в очищенном бетулине предложен внутренний стандарт — метилурсолат. В ходе исследования экстракции растворителями различной полярности удалось оптимизировать условия экстракции и получить бетулин необходимой чистоты.

Приведённая методика может быть применена на всех стадиях производства очищенного бетулина, для контроля качества как сырья, так и выпускной формы продукта. Определение количества бетулина возможно вплоть до концентраций около 0.3 мг/л без предварительного концентрирования. Использование методики перспективно для контроля в процессах получения производных лупанового ряда (см.: Попов С. А., Козлова Л. П., Корнаухова Л. М., Шпатов А. В., Шульц Э. Э., Толстикова Г. А. Пат. № 2460741 РФ//Б.и., 2012, № 25).

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СНЕЖНОГО ПОКРОВА НА ТЕРРИТОРИИ АЛТАЯ

А. Н. Эйрих, Т. Г. Серых, Т. С. Папина

*Институт водных и экологических проблем СО РАН,
656038, Барнаул, ул. Молодежная, 1
E-mail: alnik@iwep.ru*

Снежный покров является важным звеном между атмосферой и наземной системой [1], в настоящее время всё чаще используется как интегральный показатель загрязненности атмосферы на территориях, характеризующихся наличием устойчивого снежного покрова в течение длительного времени. В отличие от атмосферного воздуха снег является объективным, стабильным и репрезентативным объектом анализа [2, 3], поскольку до весеннего снеготаяния загрязняющие вещества оказываются законсервированными в нем. Химический состав снежного покрова активно используют как для расчета вклада трансграничного атмосферного переноса веществ и влаги на изучаемую территорию, так и для экологической оценки самой территории исследования.

Целью наших исследований являлось изучение микроэлементного состава снежного покрова для выявления закономерностей формирования и трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Алтая.

В период максимального снегонакопления (начало марта) в 2015 г. была проведена снегомерная съемка с параллельным отбором проб снега на микроэлементный анализ. Для оценки уровня загрязненности различных участков снежного покрова были выбраны 11 снегопунктов на равнинной, предгор-

ной и горной территории Алтая. Отбор интегральных проб снега проводили на всю высоту снежного покрова в полиэтиленовые мешки и до проведения анализа хранили в замороженном виде. Концентрацию микроэлементов (Al, As, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Th, Tl, Rb, U, V) в пробах снега определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ICAP-Qc.

Результаты анализа показали, что микроэлементный состав снежного покрова на различных участках территории Алтая широко варьирует. С помощью расчетных коэффициентов «обогащения» (относительно Al) были определены микроэлементы, поступающие на изучаемую территорию Алтая от антропогенных источников. В снежном покрове равнинной территории наиболее высокие коэффициенты «обогащения» были определены для Ag, As, Cd, Pb, Sb, Se, Zn, на предгорной — для Cd, Sb, на территории Горного Алтая — для Ag, As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Se, Zn. Основными источниками поступления этих микроэлементов могут быть горнодобывающие карьеры действующих и заброшенных шахт Рудного Алтая, выбросы предприятий цветной металлургии в Восточном Казахстане и сжигание угля в течение отопительного сезона.

Библиографический список

1. Budhavant K. B, Rao P.S. P., Safai P.D. Chemical Composition of Snow-Water and Scavenging Ratios over Costal Antarctica // *Aerosol and Air Quality Research*. 2014. V. 14. pp. 666–676.
2. Шумилова М. А., Садиуллина О. В., Дружакина О. П. Об особенностях анализа снега при мониторинге окружающей среды на примере г. Ижевска // *Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия*. 2012. Вып. 1. С. 109–112.
3. Носкова Т. В., Эйрих А. Н., Дрюпина Е. Ю., Серых Т. Г., Овчаренко Е. А., Папина Т. С. Исследование качества снежного покрова г. Барнаула // *Ползуновский вестник*. 2014. № 3. С. 208–212.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАУНТ

А. А. Амосова, О. Г. Шарова, В. М. Чубаров

*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А
E-mail: alena_amosova@mail.ru*

В региональном масштабе климатические условия в значительной степени определяют условия озерного седиментогенеза. Данные о ландшафтно-климатических условиях, полученные на основе геохимических и палинологических записей из донных отложений озер, представляют собой ценную информацию об изменении природной среды и климата прошлого. Основой таких исследований является точное определение элементного состава донных отложений, для этого используется метод рентгенофлуоресцентного анализа [1]. Исследованы 143 см керн озера Баунт (Республика Бурятия). Осадки в керне представлены диатомовыми илами с высоким содержанием органического вещества. Данные о минеральном составе терригенной составляющей осадков получены методом рентгеноструктурного анализа на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Уверенно определяются кварц, альбит, ортоклаз, клинохлор, мусковит и кордиерит. Величины потерь при прокаливании, отражающие относительное содержание в осадках CO_2 , H_2O , N, S и органических соединений, были определены гравиметрическим методом.

Для определения основных породообразующих элементов применили методику, позволяющую проводить количественный рентгенофлуоресцентный анализ из навесок массой 110 мг [2]. Для построения градуировочных характеристик использовали стандарт-

ные образцы осадочных горных пород ИГХ СО РАН: БИЛ-1, БИЛ-2, СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5, СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4 и СА-1, в которых содержания определяемых компонентов варьировали в широких диапазонах. Измерения выполнены на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия). Высокие коэффициенты корреляции наблюдаются между содержаниями Al_2O_3 , K_2O , MgO и TiO_2 ($r_{xy}=0.89-0.93$), несколько меньшие — между содержаниями SiO_2 и Al_2O_3 ($r_{xy}=-0.69$), SiO_2 и Fe_2O_3 ($r_{xy}=-0.65$), а также между CaO , Na_2O и Al_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 ($r_{xy}=0.65-0.71$), что объясняется минеральным составом образцов, представленным алюмосиликатами натрия, калия и магния, содержащими железо и кальций. Высокий коэффициент корреляции между содержаниями P_2O_5 и MnO ($r_{xy}=0.90$), вероятно, связан с присутствием аутигенного мелкозернистого минерала вивианита.

Также оценили климатические модули: индексы химического изменения пород (CIA), химического выветривания (CIW), между изменениями плагиоклазов (PIA) и химическим индексом изменения (CPI) наблюдаются высокие положительные корреляции ($r_{xy}=0.86-0.96$). Эти данные являются важными индикаторами изменения природной среды и использованы для реконструкции региональных палеоклиматических изменений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант № 16-35-00235 мол_а и 15-05-01644 А).*

Библиографический список

1. Минюк П. С., Борходоев В. Я., Горячев Н. А. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 436. № 2. С. 239–242.
2. Амосова А. А., Пантеева С. В., Татаринов В. В., Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 130–138.

АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ТИПОВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

**В. А. Дроздов^{1,2}, М. В. Тренихин^{1,2}, А. В. Шилова^{1,2}, А. Б. Арбузов^{1,2},
И. В. Муромцев^{1,2}, А. В. Лавренов^{1,2}, С. С. Пучков^{1,2}, В. А. Лихолобов^{1,2}**

¹ *Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

E-mail: direct@ihcp.ru

² *Омский научный центр Сибирского отделения РАН,
644024, Омск, пр. К. Маркса, 15*

E-mail: adm@oscsbras.ru

Технический углерод (ТУ) является высокодисперсным продуктом термического или термоокислительного пиролиза углеводородов, имеющим 3D-строение первичных частиц с характерной наноструктурой. Основное потребление ТУ направлено на производство шин, а также распределено между другими изделиями из резины, пластмассами и пигментами. По технологии производства различают наиболее распространенный тип ТУ — печной с широким ассортиментом марок с разнообразными характеристиками и свойствами, а также тип ТУ — канальный иного строения, проявляющего другие уникальные свойства, что находит его специальное применение.

Несмотря на традиционную стандартизацию для нормирования качества данного продукта за рубежом и в РФ, постоянно растет число заданных параметров для ТУ разных типов и марок, связанных с составом, структурой и морфологией как объема, так и поверхностных слоев ТУ, что обусловлено расширением возможностей его свойств, например, электропроводящих и, соответственно, создания новых материалов и композитов типа углерод — углерод, углерод — металл, углерод — керамика, углерод — полимер и др.

Все это требует расширения применяемых аналитических методов при изучении качества ТУ и определении его потенциальных свойств. В настоящем сообщении рассмо-

трены аспекты аналитического контроля ТУ, включая применение разных методов анализа для определения конкретных характеристик и отдельные вопросы пробоподготовки образцов.

1. Стандартная процедура рентгеновских дифракционных измерений углеродных материалов для получения характеристик субструктуры ТУ: Lc, La, d002.

2. Использование просвечивающей электронной микроскопии для определения морфологических характеристик (размеров) первичных частиц и агрегатов ТУ путем построения соответствующих гистограмм и анализа протяженности, и кривизны графеновых слоев в образцах высоко- и низкодисперсного ТУ.

3. Адсорбционный метод определения площади удельной поверхности и пористости образцов ТУ по адсорбции стандартного газа азота при 77 К.

4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (раман-спектроскопия) для установления степени разупорядоченности (дефектности) ТУ.

5. ИК-спектроскопия пропускания или поглощения тонких слоев ТУ для качественной идентификации функциональных поверхностных групп.

6. Элементный (С, Н, N, S, О) анализ образцов ТУ разного типа. Зольность образцов: фазовый состав и определение элементов переходных металлов методом АЭС-ИСП.

*Работа выполнена на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН
(ОмЦКП СО РАН).*

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Г. С. Ананьева, М. Р. Назипов, С. Д. Короткова, Е. В. Марянина

ПАО «Казаньоргсинтез», 420051, Казань, ул. Беломорская, 101

E-mail: clo@kos.ru

Свойства полиэтилена во многом зависят от его микро- и макроструктуры, разветвленности полимерных цепей, типа и количества добавок (стабилизаторов, наполнителей). Поэтому огромное значение имеют исследования, направленные, с одной стороны, на изучение зависимости молекулярных структур полимера от условий синтеза, и, с другой стороны, на установление закономерностей влияния основных молекулярных параметров на физические, физико-механические и технологические свойства полимера (см.: Кочнев А. М., Заикин А. Е., Галибеев С. С., Архиреев В. П. Физикохимия полимеров. Казань, 2003).

Для исследований структуры полиэтилена применяются спектральные методы анализа, а именно ИК-Фурье-спектроскопия. С её помощью оцениваются такие важные параметры, как степень кристалличности, содержание концевых метильных групп, оценка количества и распределение непредельных связей. Однако, несмотря на свою информативность, метод ИК-Фурье-спектроскопии не всегда применим для структурных исследу-

ований полиэтилена. Трудности возникают при определении степени кристалличности саженарезанного полиэтилена, когда толщина пленочного образца становится соизмерима с размером (дальний порядок) упорядоченных областей.

Предложено для анализа степени кристалличности саженарезанных образцов полиэтилена высокой плотности использовать метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Способ оценки степени кристалличности основан на сравнении энтальпии плавления полностью кристаллического полимера и измеренной энтальпии плавления исследуемого образца. Разница между значениями степени кристалличности полиэтилена высокой плотности, полученными методами ИК-Фурье-спектроскопии и ДСК, не превышает 5 %.

Разработана методика определения степени кристалличности полиэтилена высокой плотности методом ДСК с применением дифференциального сканирующего калориметра NetzschPolyma 214.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ Е 122 МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЕНСОРОМ В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ

Д. А. Кривоносова, О. В. Ражик, С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов

*Воронежский государственный университет,
394018, Воронеж, Университетская пл., 1
E-mail: alex-n-z@yandex.ru*

Синтетические красители широко применяются в современных технологиях для улучшения потребительских свойств продуктов питания. Их содержание нормировано и требует постоянного контроля, зачастую оперативного [1]. В настоящее время ГОСты на определение большинства синтетических красителей отсутствуют.

Как правило, определение синтетических красителей обычно проводят с применением хроматографии, капиллярного электрофореза и других методов. Устройства для реализации данных методов достаточно сложны, имеют большое число компонентов и требуют значительного количества дополнительных приспособлений для регулирования параметров проведения анализа, в связи с этим их стоимость достаточно высока. Кроме того, анализ указанными методами требует больших временных затрат за счет длительной пробоподготовки. Создание простых устройств, позволяющих быстро и с минимальными расходами определить наличие синтетических красителей в напитках, позволит значительно сократить как временные, так и материальные затраты на проведение анализа.

В этой связи наиболее перспективными могут быть химические сенсоры, обладающие высокой селективностью и чувствительностью определения. Поэтому целью работы является определение синтетических красителей в безалкогольных напитках пьезосен-

сорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками.

В работе были получены пьезоэлектрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками синтетического красителя Е 122 (азорубина). Для модификации электродов пьезосенсоров использовали полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК).

Для построения градуировочного графика готовили стандартные растворы синтетического красителя азорубина в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,1 мг/мл [2] методом последовательного разбавления. Для всех растворов характерны линейные градуировочные графики с коэффициентом детерминации ($R^2 > 0.98$).

Способность модифицированных сенсоров распознавать целевые молекулы оценивали с помощью импринтинг-фактора (IF). Установлено, что для сенсоров на основе ПМО с отпечатком азорубина $IF=4,2$. Для полученных сенсоров предел обнаружения красителя Е 122 равен $1,1 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Относительное стандартное отклонение не превышает 9,5%.

Полученные пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО апробированы на модельных растворах. Было показано, что сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками синтетических красителей пригодны для определения красителей в безалкогольных напитках.

Библиографический список

1. Санитарные правила и нормы: гигиенические требования по применению пищевых добавок. М., 2007.
2. Калач А. В., Зяблов А. Н., Селеменев В. Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей : монография. Воронеж, 2011.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛИНОПТИЛОЛИТОВОГО ТУФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА ЮГРЫ

Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, С. Ю. Васильева, В. Ф. Селеменев, М. Н. Артамонова

*Воронежский государственный университет,
394018, Воронеж, Университетская пл., 1
E-mail: takrys@yandex.ru*

Исследуемый клиноптилолитовый туф Люльинского месторождения, расположенного на территории Березовского района Ханты-Мансийского автономного округа Югры, по данным рентгенофазового анализа представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которой является клиноптилолит (68 %). В качестве примесных фаз обнаружены фазы кварца (α -SiO₂), кальцита, филлипсита, минералы семейства монтмориллонита. Методом эмиссионного спектрального анализа установлено присутствие в образце марганца (0,07 %), железа (более 3,0 %), титана (0,13 %), циркония (0,016 %) и других элементов, содержание которых значительно ниже 0,001 %. В настоящее время данный клиноптилолит рекомендован в качестве энтеросорбента «Климонт».

Мольное отношение Si/Al, равное 3,9, позволяет отнести клиноптилолит к высококремнистым и достаточно устойчивым к дей-

ствию температур и кислот природным сорбентам. Обменная емкость клиноптилолитового туфа, определенная по ионам аммония, составляет 1,90 ммоль/г. На ИК-спектре клиноптилолита внутренние деформационные колебания и антисимметричные валентные колебания связи Si–O(Al) проявляются при 456 и 1041 см⁻¹. Полоса поглощения при 759 см⁻¹ обусловлена симметричными валентными колебаниями связи Si–O. Максимум поглощения при 574 см⁻¹ относится к колебаниям цепочек алюмокремнекислородных тетраэдров. Валентные и деформационные колебания молекул воды, присутствующих в сорбенте, наблюдаются при 3736, 3603, 3288 и 1646 см⁻¹.

Методом адсорбции/десорбции азота определены структурные характеристики сорбента (табл.). Установлено, что в структуре клиноптилолита преобладают мезопоры размером 3,5 нм.

Параметры пористой структуры сорбента, рассчитанные по методу адсорбции/десорбции азота

Клиноптилолит	Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г		
	S _{ВЕТ}	S _{ПН}	V _{TOTAL} (BET)	V _{MESO} (BJH)	V _{MICRO} (t-plot)
	7.9	7.5	0.015	0.027	0.002

Экспериментальные данные динамической термогравиметрии указывают на три кинетически неравноценным неравноценные формы связи воды, выделяющейся в интервале температур 323–763 К. Определены количественные характеристики распределения молекул воды в клиноптилолите. На кривой дифференциального термического анализа выделению воды соответствует эндотермический эффект с максимумом при 405 К и порогом при 543 К. Суммарное значение энтальпии дегидратации равно 38,7 кДж/моль.

Методом конкурентной адсорбции воды и толуола установлено меньшее сродство сорбента по отношению к толуолу. Вид выходных кривых предполагает различие в механизме массопереноса воды и толуола в сорбенте. Рассчитанный индекс гидрофобности для клиноптилолита составил 2,9.

АНАЛИЗ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ ИЗ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА

**Е. В. Васильева, Т. Г. Черкасова, С. П. Субботин,
А. В. Неведров, А. В. Папин, Е. А. Кошелев**

*Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева,
650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru, kleossa@yandex.ru*

В настоящее время вопросы повышения качества кокса и увеличения его выхода, а также прогнозирования выхода других химических продуктов коксования (каменноугольной смолы, сырого бензола, аммиака, сероводорода, коксового газа и др.) приобретают особую актуальность. Значение этих проблем еще более усугубляется ухудшением сырьевой базы коксования, связанной с нестабильностью как марочного состава поставляемых углей и угольных концентратов, так и непостоянством показателей их качества. Отрицательный эффект ухудшения марочного состава угольных концентратов можно компенсировать повышением уровня управления качеством угольных шихт, которое прежде всего основывается на показателях химико-технологических свойств сырья [1, с. 121]. Следовательно, комплексное исследование углей, используемых в процессе коксования, является актуальной задачей.

С этой целью кафедрой химической технологии твердого топлива института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева совместно с ОАО «Кокс» (Кемерово) проводятся исследования, направленные на изучение выхода химических продуктов коксования из углей Кузнецкого бассейна. Они производятся на установке определения выхода химических продук-

тов коксования по ГОСТ 18635–73 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования». Сущность метода состоит в нагревании испытуемого угля или угольной смеси до 900 °С в пятисекционной печи коксования и пиролизе образующихся продуктов с последующим определением их выхода гравиметрическим и аналитическими методами. Основными достоинствами метода являются точность, воспроизводимость и хорошее соотношение с технологическими показателями выхода химических продуктов коксования [2, с. 32].

Кроме этого, также проводятся исследования, направленные на определение показателей качества исследуемых углей по данным технического, элементного и петрографического анализа.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что природа углей оказывает большое влияние на выход химических продуктов коксования. Помимо марки углей, при составлении шихт для коксования необходимо учитывать комплекс факторов, определяющих как степень метаморфизма, так и элементный и петрографический составы углей. Результаты проведенных исследований и их анализ могут быть применены для прогнозирования выхода химических продуктов в процессе коксования по параметрам исходного сырья.

*Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания
Минобрнауки Российской Федерации № 10.782.2014К.*

Библиографический список

1. Федорова Н. И., Заостровский А. Н., Зубакина В. А. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2015. № 5.
2. Котелец М. С., Новиков В. Н., Горелов П. Н. // Кокс и химия. 1977. № 3.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОНСО 4R (E-124) И КАРМУАЗИНА (E-122) В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ

Е. В. Булычева, А. А. Николаева, Е. И. Короткова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: ivanovaaa@tpu.ru*

Разработка новых методов обнаружения и количественного определения синтетических красителей в продуктах питания является актуальной задачей для решения проблем контроля качества и безопасности продуктов питания [1].

Целью научной работы является разработка флуориметрической методики определения синтетических пищевых красителей понсо 4R (E-124) и кармуазина (азорубин, E-122) в безалкогольных напитках.

Выбор флуориметрического метода анализа обусловлен его высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью по сравнению с другими известными методами (спектрофотометрическими, электрохимическими и хроматографическими), поэто-

му он особенно эффективен для определения низких содержаний искомых веществ.

Для определения красителей в пищевых продуктах были подобраны рабочие условия проведения анализа с использованием стандартного вещества красителя. Кармуазин: длина волны возбуждения 515 нм, интервал регистрации от 535 до 700 нм. Понсо 4R: длина волны возбуждения 330 нм, интервал регистрации от 350 до 600 нм. Анализ пищевых синтетических красителей проводили на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама».

Количественное содержание пищевых красителей в исследуемых образцах определяли с помощью градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресцентного сигнала от концентрации красителя.

Результаты определения синтетических пищевых красителей (мг/л) в безалкогольных напитках флуориметрическим и спектрофотометрическим методами

Синтетический пищевой краситель	Напиток	Флуориметрическая методика	Спектрофотометрическая методика
Понсо 4R (E-124)	«Приятный день» (тропический микс)	12,61±0,16	10,87±0,1
	«Японская груша»	30,8±1,34	29,21±0,47
Кармуазин (азорубин, E-122)	«Королевский пингвин» (вишня)	36,16±2,07	38,07±0,49
	«Шампусенок» (вишня, арбуз)	4,13±0,14	4,92±0,38

Проведенные исследования показали, что создаваемый подход позволяет провести качественное и количественное определение

синтетических красителей в продуктах питания без использования сложной и трудоёмкой пробоподготовки исследуемого объекта.

Библиографический список

1. Колмакова, Н. С. Последние исследования в области безопасности синтетических красителей. Тенденции развития рынка // Пиво и напитки. 2008. № 5. С. 56–57.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ

Е. П. Харнутова

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
E-mail: harnutova@chem.asu.ru*

Сера принадлежит к широко распространенным в земной коре элементам. Самородная сера встречается в самых верхних слоях земной коры и на ее поверхности иногда в значительных количествах. Она образуется вулканическим путем или же в результате разложения сульфатов или сульфидов металлов и окисления сероводорода. Известно большое число минералов-сульфидов, состав которых может быть и простым, и сложным. К числу наиболее распространенных сульфидов относятся сфалерит ZnS , галенит PbS , пирит FeS_2 , халькопирит $CuFeS_2$, пирротин $Fe_n S_{n+1}$ и др.

Сульфиды различаются характером и типом связи, большим разнообразием кристаллических структур, склонностью к образованию цепочечных структур, нестехиометричностью составов твердых фаз с областями гомогенности, изменяющимися в сравнительно широких пределах [1, с. 186].

При определении серы в минералах-сульфидах проводят определение: общего содержания серы; содержания сульфатной серы; содержания сульфидной серы; содержания элементарной (самородной) серы.

При определении общего (валового) содержания серы для разложения навески минерала и окисления сульфидной серы применяют щелочное сплавление, спекание

и кислотное разложение. Большая часть методов определения общего содержания серы основана на окислении всей серы и переводе ее в растворимые сульфаты с последующим осаждением сульфат-иона хлоридом бария и взвешиванием сульфата бария [2]. Существуют и экспресс-методы определения серы окислением до SO_2 или восстановлением до H_2S [3].

При определении содержания сульфатной серы навеску обрабатывают хлороводородной кислотой в отсутствие окислителя. Содержание сульфидной серы обычно вычисляют по разности между общим содержанием серы и содержанием сульфатной серы. Серу сульфидов, растворяющихся в хлороводородной кислоте, можно определять прямым путем, улавливая выделяющийся сероводород. При определении сульфидной серы не рекомендуется тонко растирать пробу и держать ее в растертом виде длительное время, так как при этом возможно окисление сульфидной серы в сульфатную.

Элементарную серу экстрагируют органическими растворителями, например, сероуглеродом. Более быстрым является объемный метод определения самородной серы, основанный на определении количества тиосульфата, образующегося при взаимодействии серы с сульфатом натрия [3].

Библиографический список

1. Харнутова Е. П., Перов Э. И. // Известия Алтайского государственного университета. 2010. № 3/2.
2. Ирхина (Харнутова) Е. П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов : дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2000. 208 с.
3. Бусев А. И., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. М., 1975. 272 с.

ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕЙ КУЗБАССА РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Е. Р. Хабибулина^{1,2}, З. Р. Исмагилов², Н. В. Журавлева^{1,2}, Р. Р. Потоккина^{1,2}, С. А. Созинов²

¹Западно-Сибирский испытательный центр,
654006, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9
E-mail: main@zsic.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
(Институт углехимии и химического материаловедения),
650065, Кемерово, пр. Советский, 18
E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются частью органической массы углей и относятся к экотоксикантам. Содержание индивидуальных ПАУ в углях зависит от типа исходного растительного материала, участвующего в этапах углеобразования, а также термодинамических условий протекания данного процесса. Изучение содержания ПАУ в углях актуально во многих аспектах. Во-первых, для уточнения структуры органической массы угля, частично состоящей из фрагментов молекул ПАУ, во-вторых, для определения степени токсичности сырья, продукции и атмосферного воздуха угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий. В качестве объекта исследования выбрана серия углей Кузнецкого угольного месторождения с различной степенью метаморфизма.

Спектры ¹³C высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB с использованием стандартной методики при частоте 75 МГц. В качестве стандартного вещества использовался тетраметилсилан. По результатам исследования угольных образцов методом ЯМР-спектроскопии в ряду метаморфизма возрастает содержание углерода в структурных фрагментах от ароматических колец, пропорционально уменьшается вклад от концевых

атомов алкильных фрагментов (CH₃-, CH₂=) и кислородсодержащих групп, степень ароматичности возрастает.

Для извлечения ПАУ из проб угля использовалась экстракция дихлорметаном в ультразвуковом поле с заменой растворителя на ацетонитрил. Определение качественного и количественного состава ПАУ в угле проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC-20AD Prominence («Shimadzu», Япония). По результатам исследования выявлена закономерность изменения суммарного содержания ПАУ при увеличении зрелости углей, имеющая вид, близкий к параболической зависимости.

По данным ЯМР-спектроскопии с увеличением стадии метаморфизма углей наблюдается возрастание числа ароматических ядер и атомов углерода, происходит уменьшение числа функциональных групп и сближение ароматических колец. Кроме того, постепенно увеличивается содержание ПАУ, достигая максимума для коксующегося угля. При анализе результатов исследований в ряду углей, включая тощие, наблюдается снижение суммарного содержания ПАУ, система становится жестко связанной и химически малореакционноспособной.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕЛЕНГИ

И. А. Павлов^{1,2}, С. Д. Урбазаева¹, В. Г. Ширеторова^{1,2}, Л. Д. Раднаева^{1,2}

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

E-mail: info@binm.bsnet.ru

²Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 «а»

E-mail: univer@bsu.ru

К числу объектов в центральной зоне Байкальской природной территории, требующих особого внимания, является экосистема реки Селенги, несущая до 50 % водного и более 50 % химического стока. Эта река является ключевым фактором устойчивости экосистемы озера Байкал. Несмотря на значительный объем научных и прикладных исследований рек бассейна озера Байкал, Селенга и ее дельта остаются важнейшими объектами изучения, в которых наблюдаются сезонные изменения микроэлементного состава поверхностных вод и донных отложений. Для понимания процессов, происходящих в реке и дельте, в условиях изменения климата и увеличивающейся антропогенной нагрузки необходим комплексный системный подход. Системные исследования поверхностных вод и донных отложений на загрязнение тяжелыми металлами проводятся нами с 2001 г. по настоящее время.

По данным многолетних результатов исследования дельты Селенги, полученных в 2001–2015 гг. [1, 2], отмечено, что изменение гидрологических условий на Селенге в значительной степени определяет динамику концентраций химических компонентов в реке и протоках ее дельты. Получены данные сезонной динамики концентрации металлов Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Co, Cd и Pb в воде, донных отложениях. За период наблюдений установлены общие тенденции распределения эле-

ментов по протокам. Также были исследованы пространственное распределение физико-химических показателей и основного ионного состава поверхностной воды Селенги и ее притоков на территории России от пгт. Наушки до ее дельты. Нужно отметить, что в течение 2013–2015 гг. водность Селенги оставалась пониженной, определяя сохранение маловодного периода, продолжающегося с 1996 г.

В 2015 г. в поверхностных водах дельты Селенги, как и в предшествующем 2014 г., отмечались высокие значения содержания меди практически во все сезоны, они превышали значения ПДК в 5–12 раз. Межгодовая динамика содержания цинка в период открытого русла 2013–2015 гг. показала, что в 2014 г. фиксировалось высокое содержание цинка в сравнении с 2013 и 2015 гг., в особенности в июле 2014 г., когда значения ПДК были превышены в 7–8 раз. Во внутригодовом аспекте отмечается сезонная динамика пространственного распределения состава поверхностной воды дельты Селенги наименее загрязненная вода отмечается в летний период за счет разбавления. В пробах воды, отобранных в весеннее половодье, наблюдается повышенное содержание компонентов за счет поступления загрязняющих веществ с водосборной площади тальными водами. В осенний период происходит снижение концентрации основных компонентов.

Библиографический список

1. Хажеева З. И., Урбазаева С. Д., Тулохонов А. К., Плюснин А. М., Сороковицова Л. М., Синюкович В. Н. Тяжелые металлы в воде и донных отложениях проток дельты р. Селенги // Геохимия. 2005. № 1. С. 105–111.

2. Урбазаева С. Д., Хажеева З. И., Раднаева Л. Д., Тулохонов А. К., Бешенцев А. Н. Основные формы миграции и распределение тяжелых металлов в воде, на взвесах и в донных отложениях проток дельты р. Селенга // Инженерная экология. 2012. № 4. С. 36–41.

ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ОКРЕСТНОСТЯХ АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

В. В. Коковкин^{1,2}, О. В. Шуваева^{1,2}, С. В. Морозов^{2,3}, В. Ф. Рапута⁴, Н. Ф. Бейзель^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
E-mail: basil@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

⁴Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6

Исследование состава проб воздуха, почвенного, растительного и снежного покровов, отобранных в окрестностях антропогенных источников, дает информацию о поступлении загрязняющих веществ. При этом наиболее удобным и экономичным способом получения данных является исследование снежного покрова. Особый интерес снежный покров представляет при изучении процессов длительного загрязнения (месяц, сезон), поскольку как естественный планшет-накопитель дает действительную величину сухих и влажных выпадений в холодное время года.

В докладе проводится обзор экспериментальных и теоретических методов исследования аэрозольного загрязнения снежного покрова в окрестностях целого ряда антропогенных источников (угольные котельные и ТЭЦ, автотрассы, промышленные предприятия и т. д.). После отбора по оптимальным маршрутам наблюдений пробы анализировали в лабораториях институтов. Органические компоненты определяли экстракцией из всего объема нефилтрованной пробы, неорганические — после фильтрования через фильтры разных размеров пор. Изучали влияние режима топления проб на результаты анализа, распределение макро- и микро-

элементов между твердой и жидкой фракциями снеготалых вод, дисперсный и фазовый составы твердого осадка. Для определения компонентов проб использовали методы атомно-эмиссионной спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, капиллярного электрофореза, хромато-масс-спектрометрии, ионометрии, кондуктометрии и др.

На основе постановок обратных задач переноса примесей в приземном и пограничном слое атмосферы дано описание моделей восстановления полей аэрозольных выпадений для различных типов источников Западной и Восточной Сибири. Обсуждается использование методов последовательного анализа данных мониторинга и планирования маршрутных снеговых съемок.

Представляемое исследование дает основу для организации комплексной системы эколого-аналитического контроля. Она включает следующие основные элементы системы: проведение измерений с использованием математических методов планирования маршрутных снегосъемок, химического анализа нормируемых параметров выбросов, интерпретацию данных точечных наблюдений, выработку рекомендаций по оптимизации снижения выбросов.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИТЕРПЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ ИЗ РАСТЕНИЙ РОДА *ACONITUM*

Л. И. Соколова, Е. Л. Афанасьева, А. В. Роднова, Н. А. Сонкина, П. Г. Горовой

Дальневосточный федеральный университет,
690950, Владивосток, ул. Суханова, 8
E-mail: lisokolova@bk.ru

В настоящее время около 40 % всех лекарственных препаратов производится из лекарственного растительного сырья. Все возрастающий интерес к растительным лекарственным средствам обусловлен прежде всего тем, что в случае рационального применения фитопрепараты, как правило, сочетают в себе хороший терапевтический эффект и относительную безвредность. Каждое лекарственное растение содержит в себе основное действующее вещество, которое и является лекарственным средством. В растениях родов *Aconitum* (борец), *Delphinium* (живокость), *Consolida* (сокирка) и *Garrya* (гаррия) таким действующим веществом являются дитерпеновые алкалоиды. К настоящему времени накоплено и обобщено огромное количество данных по структуре, свойствам и физиологической активности этого класса соединений. На территории Приморского края произрастает около 15 видов аконитов, среди них *Aconitum coreanum*, *Aconitum kusnezoffii* и *Aconitum kirinense* Nakai. Цель работы — сравнить методы выделения дитерпеновых алкалоидов из растений рода *Aconitum* и идентифицировать дитерпеновые алкалоиды исследуемых растений. Растение *Aconitum coreanum* (Levl.) Rapaics исследовано нами впервые.

Сравнение различных методов выделения дитерпеновых алкалоидов показало преимущество метода непрерывной экстракции в аппарате Сокслета с применением хлороформа в качестве экстрагента. Определено содержание дитерпеновых алкалоидов в различных частях исследованных растений. Показано, что в пересчете на абсолютно сухое вещество составляет $1,17 \pm 0,15$ % в *Aconitum coreanum*, $1,11 \pm 0,12$ % — в *Aconitum kirinense* и $1,21 \pm 0,10$ — в *Aconitum kusnezoffii*.

Методами ГХ–МС, ВЭЖХ–МС и масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI) в растении *Aconitum kirinense* Nakai идентифицированы тугиаконитин, лепенин, акирин, киринин А, киринин, эксцельзин, в *Aconitum coreanum* — алкалоиды: Гуан-фу основание G, Гуан-фу основание F, Гуан-фу основание A, Акорин. Гуан-фу основание G впервые обнаружено в растении *Aconitum coreanum*, произрастающем в Приморском крае. В *Aconitum kusnezoffii* идентифицированы аконитин, мезаконитин, гипаконитин, бензоилаконин и бензоилгипоконин.

Растения *Aconitum kirinense* Nakai, *Aconitum kusnezoffii* и *Aconitum coreanum*, произрастающие на территории Приморского края, являются перспективным источником получения биологически активных дитерпеновых алкалоидов.

ЭКСТРАКЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Л. С. Егорова, Б. И. Петров, С. В. Темерев

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
E-mail: egorova@chem.asu.ru*

Химический мониторинг фенолов в природных, сточных и питьевых водах — актуальная эколого-химическая проблема. В суммарной химической нагрузке на водные экосистемы сложно рассчитать вклад техногенных точечных источников и диффузных источников. Несмотря на многочисленные публикации [1], аналитики предпочитают экстракцию в сочетании с доступным инструментальным методом: фотометрии [2], флуоресценции [3], газовой, жидкостной, тонкослойной хроматографии. Ранее химический мониторинг фенолов реализован в речных водах с экстракционным концентрированием и фотометрическим определением «фенольного индекса». ISO-методика определения фенольного индекса основана на взаимодействии фенолов с 4-аминоантипирином при pH $10,00 \pm 0,20$ в присутствии гексацаноферрата (III) калия с образованием концентрата антипириновых красителей хлороформом. Методика получила название «фенольный индекс».

Предпочтительнее применять в гидрохимическом мониторинге два независимых метода с принципиально различным способом регистрации аналитического сигнала. Стандарт [3] рекомендует флуориметрическую методику измерений массовой концентрации фенолов в пробах природной,

питьевой и сточной воды. Методика основана на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции гидроксидом натрия и измерении массовой концентрации по интенсивности флуоресценции фенолов. Перспективно концентрирование *in situ* фенолов из поверхностных вод без органического растворителя в системах вода — производное пиразолона — органическая кислота [4] с протолитическим взаимодействием между основанием и кислотой наиболее перспективен. Он позволил реализовать на практике принципы «зеленой» химии и унифицировать подготовку образцов анализа.

Унификация не только дает возможность сочетать реагенты (антипирин [4], R-диантипирилметаны) с рядом твердых органических (салициловых, сульфо-) и минеральных кислот, но и в том же концентрате определять мешающие нитрит-анионы и катионы железа (III). На практике реализован химический мониторинг фенолов природной, сточной, водопроводной вод, апробированы комбинированные экстракционно-флуориметрические методики с бутилацетатом и без органического растворителя. Выявлены особенности и экстракционные преимущества систем вода — производное пиразолона — нафталин-2-сульфо кислота.

Библиографический список

1. Коренман Я. И., Суханов П. Т. Концентрирование и определение фенолов. Воронеж, 2005. 260 с.
2. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам : энциклопедический справочник. 3 изд., перераб. и доп. М., 2000. 848 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.117–97: Методика выполнения измерений массовых концентраций фенолов в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе «ФЛЮОРАТ-02».
4. Темерев С. В., Петров Б. И., Егорова Л. С. Химический мониторинг фенолов в водах // Известия Алтайского государственного университета. Серия: Химия. 2005. № 3/1 (83). С. 230–236.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БАЙКАЛЬСКИХ АМФИРОД В ПРОЦЕССЕ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА

Л. Ф. Парадина¹, О. А. Ладенкова¹, Л. А. Павлова²

¹Лимнологический институт СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

E-mail: paradina@lin.irk.ru

²Институт геохимии СО РАН,
664033, Иркутск, Фаворского, 1А

E-mail: pavpla@igs.irk.ru

Среди байкальских гидробионтов богатейшей в видовом отношении группой считаются раки из отряда амфипод. Они заселили в озере практически все места обитания от уреза воды до максимальных глубин. На каменистой литорали Байкала это одна из основных групп бентоса. По данным биомониторинга гаммариды являются наиболее эффективными индикаторами изменения уровня загрязнения среды, способны аккумулировать загрязняющие вещества из воды или пищи. В данной работе предпринята попытка оценить, как меняется элементный состав прибрежных видов бокоплавов *E. verucosus*, *E. vittatus*, *E. cyaneus* в зависимости от видовой принадлежности, пола, стадии развития.

Амфипод отбирали в прибрежной зоне оз. Байкал (залив Лиственничный) на глубине до 0,5 м в течение 2010–2014 гг. весной, летом и осенью. В лаборатории животных рассаживали по видам в отдельные сосуды, заполненные байкальской водой. Экспериментальные камеры содержали при оптимальных условиях, аэрировали. В процессе подготовки к анализу ракообразных несколько суток выдерживали в дистиллированной воде. Яйца, эмбрионы и молодь выделяли из выводковой сумки самок, взрослых животных сортировали по размерно-возрастным группам. Весь материал тщательно очищали от инородных частиц.

Накопление и распределение элементов от Li до U в амфиподах оценивали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Пробы гомогенизи-

ровали, высушивали до постоянного веса при температуре 105 °С, разлагали в открытых системах способом кислотного разложения при ультразвуковом воздействии. Измерения выполняли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500 с. Для построения калибровочных графиков использовали многоэлементные растворы (CLMS-1, CLMS-2, CLMS-4, USA). В качестве внутреннего стандарта добавляли In. Правильность полученных результатов проверяли с помощью стандартного образца БОк-2 (ГСО № 9055–2008) и способом добавок. Относительные среднеквадратичные отклонения вблизи предела обнаружения не превышали 0,35.

Морфологию и вещественный состав отдельных особей на разных стадиях жизни изучали с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Бентосные организмы фиксировали, затем либо высушивали в критической точке, либо заливали эпоксидной смолой и приготавливали тонкие срезы. Препараты наклеивали на углеродную пленку и напыляли золотом. Содержания элементов (С, N, O, Ca, P, Na, K, Cu, Fe, Si, Al) определяли на рентгеновском микроанализаторе JXA8200, снабженном энергодисперсионным спектрометром EX-84055MU.

В результате проведенных исследований отмечена зависимость химического состава амфипод от вида, половой принадлежности, стадии развития. Перед линькой в тканях бокоплавов накапливается ряд минеральных соединений, увеличивается количество кислорода.

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВА АНТИОКСИДАНТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Н. В. Сизова

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
634021, Томск, пр. Академический, 4
E-mail: SizovaNV@mail.ru*

Анализ многокомпонентных объектов, выделенных из природного сырья, на содержание биологически активных веществ (БАВ) — задача всегда актуальная. Многие минорные компоненты липидных экстрактов растений, торфа, продуктов пчеловодства проявляют способность тормозить реакции окисления и могут быть отнесены к классу антиоксидантов (АО). Как правило, натуральные антиоксиданты одновременно проявляют противовирусный, противовоспалительный эффект, поэтому АО-активность может служить одним из критериев лечебной ценности экстрактов.

Ранее мы показали, что основную АО-активность в маслах проявляют гомологи токоферола, которые количественно точно определяются методом микрокалориметрии (МК) [1]. Флавоноиды, полифенолы, катехины липофильных экстрактов менее активны и важны скорее как компоненты-синергисты. По суммарному содержанию экстрагированных соединений можно провести оценку эффективности экстракции [2], что позволяет правильно выбрать технологию выделения БАВ. Наши измерения показали, что масляные экстракты, полученные непосредственно экстракцией маслом растительного сырья, проявляют меньшую АО-активность, чем экстракты, полученные

углекислотой или органическими растворителями.

Используемый в работе метод МК основан на регистрации теплоты реакции окисления модельной реакции инициированного окисления кумола, что по периоду индукции окисления позволяет оценивать суммарное содержание антиоксидантов в многокомпонентных объектах. Методика измерений и прибор микрокалориметр МКДП-2 описаны в работах [1, 2].

В работе исследовали масла и экстракты растительного сырья, полученные экстракцией маслом, углекислотой, органическими растворителями. Исходным сырьем для экстракции служили травы, ягоды, прополис, торф и т. д.

Показано, что методика МК применима для изучения активности липидных антиоксидантов независимо от природы исходного сырья и используемого экстрагента. Из исследованных нами объектов максимальная концентрация антиоксидантов установлена в углеводородных экстрактах ягод и углекислотных экстрактах шалфея, розмарина, прополиса. Для растительных масел методика позволяет точно определить содержание и рассчитать константу скорости ингибирования для токоферолов; что, по нашим данным, позволяет оценить качество исходного сырья и технологию получения масла.

Библиографический список

1. Патент № 224205 з. № 2003116887 пр 5.06.2003: Способ количественного определения токоферолов в растительных маслах / Великов А. А., Сизова Н. В. Опубл. 27.03.2005 // БИ. 2005. № 9.
2. Сизова Н. В. Оценка эффективности экстракции растительного сырья по содержанию липидных антиоксидантов // Свободные радикалы и антиоксиданты в химии, биологии и медицине: материалы Международной научно-практической конференции. Новосибирск, 2013. С. 107–109.

АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ

Н. В. Никитченко, И. А. Платонов, Л. В. Павлова, Е. А. Мазницyna

*Самарский национальный исследовательский университет
им. Академика С. П. Королева,
443086, Самара, Московское шоссе, д. 34
E-mail: navinita@mail.ru*

На сегодняшний день в пищевой и фармацевтической промышленности широко используют многие дикорастущие растения. Ценность данных растений состоит в том, что они содержат большое количество биологически активных веществ. Одним из таких растений является арония черноплодная, известная под названием «черноплодная рябина». Ягоды аронии содержат Р-витаминный комплекс, состоящий из флавоноидов, катехинов, антоцианов, а также большое количество аскорбиновой кислоты; дубильные вещества, органические кислоты и др.

Флавоноиды обладают антиокислительной активностью, которой придают большое значение при лечении рака, атеросклероза, гипертонической болезни и других не менее распространенных и тяжелых заболеваний [1].

Органические кислоты, содержащиеся в плодах, придают продуктам приятный вкус, утоляют жажду, задерживают развитие бактерий, играют важную роль в процессах об-

мена веществ и функции желудочно-кишечного тракта [2].

Целью настоящего исследования являлось получение экстрактов черноплодной рябины и определение в них органических кислот и флавоноидов.

В работе были приготовлены спиртовые и водные экстракты. В качестве экстрагентов использовали этанол, воду и субкритическую воду. Определение органических кислот и флавоноидов проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ООО «Люмэкс-Маркетинг», Санкт-Петербург).

Также определяли антоцианы на жидкостном хроматографе Shimadzu с диодно-матричным детектированием

Результаты исследований показали, что качественный и количественный составы полученных экстрактов черноплодной рябины различны. По полученным хроматографическим и электрофоретическим профилям можно выявлять фальсификаты сырья.

Библиографический список

1. Крупенникова В. Г., Федосеева Г. М. // Сибирский медицинский журнал. 2008. № 2. С. 78–80.
2. Лифляндский В. Г. Новейшая энциклопедия здорового питания. СПб., 2004. 384 с.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАК ЛЕТОПИСЬ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДСКИХ ОЗЕР

Н. С. Ларина, М. А. Абрамова, А. С. Симоненко, Е. С. Ларина, А. В. Хмара

*Тюменский государственный университет, 443086, Тюмень, ул. Володарского, 6
E-mail: nslarina@yandex.ru*

В последние годы при мониторинге водных объектов, изучении динамики их развития и оценке степени антропогенного воздействия на водный объект все чаще используют послойный анализ донных отложений [1–3]. Особенно важной эта информация становится при отсутствии данных по мониторингу вод в предыдущий период.

Целью данной работы являлось установление особенностей геохимического состава донных отложений озер для установления динамики изменения антропогенной нагрузки, характера и источников загрязнения на примере некоторых городских водных объектов Тюмени.

В качестве объектов мониторинга были выбраны несколько озер различного происхождения, расположенных на территории города и активно используемых его жителями для отдыха. Для осуществления комплексного подхода к мониторингу одновременно производился отбор воды и колонки донных отложений, а также прибрежных почв

[4]. На ряде исследуемых озер ранее проводился мониторинг воды в течение ряда лет, что позволило сопоставить данные, получаемые при анализе вод и послойном анализе донных отложений [5].

Полученные данные позволяют утверждать, что послойный мониторинг донных отложений дает более полное представление о состоянии и развитии водных объектов и позволяет с существенно большей достоверностью судить об изменении антропогенной нагрузки в индустриальный период, оценивать ее интенсивность. Данный метод имеет преимущество и с точки зрения оценки возможного вторичного загрязнения водных объектов из донных отложений, так как позволяет избежать усреднения пробы при отборе проб дночерпателем [6], что часто искажает результаты и не всегда отражает реальное положение водного объекта. Особый интерес в этом плане представляет определение форм нахождения элементов, характеризующих доступность элементов.

Библиографический список

1. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М., 2010. 268 с.
2. Даульвальтер В. А. Оценка токсичности металлов, накопленных в донных отложениях озер // Водные ресурсы. 2000. Т. 27, № 4. С. 469–476.
3. Морозова Н. В., Ларина Н. С., Котова Т. П., Шайхутдинова Д. З. Особенности геохимического распределения валового содержания ртути в донных отложениях озер Западной Сибири // Вестник Тюменского гос. ун-та. 2015. Т. 1, № 1 (1). С. 65–73.
4. Комплексное гидрохимическое и биологическое исследование качества вод и состояния водных и околотовных систем: методическое руководство / под общ. ред. Т. И. Моисеенко. Тюмень, 2011. 128 с.
5. Ларина Н. С., Гусельников В. Л., Устименко А. А. Комплексный геохимический мониторинг озера Цимлянское (г. Тюмень) // Вестник Тюменского гос. ун-та. 2015. Т. 1, № 2 (2). С. 74–83.
6. Ларина Н. С., Шелпакова Н. А., Ларин С. И., Дунаева А. П. Оценка химико-экологического состояния водоемов по результатам анализа вод и донных отложений // Успехи современного естествознания. 2008. Т. 7. С. 56–58.

**Работа выполнена по программе гранта РФФИ, проект № 14–05–00956.*

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В МЕДИЦИНЕ

В. И. Отмахов, И. С. Кускова, Е. С. Рабцевич, Е. В. Петрова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 36
E-mail: otmahov2004@mail.ru*

Стабильность химического состава организма является одним из важнейших и обязательных условий его нормального функционирования. Соответственно, отклонения в содержании химических элементов, вызванные экологическими и климатогеографическими факторами, могут приводить к широкому спектру патологических состояний здоровья человека. В свою очередь заболевания могут стать причиной изменения элементного статуса человека. В отличие от органических веществ, химические элементы не синтезируются в организме: мы получаем их с пищей, водой, вдыхаемым воздухом, а потому не всегда можем самостоятельно проконтролировать их количество. Это можно сделать, сдав анализ на макро- и микроэлементы.

В современной практике диагностики макро- и микроэлементов в организме человека существуют методы их определения в цельной крови, моче, волосах, слюне, зубном дентине и костной ткани. Последнее десятилетие в медицине для коррекции нарушений элементного обмена все чаще применяют лекарственные растения. Именно в растениях микроэлементы взаимосвязаны с биологически активными соединениями, что улучшает их усвояемость в организмах человека или животного.

Микроэлементарная коррекция является новым шагом в развитии современной медицины. Создана новая методика с применением дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа с многоканальным анализатором эмиссионных спектров, позволяющая экспрессно с высокой точностью проводить определение химического состава биосубстратов, сравнить полученные данные с референсными значениями для пола, возраста и выявлять значимые отклонения. Это

дает возможность оценить функциональное состояние отдельных органов, тканей, систем и всего организма в целом, сформировать наиболее оптимальную и строго индивидуальную схему коррекции отклонений и профилактических мероприятий.

С учетом предлагаемого способа пробоподготовки методика прошла метрологическую аттестацию и введена в соответствующий реестр (Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016 от 02.02.2016). Кроме того, предложен алгоритм аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов. Разработаны подходы к анализу растений, водных вытяжек, фракций биологически активных веществ (БАВ) и мозговой ткани подопытных крыс. В результате проведенных исследований установлена ярко выраженная ритмомодулирующая активность водных экстрактов некоторых растений и изолированы группы биологически активных веществ (БАВ) с повышенным содержанием контролируемых элементов. Выявлена перспективная группа БАВ для дальнейшего изучения и создания на ее основе препаратов с высокой биологической активностью. Работа выполнена в аккредитованном Томском региональном центре коллективного пользования (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.517686) Национального исследовательского Томского государственного университета (ТГУ). Исследования выполнялись в рамках Федеральной целевой программы (ФЦП РФ). Субсидия 14.594.21.0001 от 15 августа 2014 г. «Развитие Томского регионального центра коллективного пользования научным оборудованием для реализации перспективных междисциплинарных исследовательских проектов по направлению «Клеточная и регенеративная медицина».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТРАТ-ИОНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Е. В. Полякова¹, О. В. Шуваева¹, А. С. Борисов²

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
E-mail: e_polyak@niic.nsc.ru

²Новосибирский научно-исследовательский институт патологии кровообращения
им. академика Е. Н. Мешалкина,
630055, Новосибирск, ул. Речкуновская, 15

При проведении гемодиализа пациентам с нарушениями работы почек используют растворы, содержащие цитрат натрия. Во время процедуры возникает необходимость контролировать содержание цитрат-иона в крови для корректирования условий гемодиализа. Высокое содержание хлорид-иона в крови и её компонентах затрудняет анализ. Широкое распространение для анализа биологических объектов получил метод капиллярного электрофореза (КЭФ). Простота, экспрессность, малый расход пробы и реагентов делают КЭФ пригодным для рутинного анализа.

Работу выполняли с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 103Р» (НПФ «Люмэкс», РФ) с фотометрическим детектированием на 254 нм (ртутная лампа). Кварцевый капилляр длиной 60 см (эффективная длина 50 см), внутренний диаметр 75 мкм.

Для анализа выбрали электролит состава хромат 10 мМ, ДЭА 40 мМ, обеспечивающий противонаправленное движение анионов и электроосмотического потока. Для расчета концентрации использовали внутренний стандарт, в качестве которого в пробу на этапе пробоподготовки добавляли фторид-ион с близким значением электрофоретической подвижности, что позволило уменьшить погрешность, связанную с изменением времени выхода и площади. Предложена схема кондиционирования капилляра, включающая промывку щелочью, водой и электролитом, эффективная при анализе белковосодержащих биологических объектов.

Выбранная схема пробоподготовки включает осаждение белков плазмы крови ацетонитрилом (1:1) с последующим разбавлением раствором фторид-иона и центрифугированием. Результаты анализа подтверждены экспериментом «введено — найдено».

СКРИНИНГОВЫЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТОВ ГИДРОСФЕРЫ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

*А. М. Адам, М. В. Бегун, А. В. Дмитриев, А. Г. Кагиров, Е. А. Купрессова,
А. М. Ледовская, С. В. Романенко, О. Г. Савичев*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30,
E-mail: svr@tpu.ru*

Мониторинг состояния объектов гидросферы в районах нефтегазодобычи становится все более актуальным, так как нефть и нефтепродукты остаются наиболее распространенными в результате хозяйственной деятельности человека загрязняющими веществами, которые в той или иной степени имеют место почти повсеместно. Серьезные загрязнения водных объектов происходят не только сырой нефтью при добыче, но и продуктами ее переработки (бензины, керосины, смазочные масла, растворители и т. п.) в процессах транспортировки и использования данных продуктов [1].

В настоящее время экологический мониторинг объектов гидросферы, находящихся в зоне риска нефтегазового комплекса, в основном осуществляется путем отбора проб и проведения полевых или лабораторных исследований [2]. Электронные измерительные устройства дистанционного наблюдения массово не используются. Получение информации о наличии загрязнения и ухудшении качества вод происходит лишь после получения протокола лабораторных исследований. Кроме того, что данный метод требует значительных издержек на выполнение программ мониторинга, его применение приводит к временной задержке получения данных о состоянии объекта исследо-

вания, а значит, увеличивает экологические риски.

Нами предлагается иной подход к осуществлению контроля загрязнения нефтепродуктами объектов гидросферы, а именно — создание автоматизированной интеллектуальной системы скринингового контроля, позволяющей в режиме реального времени получать необходимую информацию о состоянии водных объектов. Скрининг общего содержания нефтепродуктов позволит вовремя обнаруживать течи и аварийные разливы нефти, определить масштабы загрязнения и локализовать его. Новизна подхода также заключается в том, что по результатам исследования будет возможным довольно точное определение места и времени сброса загрязняющего компонента в водный объект, а значит, и прогнозирование распространения загрязнения, его ранняя ликвидация и минимизация экологического ущерба.

Применение данного метода одновременно с системами дистанционной передачи данных и программным обеспечением, позволяющим задавать определенную программу мониторинга, уже дает устойчивые результаты, а в перспективе может стать основой для разработки целой серии средств автоматизированного контроля, применимых в различных отраслях хозяйственной деятельности.

Библиографический список

1. Савичев О. Г., Гусева Н. В., Куприянов Е. А., Скороходова А. А., Ахмед-Оглы К. В. Химический состав вод Обского болота (Западная Сибирь) и его пространственные изменения под влиянием сбросов загрязняющих веществ // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323, № 1. С. 168–172.
2. Льготин В. А., Савичев О. Г., Нигороженко В. Я. Состояние поверхностных водных объектов, водохозяйственных систем и сооружений на территории Томской области. Томск, 2006. 88 с.

СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПОЛЫНЕЙ ФЛОРЫ СЕВЕРНОЙ И ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ В СРАВНЕНИИ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ

С. В. Жигжитжапова^{1,2}, Л. Д. Раднаева^{1,2}, Т. Э. Рандалова²

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: radld@mail.ru; Zhig2@yandex.ru

²Бурятский государственный университет,
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Исследование состояния растительности как важного компонента экосистемы, обеспечивающего жизнедеятельность других биотических компонентов, имеет важное значение. Актуальным является исследование растений в настоящее время, когда усиливается вторжение человека в природные экосистемы. Изменение окружающей среды в первую очередь должно находить отражение в изменении химического состава метаболитов растений, в частности, в составе биологически активных веществ. Способность растений приспосабливаться к изменяющимся условиям окружающей среды с одновременным повышением вероятности выживания и самовоспроизведения имеет первостепенное значение не только для понимания механизмов адаптации растений, но и для хозяйственной деятельности человека.

Длительное и определенное действие факторов среды может обусловить перестройку биохимического процесса, не изменяя резко морфологии растения. В связи с этим среди низкомолекулярных метаболитов растений большой интерес вызывает группа терпеновых соединений. Известно, что роль монотерпеновых соединений в растениях определяется в основном экологическими функциями и проявляется главным образом во внешней среде за счет испарения в атмосферу.

Исследуемый регион (Байкальский регион, Монголия, Китай) составляет один из ло-

кусов наибольшего разнообразия полыней (*Artemisia L.*) Евразии. Видовое разнообразие полыней и их экологическая пластичность делают их удобными моделями для выявления корреляций «химический состав — среда обитания».

Сравнение собственных и литературных данных показывает, что направления биосинтеза составляющих эфирного масла *Artemisia vulgaris* L., сохраняются вне зависимости от места произрастания и года сбора растений. МГК-анализ показывает, что на общее направление биосинтеза соединений определенных структурных типов влияет степень увлажнения мест произрастания полыни обыкновенной. На графике счетов можно выделить три области: первая область включает европейские страны с гумидным климатом, вторая область — семигумидные территории, третья объединяет семиаридные и аридные территории. При переходе от достаточно увлажненных к сухим условиям происходит увеличение в эфирном масле суммарного содержания и структурного разнообразия сесквитерпеновых соединений. При этом на аридных территориях (на примере растений Бурятии) показано, что в местах, более обеспеченных влагой, полынь обыкновенная накапливает наибольшее количество сесквитерпенов. Недостаток влаги в летний период способствует увеличению доли монотерпеновых углеводородов и их кислородсодержащих производных.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (проект V.46.5.2), при финансовой поддержке РФФИ и правительства Республики Бурятии (научный проект № 15-44-04233 p_сибирь_a) и научно-исследовательской работы проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (Задание № 19.1168.2014/К).

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ

С. В. Лапшина, М. Л. Артамонова, Е. В. Марянина, Г. С. Ананьева

*ПАО «Казаньоргсинтез»,
420051, Казань, ул. Беломорская, 101
E-mail: clo@kos.ru*

Акционерное общество «Казаньоргсинтез» — одно из крупнейших химических предприятий Татарстана и России, единственный отечественный производитель поликарбоната, занимает лидирующие позиции в производстве полиэтилена и полиэтиленовых труб.

Лидирующее положение на рынке мировых нефтехимических компаний обусловлено выпуском продукции стабильно высокого качества благодаря применению современных технологий и организации аналитического контроля на всех этапах производства.

Технологический процесс получения полиэтилена низкого давления, альфа-бутилена, поликарбоната предусматривает использование катализаторов — металлоорганических соединений, содержание которых необходимо контролировать.

Аналитический контроль включает в себя контроль качества исходного катализаторного комплекса, содержание катализатора в технологических потоках и готовой продукции. Широкий диапазон концентраций и различный состав анализируемых объектов предполагает использование различных методов пробоподготовки и регистрации аналитического сигнала.

Для анализа металлоорганических катализаторов (содержащих один из металлов: свинец, титан, алюминий, хром, калий) были предложены следующие аналитические мето-

ды: комплексометрия для определения исходных катализаторов в диапазоне концентраций от 10% масс. до 80% масс., спектрофотометрия для анализа технологических потоков с содержанием металлов в диапазоне (0,1–10) % масс., атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия для анализа остаточного содержания катализатора в готовой продукции (менее 0,1% масс.). Подобраны оптимальные условия проведения измерения, включая градуировку по стандартным образцам.

Изучены особенности пробоподготовки с учетом специфичности состава и агрегатного состояния технологических продуктов. Предложены способы разложения пробы (термическое озоление, кислотное разложение, растворение пробы), позволяющие наиболее полно перевести определяемый компонент в исследуемый раствор. Определена степень разбавления анализируемого потока, обеспечивающая минимальное влияние матрицы на результат измерения величины аналитического сигнала.

Методики измерения содержания катализаторов, разработанные в центральной лаборатории, одобрены разработчиками технологических процессов (AsakiCasei, Япония, Univation, США) и внедрены в план аналитического контроля производства ПАО «Казаньоргсинтез».

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДАМИ УФ-ВИД СПЕКТРОСКОПИИ И ДРУГИМИ ТРЕХ ФОРМ СТАБИЛИЗАЦИИ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА ПРИ СОРБЦИИ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ СВЧ АКТИВИРОВАННЫМ ГИББСИТОМ

Т. В. Ларина, Л. С. Довлитова, А. В. Жужгов, О. П. Криворучко

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
E-mail: larina@catalysis.ru*

При разработке катализаторов химических процессов наиболее важное значение имеет установление форм стабилизации ионов (степень их окисления и координационное число) при сорбции различными кислородсодержащими системами.

В работе нами были изучены две серии образцов Со-Гиббсит (СВЧ) — I (при pH = 4,37) и Со-Гиббсит (СВЧ) — II (при pH = 8,40), полученных нетрадиционным способом в результате взаимодействия водного раствора соли нитрата Co^{2+} с СВЧ активированным Гиббситом в мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении).

Идентификацию электронного состояния (степень окисления и координационное число) катионов кобальта в образцах проводили путем анализа данных УФ-Вид спектроскопии. Установление природы и форм основных элементов, вида их распределения и количества определяли на основании кривых растворения, полученных методом дифференцирующего растворения (ДР) проб образцов Со-Гиббсит (СВЧ) — I и Со-Гиббсит (СВЧ) — II.

Методом УФ-Вид спектроскопии было обнаружено, что при pH=4,37 катионы Co^{2+} стабилизируются в трех формах: октаэдрической и тетраэдрической кислородной координации, а также в тетрагональноискаженной октаэдрической координации. При pH=8,40 ка-

тионы кобальта стабилизируются в виде трех форм: в виде катионов Co^{2+} в тетрагональноискаженной октаэдрической и тетраэдрической кислородной координациях, а также в виде катионов Co^{3+} в октаэдрической кислородной координации.

Методом дифференцирующего растворения установлено, что исходный СВЧ активированный Гиббсит (Гиббсит (СВЧ)) содержит три формы Al, различающихся природой и количественным соотношением между собой. После взаимодействия Гиббсита (СВЧ) с катионами Co^{2+} изменяется соотношение этих форм Al в обеих сериях образцов. Методом ДР установлено, что наибольшая часть катионов кобальта находится на поверхности кислородсодержащих систем. Взаимодействия катионов Co^{2+} с тремя формами Al по данным метода ДР несколько отличаются друг от друга и зависят от pH исходного раствора нитрата Co^{2+} . Небольшая часть катионов кобальта взаимодействует с Al-I формой с образованием, вероятнее всего, твердого раствора переменного состава катионов кобальта в Al-I форме. Оставшаяся часть кобальта взаимодействует с Al-II формой, приводя к образованию соединения переменного состава. При этом для обеих серий образцов полностью отсутствует взаимодействие катионов кобальта с Al-III формой.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.5).

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОБИ И БАРНАУЛКИ

Т. В. Носкова¹, И. В. Катюкова², Е. А. Лейтес²

¹*Институт водных и экологических проблем СО РАН,
656038, Барнаул, ул. Молодежная, 1*

²*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
E-mail: <http://www.asu.ru/>*

Водные ресурсы имеют исключительно важное значение как для народного хозяйства, так и для жизни и здоровья граждан. Современное состояние малых рек, протекающих по городским территориям, не соответствует экологическим нормативам вследствие высокого содержания загрязняющих веществ, наиболее приоритетными из которых являются нефтепродукты. Поэтому мониторинг водных объектов необходим для оценки качества природных вод. Исследование донных отложений, которые являются консервативным компонентом водных объектов, позволяет получить информацию не только о степени антропогенной загрязненности водосборного бассейна, но также отражает в целом биогеохимические особенности водной экосистемы. К тому же донные отложения при изменении гидрологических условий могут рассматриваться в качестве источника вторичного загрязнения водных объектов.

В данной работе для оценки современного экологического состояния и уровня техногенного загрязнения водных объектов (Обь и Барнаулка) определено содержание нефтепродуктов в пробах поверхностных вод и донных отложений рек Барнаулки и Оби в течение 2014–2016 гг. Экспериментальные данные получены с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02–3М» по методикам, описанным в ПНД Ф 16.1:2.21–98 и ПНД Ф 14.1:2:4.128–98.

Содержание нефтепродуктов во всех отобранных пробах воды Оби ниже ПДК, за ис-

ключением пробы воды Барнаулки в июле 2015 г., когда вследствие произошедшей аварии (перевернувшегося бензовоза), содержание нефтепродуктов в устье этой реки составило 10 ПДКр.х. Донные отложения в исследуемых местах реки Барнаулки в 2014–2015 гг. по уровню загрязненности нефтепродуктами могут быть отнесены к умеренно-загрязненным, а в 2016 г. — к загрязненным (от 40 до 300 мг/100 г). Причиной резкого скачка является упомянутая авария. Содержание нефтепродуктов в Оби в среднем составляет около 0,01 мг/г, что в 9 раз ниже, чем в Барнаулке. Содержание нефтепродуктов в ливневых водах, поступающих с территории Барнаула в Барнаулку, в 8–20 раз превышает ПДКр.х. Измеренное значение в талой воде снегоотвала — 1,0 мг/дм³, что в 20 раз превышает ПДКр.х.

Таким образом, ливневые и талые воды являются основными источниками нефтепродуктов в природных водах. В результате плоскостного смыва в Барнаулку с городской территории поступает около 80 т нефтепродуктов в год, что негативно сказывается на экологии реки. К тому же вследствие пролива нефтепродуктов, как в результате аварии 2015 г., в воду могут попадать концентрации нефтепродуктов, превышающие ПДКр.х. в десятки раз. Тем не менее, несмотря на высокое содержание нефтепродуктов, Барнаулка пока еще не влияет на нефтяное загрязнение Оби вследствие полноводности последней.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РТУТИ В ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНАХ, ФИРНЕ И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

С. С. Эйрих, Т. С. Папина

*Институт водных и экологических проблем СО РАН, 656038, Барнаул, Молодежная, 1
E-mail: stella@iwep.ru*

Ртуть является одним из приоритетных экотоксикантов, ее поступление и распространение в атмосфере остается предметом изучения в течение многих лет, а оценки эмиссии и реэмиссии имеют большую степень неопределенности [1]. Распространение ртути связано как с ее участием в трансграничном атмосферном переносе, так и с деятельностью локальных источников загрязнения. Атмосферные осадки, характеризующая уровень загрязнения атмосферы, являются в то же время одним из основных механизмов ее выведения из атмосферы за счет выпадения на подстилающую поверхность. Снежный покров, накапливая поллютанты (в том числе и ртуть) в течение зимнего периода, дает интегральную оценку современного уровня загрязнения атмосферы в холодное время года, в первую очередь с антропогенными выбросами при сжигании угля и иного топлива. Полярные и высокогорные ледники дают возможность оценки уровня загрязнения атмосферы ртутью в историческом масштабе.

Цель работы — выявить методические особенности, обеспечивающие достоверное определение ультранизких концентраций ртути в пробах ледниковых кернов и атмосферных осадков. При оценке достоверности аналитических данных нужно учитывать и минимизировать погрешности, на различ-

ных стадиях исследования. Низкие концентрации ртути в атмосферных осадках, сезонном снеге и особенно палеоархивных пробах ледниковых кернов удаленных регионов накладывают дополнительные требования к условиям отбора, транспортировки, хранения и анализа проб. Все полевые и аналитические работы при отборе и анализе керна были проведены с соблюдением техники «ультрачистого протокола» и в соответствии с рекомендациями [2; 3].

Нами выбраны наилучшие материалы и процедуры пробоподготовки для разных типов проб. «Радиальными» экспериментами показано, что загрязнение образца при резке керна льда полностью удаляется процедурой его обмывки водой качества MQ. Анализ ртути проводился атомно-флуоресцентным методом на анализаторе ртути Mercur (Analytic Jena, Germany). Оптимизация инструментальных параметров позволила достичь предела обнаружения 0,025 нг/л (3-σ от 10 бланков). Для проверки правильности был использован стандартный сертифицированный образец природной воды ORMS-2. Анализ параллельных проб, а также сравнение концентрационных профилей ледникового керна, полученных с разным разрешением в разные даты анализа, демонстрирует хорошую сходимость и прецизионность метода.

Библиографический список

1. AMAP/UNEP, 2013. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. 263 p.
2. Ferrari C. P., Moreau A. L. and Boutron C. F. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples // Fresenius J. Anal. Chem., 2000, v. 366, pp. 433–437.
3. US EPA Method 1631, Revision E. Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), Washington, 2002.

АНАЛИЗ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОММЕРЧЕСКОГО ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА «РОСТОК»

Ю. М. Дерябина¹, И. В. Грехова², В. Д. Тихова¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

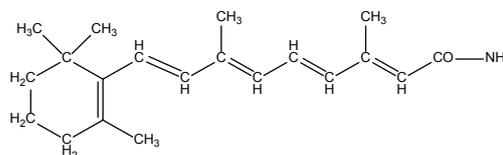
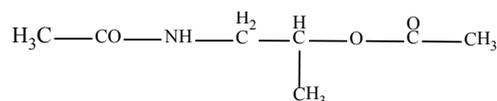
²Государственный аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, ул. Республики, 7
E-mail: dyulik@nioch.nsc.ru

Гуминовый препарат «Росток» двух марок (1 и 0,1% раствор солей гуминовых кислот) выпускается в научно-производственном центре «Эврика», который был создан в 2000 г. при кафедре общей химии Тюменского аграрного университета. После проведенного исследования свойств ряда торфов Обь-Иртышской поймы для производства был выбран древесно-травяной низинный торф со степенью разложения 60% Боровского месторождения, имеющий максимальный выход гуминовых веществ и низкую зольность (10%).

Получение препарата имеет две основные стадии — щелочную экстракцию гуминовых веществ из торфа («щелочная фракция») и осаждение гуминовых кислот с последующим их растворением («препарат»). После осаждения гуминовых кислот остается светлый надосадочный раствор («кислая фракция»). Сравнительный анализ состава и структурных особенностей этих трех различных фракций является целью данной работы. Все три жидкие фракции были высушены до воздушно-сухого состояния и тщательно растерты. Элементный анализ проводили на CHN-анализаторе фирмы EURO. ИК-спектры образцов в таблетках с KBr (1:150) регистрировали в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ на спектрометре Vector 22, с программным обеспечением OPUS 3.0. Анализ спектров проводили с использованием информационно-аналитической системы ИК ЭКСПЕРТ. Металлы определяли методом МП-АЭС на приборе Agilent 4100 MP-AES.

Проведенные исследования элементного состава показали, что «щелочная фракция» и «препарат» значительно различаются по содержанию азота (2,6 и 3,8% на сухую беззольную навеску соответственно). Кроме того, в «препарате» несколько больше ароматических

фрагментов (Н/С = 1,3 в отличие от Н/С = 1,5 для «щелочной фракции») и меньше кислорода (27,5 и 22,0% соответственно). Эти различия, вероятно, обусловлены наличием в «щелочной фракции» амфотерных полисахаридных фрагментов, которые остаются в «кислотной фракции» после осаждения гуминовых кислот — «препарата».



Данное предположение косвенно подтверждается данными ИК-спектроскопии и дальнейшей обработкой спектров с использованием системы ИК ЭКСПЕРТ. Так, спектры «щелочной фракции» и «препарата» совпадают по полной кривой почти на 85%. В поисковом ответе этих двух фракций совпадают 7 из 10 ближайших спектральных аналогов, причем две структуры — тетраенамид (I) и 1-ацетамидопропан-2-ил ацетат (II) — были найдены и для большинства исследованных нами ранее торфяных и почвенных гуминовых кислот. Совпадение с ИК спектром «кислотной фракции» не превышает 30%, в ней преобладают органические фрагменты с высоким содержанием кислорода, в состав которых входят еще фосфор и сера.

В «препарате» обнаружено содержание (мг/кг сухого вещества) таких важных для растений макро- и микроэлементов, как К (36,7), Na (40,0), Ca (5,7), Mg (1,2), Fe (5,0), Mn (0,07), B (0,02), Zn (0,01), Cu (0,07), Mo (0,07).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСТАЦИОНАРНОСТЬ НЕФТЯНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ АНАЛИЗЕ ЕЕ СОСТАВА

Ю. П. Туров, М. Ю. Гузьяева, Д. А. Лазарев

*Сургутский государственный университет ХМАО-Югры,
628412, Сургут, пр. Ленина, 1
E-mail: yuri_tom@rambler.ru*

Исследование состава нефти и ее фракций — многостадийный процесс, включающий этапы предварительного разделения исходной многокомпонентной системы с последующим анализом методами газожидкостной хроматографии, спектроскопии и масс-спектрометрии. Процессы и методы выделения из нефтяной системы динамических надмолекулярных образований — смол и асфальтенов — позволяют рассматривать ее как нестационарную термодинамическую систему. Термодинамическая нестационарность проявляется в наблюдаемых экспериментально изменениях свойств под действием слабых внешних воздействий (см.: Tukhvatullina A. Z., Barskaya E. E., et al. *Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior*. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* 2013, 4: 152).

В данной работе при исследовании группового, гомологического и изомерного состава большого числа образцов западносибирских нефтей было отмечено заметное проявление нестационарности нефтяной системы и ее лабильности при фракционировании методами колоночной адсорбционной хроматографии и комплексообразования.

Так, полученная при адсорбционном разделении нефти (Al₂O₃ IV степени активности, элюенты гексан, бензол, спиртобензольная смесь 1:3) бензольная фракция («бензольные смолы») при вторичном адсорбционном разделении в тех же самых условиях привела к получению вторичной гексановой фракции, углеводородный состав которой су-

щественно отличался от состава гексановой фракции первичного разделения. При фракционировании нефтяной системы методами комплексообразования в составе органической части разрушенного водой после выделения из нефти комплекса были обнаружены вещества, не способные образовывать устойчивых комплексов с TiCl₄ — парафины и нафтены.

Эти результаты позволяют предполагать, что в нефтяной системе существует определяемое внешними условиями динамическое равновесие между концентрациями свободных и связанных в надмолекулярные структуры (смолы, асфальтены) низкомолекулярных компонентов, которое способно изменяться под воздействием низкоэнергетических внешних факторов. Поэтому даже активность выбранного для колоночного разделения сорбента приводит к существенным качественным и количественным различиям в составе получаемых фракций. Так, в характеристиках состава нефтей можно встретить «силикагелевые» и «алюмогелевые» смолы; пентановые, гексановые и выделенные петролейным эфиром асфальтены и т. п.

Таким образом, получаемая информация о компонентном составе нефтяной системы определяется в значительной степени ее термодинамической нестационарностью и может зависеть от деталей использованных приемов препаративного фракционирования, кажущихся на первый взгляд несущественными.

БЕЗОПАСНОСТЬ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ГОРОДА БАРНАУЛА В ПЕРИОД ПАВОДКА 2014 г.

Е. С. Яценко, М. Р. Жданова

*Алтайских государственный университет,
656099, Барнаул, пр. Красноармейский, 90
E-mail: mlprx@mail.ru*

В 2014 г. в Алтайском крае произошло самое масштабное за последние пятьдесят лет наводнение. Для обеспечения 95 % жителей Барнаула питьевой водой предприятие ООО «Барнаульский водоканал» осуществляет забор воды из реки Обь, следовательно, вопрос о качестве и безопасности воды в паводковый период актуален.

Ежегодно к началу паводка на предприятии «Барнаульский водоканал» проводятся санитарно-профилактические мероприятия: промываются и дезинфицируются фильтры, отстойники и резервуары на ВОС-1, ВОС-2; закупается необходимый запас флокулянта FL 4540 и хлора для очистки воды. Во время паводка снижается скорость фильтрации, что приводит к увеличению продолжительности пребывания воды в толще фильтра, увеличиваются дозы флокулянта и хлора, усиливается лабораторный контроль на всех этапах очистки воды. С 10 июня по 11 августа 2014 г. было увеличено содержание остаточного свободного хлора на выходе с водопроводных очистных сооружений до 1,5 мг/л (норматив 0,3–0,5 мг/л).

При исследовании качества исходной речной воды в районе второго речного водозабора Барнаула в период паводка 2014 г. было выявлено следующее: число сапрофитных микроорганизмов в три раза выше, термотолерантных колиформных бактерии в полтора раза выше, чем в паводковый период 2013 г.

Анализ эффективности очистки питьевой воды на разных комплексах водородных очистных сооружений Барнаула показал: общая эффективность очистки в 2014 г. была выше на 2–5 % по сравнению с 2013 г.; эффективность очистки на разных очистных ком-

плексах водопроводных очистных сооружений различается не значительно — 1–2 %.

1. Оценка рисков проводилась в соответствии с Руководством по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (см.: Р 2.1.10.1920–04 Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Введ. 05–03–2004. М., 2004).

При оценке рисков здоровью населения города Барнаула выявлено:

На основе рассчитанных коэффициентов опасности наибольший вред организму наносят такие вещества, как молибден, мышьяк, нитраты, фториды, хром, хлороформ; наименее значимую роль в формировании риска играют цинк, стронций и марганец.

В 2014 г. наибольшая величина общего индекса опасности была в апреле и июне из-за увеличения содержания хлороформа в питьевой воде, что связано с усилением противопаводковых мероприятий, наименьшая — в августе в связи с уменьшением содержания хлороформа; при употреблении питьевой воды населением Барнаула наибольшую нагрузку несут желудочно-кишечный тракт, кожные покровы и центральная нервная система.

Качество питьевой воды на выходе с доочистных сооружений и в контрольных точках водопроводной сети Барнаула по результатам анализов, проводимых центральной аналитической лабораторией предприятия ООО «Барнаульский водоканал» в течение всего паводкового периода 2014 г., соответствовало гигиеническим нормативам.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАТОЛОГИЙ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ И ИЗМЕНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. А. Трунова

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
E-mail: valna-t@mail.ru*

Развитие и усовершенствование аналитических методов исследования элементного состава биологических тканей позволяет получить знания о количественных соотношениях между химическими элементами в тканях различных органов живых организмов. Механизмы взаимодействия на молекулярном уровне между двумя или более химическими элементами могут быть очень сложными и неоднозначными, а знания в этой области ещё очень поверхностны. Актуальной является информация о многоэлементном составе биопсийного материала живых организмов. Поскольку этот материал всегда имеет очень малую массу — от 4 мг до 0.5 мг на сухой вес, то такое количество материала образца напрямую не может быть подвергнуто исследованию обычными современными методами анализа. Метод РФА-СИ позволяет анализировать образцы малой массы (до 0,5 мг) и подбирать оптимальные условия для анализа элементов. На экспериментальной станции рентгенофлуоресцентного анализа (ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН) с 1979 г. начали разрабатываться методики неразрушающего многоэлементного определения химического состава различных материалов. Совместные систематические исследования с НИИ патологии кровообращения им. акад. Е. Н. Мешалкина велись на протяжении 9 лет. Проанализированы порядка 1000 образцов сосудистой системы у больных разных патологий: врожденный порок сердца, ишемическая болезнь, дилатационная кардиомиопатия (пересадка сердца), аневризма аорты и др.

Разработана методика пробоподготовки прямого анализа биопсийного материала массой до 0.5 мг. Разработана методика анализа фрагментов биопсийного, операционного материала по К-линиям. Определяли следующие элементы: S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Mo. По результатам анализов методом РФА-СИ фрагментов аутопсийного и биопсийного материала физиологами сделаны следующие выводы:

1. Дефицит Cu может провоцировать синдром Марфана, формирование аневризмы аорты.

2. Дефицит Zn приводит к развитию пороков сердца.

3. При дефиците Se возрастает риск развития коронарной болезни, инфаркта миокарда и кардиомиопатии.

4. В миокарде больных с ишемической болезнью сердца на фоне сниженного содержания K повышено содержание всех ХЭ, особенно Ca, Fe, Rb.

5. Повышенное содержание Fe в артериальной стенке может свидетельствовать о начальном развитии атеросклеротических процессов.

6. При дилатационной кардиомиопатии (ДКМП) с выраженной гипертрофией миокарда снижено содержание основных химических элементов: K, Ca, Sr, Mn, Fe, Ni, Se — по сравнению с нормой в два раза. Единственным возможным маркером патологии ДКМП является повышенное в два раза содержание Rb.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ И СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТАХ МЕТОДАМИ МС ИСП И РФА

С. В. Пантеева, Г. В. Пашкова, А. В. Иванов

*Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128
E-mail: panteeva@crust.irk.ru*

Высокомагнезиальные ультраосновные вулканические породы (например, меймечиты, коматииты, пикриты) вызывают определенный интерес, поскольку они служат признаком экстремальных условий плавления мантии Земли. Порфиновый характер меймечитов, а также наличие в них труднорастворимых минералов, в первую очередь хромшпинелидов, затрудняет определение породообразующих и следовых элементов, неоднородно распределенных в породе между разными минералами. Для определения элементного состава такого типа пород выбор способа подготовки проб, при котором устраняется эффект неоднородности, является важным этапом анализа.

В настоящей работе выбраны оптимальные условия определения основных и следовых элементов в высокомагнезиальных ультраосновных вулканитах методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Измерения выполняли на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 ce (Agilent Technologies Inc., США) и волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия). В качестве объектов исследования выбраны меймечиты, базаниты, оливиновые меланефелениты, лампроиты.

Методом РФА были измерены содержания SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , а также V , Cr , Co , Ni , Cu , Zn , Sr , Zr и Nb . Для устранения влияния минерального и гранулометрического состава образцов применяли гомогенизацию проб сплавлением с боратными флюсом. 500 мг предварительно прокаленного образца сплавливали

со смесью 2.15 г метабората лития и 5.35 г тетрабората лития (с добавлением 7 капель 4% раствора LiBr) в электропечи The OX (Claisse, Canada) при температуре 1050° . В процессе сплавления формировались излучатели диаметром 28 мм. Для контроля правильности результатов РФА использовали классический метод «мокрой химии» и стандартные образцы горных пород ультраосновного состава.

Для выполнения МС ИСП-анализа на первом этапе исследований был выбран способ кислотного разложения образцов, который успешно применяется для разложения горных пород ультраосновного состава. Однако результаты МС ИСП для некоторых элементов, например Cr , Sr , Zr , Nb , оказались занижены в 1.5–2 раза по сравнению с данными РФА, что, вероятно, связано с присутствием в анализируемых породах кислотоустойчивых акцессорных минералов. Для полного разложения исследуемых образцов использовали методику сплавления с метаборатом лития (см.: Panteeva S. V., Gladkochoub D. P., Donskaya T. V., Markova V. V., Sandimirova G. P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 341–350). 100 мг порошка пробы сплавливали с 400 мг LiBO_2 с последующим растворением плавня в смеси HNO_3 и HF , а затем в 4% HNO_3 . Сплавление проводили в муфельной печи при 1000°C в течение 7 мин. Фактор разбавления растворов проб составлял 20000. Использование способа сплавления для разложения образцов ультраосновных вулканитов позволило получить результаты, сопоставимые с данными РФА.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология» и ЦКП ЛИИ СО РАН «Ультрамикроанализ»; при поддержке РФФ (грант № 16–17–10068).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ТРАССЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. Билялов А. С. Луценко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: 1asdf75@gmail.com*

Трассерные, или индикаторные исследования давно известны в качестве метода определения гидродинамической связи между скважинами, фильтрационных свойств пород-коллекторов с целью определения эффективности системы поддержки пластового давления на нефтяном месторождении. Наиболее часто применяемые из данных индикаторов: нитрат-ионы, фосфат-ионы, карбамид, тиокарбамид (см.: Соколовский Э. В., Соловьев Г. Б., Тренчиков Ю. И. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. М., 1986).

Сложный компонентный состав пластовой воды, биодegradация и температурное воздействие могут отрицательно сказаться на времени жизни вышеперечисленных трассеров. Лишь небольшое количество работ посвящено данной тематике.

Цель данной работы — изучить влияние состава воды на устойчивость ряда трассеров. Для исследования была взята пластовая вода одного из месторождений Западной Сибири.

Образцы пластовой и дистиллированной воды готовили с известной концентрацией трассеров и затем в течение одного месяца отбирали пробы и проверяли методом «введено — найдено». Концентрацию трассеров определяли спектрофотометрически и спектрофлуориметрически по специальным методикам для пластовых вод.

Пробы хранились при стандартных условиях: $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 101,3\text{ кПа}$ в недоступном для света месте. Результаты представлены в таблице.

Изменение концентрации трассеров по истечении одного месяца с даты приготовления растворов

Трассер	В дистиллированной воде		В пластовой воде	
	Начальная концентрация C_1 , мг/л	Конечная концентрация C_2 , мг/л	Начальная концентрация C_3 , мг/л	Конечная концентрация C_4 , мг/л
Карбамид	100	99,75	104,88	103,48
Нитрат-ионы	10	7,67	6,68	2,50
Тиокарбамид	17,07	12,96	20,25	20,01
Фосфат-ионы	6	5,98	6,48	6,27

По таблице можно заметить, что наименее устойчивыми являются нитрат-ионы и тиокарбамид в дистиллированной воде. Нитрат-ионы восстанавливаются до нитрит-ионов, что подтверждено результатами анализов на изменение концентрации нитрит-ионов, которая увеличивалась обратно пропорционально содержанию нитратов. В случае с тио-

карбамидом дистиллированной водой поглощался углекислый газ из воздуха, что изменяло рН до 5–6 (слабокислого), вследствие чего растворимость и определяемая концентрация уменьшились, чего не произошло в пластовой воде при рН 8–9. Таким образом, наиболее устойчивыми являются фосфат-ионы, карбамид и тиомочевина при рН ≥ 7 .

СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ В ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЮЖНОГО БАЙКАЛА ДО И ПОСЛЕ ЗАКРЫТИЯ БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА

Л. Ф. Парадина, О. А. Хахураев, Е. Н. Воднева, А. Н. Сутурин

*Лимнологический институт СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3
E-mail: paradina@lin.irk.ru*

В течение нескольких десятков лет промышленные узлы Байкальской природной территории выбрасывают в окружающую среду различные химические соединения, влияние которых в разной степени принимает на себя озеро Байкал. Южная часть озера наиболее подвержена техногенному воздействию и требует особого внимания. В 2013 г. прекратил работу главный источник загрязнения озера — Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (БЦБК). Изменение экологического состояния южной оконечности Байкала, происшедшее за это время, оценивается в данной работе по результатам снегогеохимических съёмок, выполненных в 2011–2015 гг.

Пробы снега отбирали с учетом климатических особенностей региона в феврале-марте 2011, 2012 и 2015 гг. до периода интенсивного снеготаяния, по заранее спланированному маршруту. Снеговое опробование производили на всю мощность снежного покрова, за исключением 3–5 см слоя над почвой, методом «треугольника»: в каждой точке с помощью пробоотборника цилиндрической формы из полиэтилентерефталата отбирали три пробы на расстоянии 5 м друг от друга. Координатную привязку точек проводили с помощью GPS. Всего было отобрано 144 пробы.

В лаборатории пробы снега таяли, фильтровали через фильтр «синяя лента», твердый осадок просушивали. Из фильтратов с помощью шприцевого насоса, снабженного мембранным фильтром из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0,2 мкм, отбирали в двух повторностях пробы, которые консервирова-

ли 2% азотной кислотой (квалификация ОСЧ, дважды перегнанной) и вносили внутренний стандарт индия ($In = 10$ ppb).

Подготовленные растворы анализировали методом ICP-MS на квадрупольном спектрометре Agilent 7500 се. Для построения калибровочных графиков использовали: многоэлементные растворы (CLMS-1, CLMS-2, CLMS-4, USA) и стандартный образец байкальской бутылированной воды (см.: Сутурин А. Н., Парадина Л. Ф., Эпов В. Н., Семёнов А. Р., Ложкин В. И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т 10. № 4. С. 475). В водных пробах достоверно определяли 64 элемента от Li до U. Относительные среднеквадратичные отклонения вблизи предела обнаружения не превышали 0,30.

Изучение снегового покрова позволило установить пылевую нагрузку, а также определить источник загрязнения и зону воздействия предприятий. С момента ввода в эксплуатацию БЦБК и до его остановки уровень содержания отдельных элементов был относительно постоянным и менялся от «раза к разу» за счет погодных условий, интенсивности работы комбината, организации отбора проб и т. д., что отражало случайное отклонение от среднего уровня. Принципиальное отличие результатов снежной съёмки 2015 г. от предыдущих заключалось в понижении концентраций группы элементов в большинстве отобранных проб, чего не наблюдалось ранее. Данное исследование подтвердило ожидаемое понижение нагрузки промышленного объекта на экосистему озера Байкал.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ

А. А. Каталова, Е. А. Лейтес

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
E-mail: leites-elena@yandex.ru*

Цель работы — определение содержания калия и натрия в сыворотке крови жителей Барнаула, имеющих онкологические заболевания. В задачи исследования входили выявление сезонных колебаний натрия и калия, определение их содержания в зависимости от возраста и пола и сравнение полученных данных с содержанием в сыворотке крови людей, не имеющих онкологических заболеваний. Натрий и калий относятся к самым востребованным элементам в организме человека. Они содержатся во всех жидкостях, органах и тканях, выполняя такие важные функции, как поддержание осмотического давления в организме, предупреждение развития атеросклероза, снятие спазмов, усиление действия адреналина и т. д.

Определение содержания натрия и калия в сыворотке крови проводилось потенциометрическим методом на приборе для определения электролитов в крови «Easy light» (Medica Corp., США). В качестве индикаторных электродов использовались ионоселективные электроды на калий и натрий, электродом сравнения служил хлоридсеребряный.

Установлено, что в среднем уровень содержания калия и натрия не выходит за пределы нормальных показателей. При этом некоторое снижение содержания калия в сыворотке крови у мужчин и женщин, имеющих онкологические заболевания, зафиксировано в ранневесенний и осенний периоды, повы-

шение содержания калия наблюдается в зимний и весенне-летний периоды, а натрия — наоборот.

У мужчин и женщин, не имеющих онкологических заболеваний, минимальное содержание калия и натрия приходится на весенний, а максимальное — на осенний период [1].

Выявлено различие в содержании калия в сыворотке крови по половому признаку. Содержание калия больше у мужчин, что связано с мышечной массой.

У жителей, не имеющих онкологических заболеваний, содержание калия также больше у мужчин, но при этом у женщин больше содержание натрия [1].

Установлена периодичность в изменении уровня натрия и калия у мужчин и женщин, имеющих онкологические заболевания. Уровень калия возрастает в период гормональных изменений — возможного деторождения, а натрия — наоборот. Снижение уровня калия и натрия наблюдается у тех и других к 50–60 годам, т. е. в период снижения интенсивности выработки гормонов, после чего снова он начинает расти.

У жителей, не имеющих онкологических заболеваний, после 50 лет у мужчин снижается содержание калия, а натрия возрастает. У женщин — обратная тенденция, что может быть связано с физиологическими особенностями старения организма [1].

Библиографический список

1. Лейтес Е. А., Тимошкина Н. В. // Известия Алтайского государственного университета. Серия: Химия. 2010. Т. 67, № 3/1. С. 157–162.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОГЕННЫХ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УДОБРЕНИЯХ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Е. А. Черняева, Е. А. Крылов, И. С. Белякова, Н. И. Машин, А. Н. Туманова

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5
E-mail: mashin@chem.unn.ru*

Обязательным условием для раскрытия сельскохозяйственными растениями своего биологического потенциала является сбалансированное питание их различными эссенциальными микроэлементами (марганцем, кобальтом, медью, цинком, молибденом, железом и др.). Разработка эффективных ресурсосберегающих технологий производства и применения микроэлементных препаратов комплексного действия и инновационных микроэлементсодержащих удобрений на полимерной основе [1–3] относится к числу наиболее важных направлений развития сельскохозяйственного растениеводства.

Синтез же удобрений на полимерной основе связан с утилизацией производных лигнина — отходов целлюлозно-бумажного производства и ионов микроэлементов — из водных растворов солей ряда промышленных отходов. При получении таких удобрений необходим строгий контроль за содержанием в них ионов микроэлементов, а также возможных токсичных примесей — ионов свинца, кадмия, бериллия, сурьмы, олова.

Для определения содержания в удобрениях указанных ионов нами разработана методика их атомно-эмиссионного анализа с применением дугового разряда постоянного тока.

Проведены исследования по условию перевода изучаемого объекта в устойчивую

аналитическую форму. Установлено, что применение способа мокрой минерализации позволяет осуществить эту процедуру без потери примесных элементов.

С целью оптимизации условий атомно-эмиссионного определения исследуемых элементов изучено влияние скорости парообразования на величину времени поступления их в плазму дугового разряда. Исследована и показана возможность ее снижения при парообразовании молибдена и бериллия вследствие добавления к пробе спектроскопического реагента — фторопласта.

Образцы сравнения готовились с использованием в качестве матричного компонента очищенной от примесей полимерной основы при введении в нее рассчитанных дозированных количеств определяемых элементов — примесей. Правильность полученных данных подтверждается методами «введено — найдено» и сравнением с результатами атомно-абсорбционного анализа. В результате разработана методика атомно-эмиссионного определения содержания отмеченных выше эссенциальных и токсичных элементов, обеспечивающая необходимый контроль за их содержанием в конечном продукте.

Указанная методика будет использована в технологии синтеза микроэлементсодержащих удобрений на полимерной основе.

Библиографический список

1. Крылов Е. А., Рабинович И. Б., Георгиевский В. И., Ягодин Б. А., Косариков А. Н., Шлямов А. Р., Шафронов О. Д., Тучемский Л. И. // *Агрохимический вестник*. 2003. № 2–3. С.67.
2. Крылов Е. А., Ягодин Б. А., Косариков А. Н., Карякин Н. В., Макаров А. В., Фаминская Л. А. // *Химическая промышленность сегодня*. 2004. № 6. С. 9.
3. Крылов Е. А., Машин Н. И., Сироткин Н. И., Туманов А. А., Георгиевский В. И., Ягодин Б. А. Проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса / под ред. Л. Б. Винничек. Пенза, 2014. С.137.

Секция 4

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
АНАЛИЗА. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ.
ТЕСТ-МЕТОДЫ. ОРГАНИЗАЦИЯ
АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ**

АНАЛИЗ БИОГЕННЫХ АМИНОВ НАСЕКОМЫХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ФД ПО ИХ НАТИВНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А. А. Алексеев¹, Е. А. Черткова²

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
e-mail: alekseev@kinetics.nsc.ru

²Институт систематики и экологии животных СО РАН,
930091, Новосибирск, ул. Фрунзе, 11,
e-mail: chertkaterina@yandex.ru

У насекомых ряд биогенных аминов (БА), в первую очередь катехоламины дофамин (ДА), диоксифенилаланин (ДОФА) и феноламин октопамин (ОА), являющиеся производными тирозина (ТИР), выполняют функции нейромедиаторов, нейромодуляторов, а также нейрогормонов [1]. Кроме того, ДА и ДОФА, являясь предшественниками хинонов, необходимы в процессах меланизации, склеротизации и пигментации покровов. Изменения содержания БА, таких как ДА, ОА, ДОФА, а также тирозина в гемолимфе и нервной ткани насекомых являются важными биохимическими маркерами в физиолого-биохимических и иммунологических исследованиях.

Основным методом анализа БА является ОФ-ВЭЖХ (подвижная фаза — кислый буфер с добавлением алкилсульфонатов в качестве ион-парных реагентов) с электрохимическим детектированием. Этот метод имеет ряд недостатков, а используемые для хроматографического разделения подвижные фазы несовместимы с масс-спектрометрическим детектированием [2]. Альтернативным методом является ВЭЖХ-ФД с предварительной дериватизацией аминов для введения флуоресцентной метки [2]. Однако многие биогенные амины обладают нативной флуоресценцией,

что позволяет проводить их анализ без дериватизации [3].

Разработан быстрый, простой и высокочувствительный метод количественного определения ряда БА (ДА, ОА, ДОФА, 3,4-дигидроксibenзиламин в качестве внутреннего стандарта) и ТИР в гомогенатах целых насекомых и гемолимфе методом ВЭЖХ-ФД. БА экстрагировали 0.1–0.2М раствором хлорной кислоты (HClO₄), центрифугировали, супернатант фильтровали через микрофильтры (0.45мкм). Была использована колонка Atlantis dC18 (Waters), которая может работать с подвижной фазой без органического модификатора. В качестве ПФ использован формиатный буфер (0,01М, рН 3,0), что позволяет использовать эту систему также и с МС детекторами. Подобран оптимальный состав ПФ и режим разделения. Детектирование БА проводили при длинах волн возбуждения и эмиссии 280 и 315 нм соответственно. Пределы количественного определения для всех перечисленных БА составляли не более 10 пикограмм. С использованием этой методики получены данные по содержанию БА в гемолимфе и гомогенатах насекомых (*Drosophila melanogaster*, *Galleria mellonella*).

Библиографический список

1. Грунтенко Н. Е. // Евразият. энтомол. журн. 2008. Т. 7. С. 3.
2. Nikolajsen R. P.H., Hansen A. M. // *Analyt. Chim. Acta*. 2001. V. 449. P. 1.
3. Madepalli K., Lakshmana M. K., Raju T. R. // *Analyt. Biochem*. 1997. V. 246. P. 166.

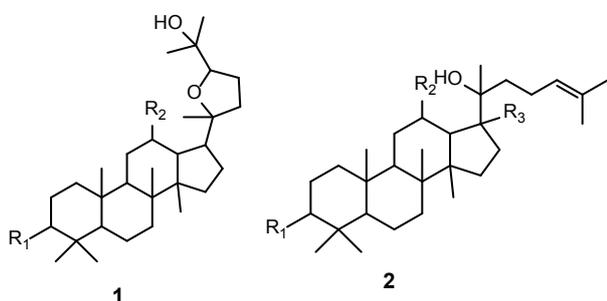
ИЗУЧЕНИЕ ВАРИАБЕЛЬНОСТИ СОСТАВА ТРИТЕРПЕНОИДОВ МЕТОДОМ ГХ/МС В ЛИСТЯХ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ ЗОНЫ БОРЕАЛЬНЫХ ЛЕСОВ ПРИОБЬЯ

Е. И. Черняк¹, В. В. Мартемьянов², С. В. Морозов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, e-mail: chernyak329@mail.ru

²Институт систематики и экологии животных СО РАН, 630091, Новосибирск, ул. Фрунзе, 11, e-mail: martemyanov79@yahoo.com

Береза повислая, произрастающая в зоне бореальных лесов Приобья, является основным кормовым растением для непарного шелкопряда *Lymantria dispar* L. Эти насекомые во время их интенсивного развития ранней весной способны дефолировать большие лесные площади берез и других лиственных деревьев, молодые листья которых привлекательны для питания филлофагами, что может способствовать нарастанию численности непарного шелкопряда. Известно, что даммарановые тритерпеноиды листьев березы 1 и 2 являются природными антифидантами — веществами, снижающими привлекательность и пищевую ценность растительных тканей для листогрызущих насекомых. Механизм действия антифидантов и перспективы их использования интенсивно изучаются.



Для исследования состава тритерпеноидов листьев березы повислой (*Betula pendula* Roth) выбрано по 10 контрольных деревьев

на двух опытных площадках в Карасукском и Новосибирском районах НСО, с которых были отобраны листья в апреле-мае 2015 г. Индивидуально-групповая идентификация тритерпеноидов метанольного экстракта воздушно-сухих листьев проведена методом ГХ/МС при сопоставлении полных экспериментальных и библиотечных масс-спектров базы данных NIST 02 MS, данных по молекулярным и характерным фрагментным ионам, их соотношениям и с учетом литературных данных.

Методом ГХ/МС для всех собранных образцов листьев березы *B. pendula* получены хроматографические профили тритерпеноидов и показано, что основными в этой группе являются соединения с даммарановым остовом типа 1 и 2 (~75%), определено их суммарное содержание. Диапазоны варьирования суммарного содержания тритерпеноидов для Новосибирского и Карасукского районов составили 14 ÷ 53 и 8 ÷ 42 мг/г а.с.с. соответственно. При анализе полученных данных выявлена значительная вариабельность по составу и содержанию тритерпеноидного комплекса в листьях березы *B. Pendula* выбранных контрольных деревьев.

Полученные данные могут быть использованы для более детального изучения экологических и биохимических аспектов жизненного цикла березы повислой, непарного шелкопряда *L. dispar* и их взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-29-02676.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

А. А. Жданов¹, О. В. Шуваева^{1,2}

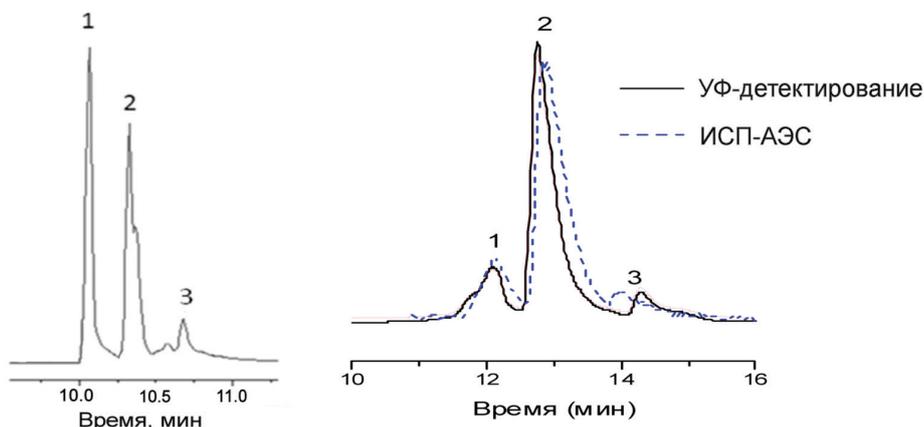
¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: Roamlight@inbox.ru

Для исследования обширного класса неорганических соединений — полиоксометаллатов (ПОМ) — традиционно используются такие аналитические методы, как ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ. Однако каждый из упомянутых методов имеет ограничения, касающиеся, прежде всего, изучения растворов ПОМ, состав которых может в значительной мере отличаться от состава твердой фазы. Поэтому для изучения растворов ПОМ актуальным представляется использование разделительных методов, таких как капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) и обращено-фазовая ион-парная ВЭЖХ (ОФ-ИП-ВЭЖХ).

Для исследования был выбран ряд растворов полиоксометаллатов состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-3-x}$, полученных в ходе синтеза комплексов с заданной стехиометрией ($x = 1-3$). Идентификацию комплексов выполняли путем сопоставления с ⁵¹V-ЯМР спектрами растворов и с применением гибридного метода ВЭЖХ с детектированием при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой

(ВЭЖХ-ИСП-АЭС), который позволил установить элементный состав исследуемых комплексов. На рисунке приведены результаты разделения исследуемых комплексов методом КЗЭ (а), и хроматограммы условно-модельной системы, содержащей все компоненты исследуемых растворов, полученных и с использованием ИСП-АЭС в качестве детектора (б). Проведено сравнение возможностей методов КЗЭ и ВЭЖХ применительно к изучению состава комплексных полиоксометаллатов на примере смеси фосфованадомолибдатов состава $[PMo_{12-x}V_xO_{40}]^{-3-x}$. Установлено, что ВЭЖХ при более низкой эффективности разделения демонстрирует более высокие значения разрешений для пар соседних пиков, в то время как для КЗЭ наблюдается обратная ситуация, т. е. большая эффективность и меньшее разрешение. Существенным ограничением ИП-ОФ-ВЭЖХ является возможность образования труднорастворимых ассоциатов с ион-парными реагентами, что осложняет разделение и ухудшает эксплуатационные свойства используемых хроматографических колонок.



Электрофореграмма (а) и хроматограмма (б) смеси исследуемых комплексов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИМАТИНИБА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ В КЛИНИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ БИОЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

К. А. Леонов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634034, Томск, пр. Ленина, 43а,
e-mail: www.tpu.ru*

Иматиниб является одним из лучших противоопухолевых препаратов, применяемых в целевой терапии при меланоме и миелолейкозе. В связи с этим, а также согласно федеральной программе импортозамещения лекарственных средств «ФАРМА-2020», иматиниб представляет огромный интерес для фармацевтических производителей. При регистрации его дженерика в России необходимо подтверждение эффективности и безопасности в сравнении с оригинальным препаратом, устанавливаемое путем клинического исследования биоэквивалентности [1]. Важнейшим этапом в таком исследовании является разработка и валидация биоаналитической методики количественного определения лекарственного средства в плазме крови и подтверждение пригодности методики посредством валидации, что и явилось целью настоящей работы.

Количественное определение иматиниба в плазме крови осуществляли на хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО «ЭкоНова», г. Новосибирск) со спектрофотометрическим детектированием при 260 нм. Извлечение иматиниба из биологической матрицы осуществляли методом жидкостно-жидкостной экстракции ацетонитрилом по принципу QuEChERS. Для увеличения чувствитель-

ности ранее известных методик определения иматиниба в плазме крови применяли динамическое модифицирование подвижной фазы. Нижний предел количественного определения, согласно разработанной методике, составил 42 нг/мл. Для подтверждения пригодности проводили валидацию методики на основании «Руководства по экспертизе лекарственных средств. Том 1» (Россия, 2013) и согласно требованиям руководств по валидации биоаналитических методик «Guidance for Industry: Bioanalytical method validation» (FDA, США, 2001) и «Guideline on validation of bioanalytical methods» (EMA, Англия, 2009). При этом установлена линейность зависимости сигнала отклика детектора от концентрации иматиниба в плазме крови, доказана селективность, правильность и прецизионность, надежность разработанной методики [2].

С помощью разработанной и валидированной методики проведен анализ образцов плазмы крови добровольцев после однократного приема тестируемого и референтного препаратов в клиническом исследовании биоэквивалентности. На основании результатов анализа рассчитаны важнейшие фармакокинетические параметры, необходимые для досье на регистрацию дженерика и инструкции на препарат.

Библиографический список

1. Шохин И. Е., Раменская Г. В., Медведев Ю. В., Ярушок Т. А., Шамаль Л. Л. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, № 2. С. 220.
2. Леонов К. А. // Тезисы докладов 54-й Междунар. науч. студ. конф. «МНСК-2016». Новосибирск, 16–20 апреля. 2016. С. 159.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТАЛИНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Н. В. Журавлева, Р. Р. Поточкина, Е. Р. Хабибулина

*Западно-Сибирский испытательный центр,
654006, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9,
e-mail: zhuravleva_nv@zsic.ru*

Нафталин является одним из наиболее распространенных представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), обнаруживаемых в объектах окружающей среды. Данное соединение относится ко 2-му классу опасности, максимально разовая ПДК в атмосферном воздухе населенных мест — 0,007 мг/м³. Основными источниками поступления нафталина в окружающую среду являются промышленные процессы, связанные с термической переработкой топлива в условиях недостатка кислорода (черная и цветная металлургия, бытовые мусоросжигательные установки, выхлопные газы автомобилей и др.).

На сегодняшний день существуют газохроматографические методы определения нафталина с масс-спектрометрическим (МУК 4.1.1044-01, ГОСТ Р ИСО 12884-2007) и пламенно-ионизационным детектированием (МУК 4.1.632-96). Для реализации данных методик требуются затраты на расходные материалы для пробоподготовки. Кроме того, необходимость выполнения ряда аналитических операций (продолжительная экстракция органическими растворителями в аппарате Сокслета, концентрирование пробы упариванием на водяной бане) приводит к увеличению суммарной погрешности измерений. Целью данной работы является разработка методики определения нафталина в атмосферном воздухе, исключая этапы пробоподготовки при выполнении анализа.

Определение нафталина в атмосферном воздухе проводили на хроматографе «Хроматэк-Кристалл-5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) с термодесорбером. Разделение смеси осуществлялось на капиллярной колонке ОПТИМА-5 (30 м x 0,32 мм, толщина привитого слоя — 5,0 мкм). Детектирование нафталина осуществляли пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Условия хроматографирования следующие: температура испарителя — 250 °С; температура термостата колонки программируется от 50 °С (7 мин. в изотермическом режиме) до 250 °С со скоростью 5 град/мин.; температура детектора — 250 °С; расход газа носителя (азот) — 2 см³/мин. Обработку результатов анализа проводили с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик 2.6». Отбор проб атмосферного воздуха проводили в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01-86. Воздух пропускали через сорбционные трубки, заполненные сорбентом (Tenax TA 35/60 меш), со скоростью 0,2 дм³/мин. в течение 10–15 мин.

Градуировку прибора проводили методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных растворов, приготовленных из исходного раствора нафталина в метаноле. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций от 0,002 мг/м³ до 0,04 мг/м³. Линейный коэффициент аппроксимации калибровочной прямой $K = 0,9987$. Нижний предел обнаружения нафталина при пропускании 2 дм³ атмосферного воздуха через сорбционную трубку — 0,002 мг/м³, что составляет 0,3 ПДК.

ПРИМЕНЕНИЕ ТФМЭ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦВЕТКОВ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (*Chamomilla recutita* R.)

Л. В. Павлова, И. А. Платонов, Н. В. Никитченко, И. Н. Колесниченко

*Самарский государственный национальный исследовательский университет
им. акад. С. П. Королева,
443086, Самара, Московское шоссе, 34,
e-mail: ssau@ssau.ru; lora-pavlova@mail.ru*

В практике хроматографического анализа представляет интерес использование метода твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) для получения образцов известного качественного состава летучих органических соединений (ЛОС), которые могут быть использованы для идентификации компонентов смесей природного и техногенного происхождения.

В данной работе рассматривались сорбционные микротрубки на основе инъекционных игл, заполненные сорбентами Tenax TA, Carborpack B, Porapak Q, HayeSepN, MN-202, в качестве образцов состава ЛОС цветков ромашки аптечной. Оценка проводилась при ТФМЭ газового экстракта цветков ромашки аптечной, произрастающей в Самарской области. Анализ осуществлялся методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Для оценки сорбционных свойств указанных выше сорбентов определяли объем до проскока по 2-метилбутанолу, который при определении объема до проскока выходит одновременно с первыми компонентами, такими как 2-пентанон, диметилсульфид, 2-метилпропаналь, 3-метилбутаналь, кроме этого пик 2-метилбутанала имеет большую интенсивность и хорошо разделяется с соседними компонентами газового экстракта. Следует отметить, что MN 202 и Carborpack B становятся непроходимыми после пропускания порядка 15 мл газового экстракта ромашки аптечной.

На основании определения ОСКО и обработки данных методом главных компо-

нент для концентрирования ЛОС цветков ромашки аптечной рекомендуется применять HayeSepN, MN 202, Porapak Q, Carborpack B и Tenax TA при объеме концентрирования газового экстракта 3 см³, но предпочтение нужно отдать Porapak Q, поскольку он показывает лучшие результаты по сорбции-десорбции ЛОС. Взаимозаменяемыми могут быть Porapak Q и Tenax TA. Использование рассматриваемых сорбентов для ТФМЭ ЛОС цветков ромашки аптечной с последующей термодесорбцией дает индивидуальный хроматографический спектр, который может рассматриваться в качестве общего образа цветков ромашки аптечной только с привязкой к конкретному сорбенту и конкретной партии растения.

Для установления срока хранения сорбционных микротрубок с ЛОС ромашки аптечной был проведен контроль содержания β -фарнезена и бисаболол оксида А с периодичностью 3 месяца в течение 1 года. Изменение концентрации β -фарнезена и бисаболол оксида А находится в пределах 5–10 %, что укладывается в величину ОСКО определения концентрации данных компонентов при ТФМЭ, таким образом, сорбционные микротрубки на основе инъекционных игл, заполненные выбранными сорбентами, могут использоваться в качестве образцов состава летучих соединений цветков ромашки аптечной в течение 12 месяцев с момента проведения твердофазной микроэкстракции.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

Ю. В. Патрушев¹, В. Н. Сидельников¹, Ю. С. Юдина²

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: patrush@catalysis.ru

Интерес к монолитным материалам органической и неорганической природы в качестве неподвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии связан как с относительной простотой приготовления, так и с возможностью создания колонок, обладающих одновременно хорошей эффективностью и высокой проницаемостью.

В качестве материала для создания монолита внутри колонки наиболее распространены являются либо силикагели, либо полимеры на основе дивинилбензола. Селективность разделения на таких колонках можно регулировать как природой поверхности монолита, так и подбором природы и состава элюента.

Поверхность монолита на основе силикагеля можно модифицировать путем пришивки к ней различных функциональных групп. Для монолитов органического происхождения свойства поверхности зависят от химической природы исходных мономеров. Таким образом, мономеры, используемые для синтеза монолита внутри колонки, определяют селективность будущей неподвижной фазы.

В данной работе представлены результаты исследования монолитных колонок для ВЭЖХ, которые в качестве сорбента содержат сополимер дивинилбензол (ДВБ), стирол (Ст) и 1-винилимидазол (ВИм). Было приготовлено пять колонок с монолитами, содержащими различное относительное количество ВИм в исходной полимеризационной смеси

(от 0 до 40 % объемных ВИм по отношению ко суммарному объему мономеров). Для приготовленных колонок исследовали зависимость ВЭТТ от линейной скорости потока подвижной фазы.

Гидродинамические свойства приготовленных колонок сравнивали с коммерческой насадочной колонкой Диасфер-250СТ с сорбентом на основе ДВБ-Ст. Оказалось, что проницаемость монолитных колонок примерно на порядок выше, чем для коммерческой колонки Диасфер-250-СТ.

Оценку относительной полярности приготовленных колонок с различным содержанием винилимидазола проводили по изменению коэффициента емкости фенола. Показано, что с увеличением относительного содержания ВИм в исходной полимеризационной смеси значение коэффициента емкости фенола увеличивается. Для бензола и толуола, наоборот, происходит некоторое снижение значений коэффициентов емкости. Такое поведение колонок может говорить о том, что с увеличением доли имидазольных фрагментов в сорбенте происходит усиление взаимодействия неподвижной фазы с электроноакцепторным анализом (фенол).

Представлены примеры разделения смеси фенолов и смеси ароматических нитросоединений на приготовленных колонках с различным содержанием винилимидазола. Показана возможность быстрого разделения смеси алкилбензолов.

ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Е. А. Пахнутова, А. И. Макарычева, Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов

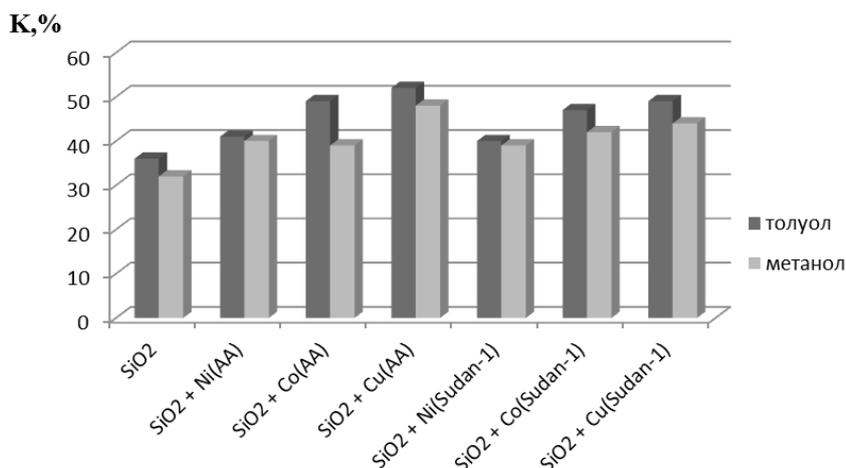
*Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 36,
e-mail: pakhnutovae@mail.ru*

Разработка высокоэффективных методов концентрирования загрязнителей окружающей среды является актуальной задачей современной аналитической химии. Для успешного решения проблемы сорбционного концентрирования различных летучих органических соединений (ЛОС) из водных объектов необходимо решить проблему выбора сорбента и оптимальных условий сорбции и десорбции аналита при его последующем определении. К широкораспространенным способам экстракции ЛОС из воды относят вариант динамический сорбции, устраняющий необходимость разделения фаз после концентрирования и открывающий возможность автоматизации всего цикла анализа, включая стадию пробоподготовки.

В настоящей работе для приготовления сорбционных колонок использовали хелатсодержащие сорбенты: модифицированные кремнеземы на основе Силохрома С-120 со слоем ацетилацетонатов и 1-фенилазо-2-нафталами Ni (II), Co (II), Cu (II).

Для оценки аналитических возможностей исследуемых материалов применяли метод динамического газоэкстракционного концентрирования. Для этого инертный газ-экстрагент-гелий пропускали через модельные водные растворы ЛОС (толуол, гексан, метанол, ацетон) с заданной концентрацией 20 мг/дм³. Время экстракции варьировали в интервале 1–60 мин. Извлечение сконцентрированных органических веществ осуществляли методом термодесорбции при температуре 180–230 °С. Исследования выполняли на газовом хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором с использованием насадочной колонки Хроматон-N-AW-DMCS+15% Carbowax в изотермическом режиме при температуре 150 °С.

Основным параметром, характеризующим динамическое сорбционное концентрирование, является коэффициент концентрирования K (%), который рассчитывали как отношение концентрации сорбата в сорбенте после проведения газовой экстракции к его концентрации в исходном растворе (рис.).



Коэффициенты концентрирования ЛОС на исходном и модифицированных хелатами металлов сорбентах

Таким образом, полученные хелатсодержащие сорбенты могут успешно использоваться для экспрессного сорбционного концен-

трирования различных типов ЛОС из водных объектов.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ХОЛОДНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ, ПИЩЕВОЙ И БЫТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

О. Б. Рудаков¹, Е. А. Хорохордина¹, Л. В. Рудакова²

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84,
e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

²Воронежский государственный медицинский университет,
394000, Воронеж, ул. Студенческая, 12,
e-mail: vodoley65@mail.ru

Современные инструментальные методы контроля фенольных соединений включают пробоподготовку, которая часто осуществляется методом жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ). Актуальной задачей ЖЖЭ является выбор эффективного экстрагента — органического растворителя или его смеси, образующего фазу, не смешивающуюся с водой, и хорошо растворяющего фенольные соединения. В последние годы популярными для ЖЖЭ стали гидрофильные растворители: ацетонитрил, изопропанол, 1,4-диоксан, которые в присутствии высаливателей образуют водно-органическую фазу, не смешивающуюся с водно-солевым раствором. Содержание воды в органическом слое может варьировать от долей процента до десятков, в зависимости от химического состава соли, ее концентрации и pH водной фазы. Гидрофильные экстрагенты хорошо сочетаются с обращенно-фазовой ВЭЖХ, эффективно извлекают фенолы даже из гидрофобных матриц. Ацетонитрил и его смеси с другими органическими растворителями могут образовывать с водой двухфазную жидкую систему при низких темпера-

турах (ниже -4°C) без образования фазы льда, что было успешно использовано для концентрирования фенолов при охлаждении с уменьшенным количеством высаливателя и без него. В холодной ЖЖЭ исключается потеря концентрируемого аналита и экстрагента в виде образующихся жидких микровключений в фазе льда. Так, наиболее подходящая температура для холодной ЖЖЭ ацетонитрилом и его смесями с этилацетатом (85:15), этилацетатом и изопропанолом (80:15:5) является -10°C . Время образования двухфазной жидкой системы в холодильной камере — от 10 до 30 мин. Коэффициенты распределения алкилфенолов между водной и органической фазой находились в диапазоне $D = 100\text{--}250$, степени извлечения составляли $R = 94\text{--}99\%$.

Ацетонитрильные экстрагенты использовали в пробоподготовке при определении фенольного индекса, бисфенола А, триклозана, нонилфенола методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией, определении смеси фенолов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ, определении содержания парацетамола в суспензии методами ТСХ и ВЭЖХ.

Библиографический список

1. Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Рудакова Л. В., Грошев Е. Н. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 42–47.
2. Рудакова Л. В., Рудаков О. Б. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. 2015. № 2. С. 35–41.
3. Рудакова Л. В., Россихина Е. Ю., Рудаков О. Б. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, № 4. С. 482–491.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ, ГЗ 2015/16, проект 3837.

ПРИМЕНЕНИЕ МС-ВЭЖХ В ОПРЕДЕЛЕНИИ БИСФЕНОЛА А В ПИЩЕВОЙ ПЛАСТИКОВОЙ ТАРЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ВО ВЬЕТНАМЕ

О. Б. Рудаков¹, Е. А. Хорохордина¹, Чан Хай Данг¹, Л. В. Рудакова²

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84,
e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

²Воронежский государственный медицинский университет,
394000, Воронеж, ул. Студенческая, 10,
e-mail: vodoley65@mail.ru

Бисфенол А (БФА) широко применяется в пластмассовой промышленности при получении эпоксидных смол, а также жесткого поликарбонатного пластика, используемого для изготовления разнообразной тары для пищевых продуктов — детских бутылочек, бутылок для воды и напитков, контейнеров для упаковки продуктов и др. В этих изделиях возможно наличие свободного бисфенола А. Установлено вредное влияние БФА на здоровье человека. Во Вьетнаме, как бурно развивающейся стране, вместе с продвинутыми технологиями производства пластмасс, особенно в секторе мелкого и среднего частного бизнеса, нередко отклонения от современных стандартов, поэтому необходимо разрабатывать и внедрять способы контроля качества и безопасности продукции.

Если для мониторинга строительных материалов на наличие БФА пригодны бюджетные методики ТСХ, то для определения БФА в таре, предназначенной для пищевых продуктов, требуется разработка методик на современном оборудовании, в частности, на гибридных приборах МС-ВЭЖХ, сочетающих высокоэффективное хроматографическое разделение с масс-спектрометрическим детектированием и идентификацией. В качестве объектов исследования выбрали 6 образцов пластиковой тары, наиболее широко применяемой во Вьетнаме. Пробоподготовку и анализ образцов выполняли во время стажировки во Вьетнаме на оборудовании, предоставленном лабораторией Laboratory

of Food Chemistry and Toxicology National Institute for Food Control, г. Ханой.

Образцы предварительно измельчали до размера 5×5 мм. Для экстракции БФА из пластиковых материалов выбрали смесь ацетонитрил — этилацетат (85:15), хорошо извлекающую свободный БФА.

Для построения градуировочного графика использовали модельные растворы БФА в смеси ацетонитрил-этилацетат (85:15) с концентрациями от 20 до 200 нг/мл соответственно. Анализ проводили методом обращенно-фазовой МС-ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Shimadzu, колонки InertSustain C18 (зернение 5 мкм, длина 150 мм, диаметр 4,6 мм) (Япония). Объем вводимой пробы — 10 мкл. Масс-спектрометр MS/MS ABSciex 5500 QQQ. Источник ионизации — ESI, режим отрицательных ионов, спрей — 4 кВ. Температура сопла (IS) — 400 °С. Подвижная фаза ацетонитрил — вода, градиент.

Анализ 6 образцов типичной пластиковой тары показал значительное содержание БФА в 2 образцах (детская бутылочка «Farlin» TOP 848, Тайвань, 5,5 мг/кг; детская бутылочка «Zoo» NT04T0414, Вьетнам, 10,2 мкг/кг). В этих образцах содержание БФА превышает установленное для него значение миграции из материала 0,6 мг/кг, в других образцах количество свободного БФА не превышало 0,05 мг/кг.

Предложенный способ анализа методом МС-ВЭЖХ применим для определения бисфенола А и в технических полимерных материалах и изделиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ, ГЗ 2015/16, проект 3837.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРОДОТОКСИНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СОЧЕТАНИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В. Ф. Таранченко¹, А. А. Аксенов¹, В. В. Шалабай¹, М. Н. Крымчак²

¹Научный центр «Сигнал», 107014, Москва, ул. Большая Оленья, 8,
e-mail: info@ncsignal.ru

²Государственный завод медицинских препаратов,
111024, Москва, шоссе Энтузиастов, 23,
e-mail: zavod23@yandex.ru

Тетродотоксин — нейрорепаралитический небелковый яд природного происхождения. Механизм действия тетродотоксина основан на блокировании деполяризации и проведении импульса через мембраны натриевых каналов в клетках нейронов. В настоящее время тетродотоксин применяется в качестве лекарственного средства для снятия абстинентного синдрома наркотической зависимости [1].

При разработке методики определения тетродотоксина в водно-органических экстрактах при пробоподготовке применяли жидкостно-жидкостную и твердофазную экстракции. Жидкостно-жидкостную экстракцию целевого соединения проводили в кислой среде в смеси диэтилового и трет-бутилметилового эфира в соотношении 9:1 (v/v) с последующим концентрированием пробы в токе инертного газа. Твердофазную экстракцию проводили на катионо-обменных картриджах ISOLUTE SAX 500 мг/6 мл, элюирование целевого соединения осуществляли 0,1 М метанольным раствором соляной кислоты. Элюат концентрировали в токе инертного газа.

Определение тетродотоксина в экстрактах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с приме-

нением масс-спектрометрии высокого разрешения. Использована система, состоящая из жидкостного хроматографа Ultimate 3000 RSLC фирмы «Dionex» и масс-спектрометрического детектора Q-Exactive фирмы «ThermoScientific» с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении и детектировании положительных и отрицательных ионов. Хроматографическое разделение проводили на колонке Hypersil GOLD HILIC, 150 × 2,1 мм, размер сорбента — 3 мкм, позволяющей увеличить удерживание гидрофильных аналитов при использовании обращенно-фазовых растворителей. Сбор и обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения Xcalibur 2.2 фирмы «ThermoFisherScientific».

Определена возможность селективного извлечения тетродотоксина из водно-органических экстрактов методом жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракции со степенью извлечения 75 и 68% соответственно. Применение данных подходов, сочетающих возможности хроматографического и масс-спектрометрического определения, позволило разработать методику, с пределом обнаружения 1 нг/мл и точностью определения значений m/z менее 1 ppm.

Библиографический список

Патент 2519654 Российская Федерация, МПК А61К 31/529, А61К 47/02, А61К 47/12, А61К 47/36, А61К 9/19, А61Р 25/36, А61Р 25/04. Лиофилизированный препарат на основе тетродотоксина и способ его производства / Юи Р., Чен Х., Хонг Б., Хие Р., Чен В., Хонг Ж., Ху Ш.; заявитель и патентообладатель Зиаман Жаоянь Биолоджикал Инжиниринг Ко., Лтд. (Сп) Третий институт океанографии, государственное управление по проблемам океана, Китайская Народная Республика. № 2011109869/15; заявл. 17.09.2009; опубл. 20.06.2014, Бюл. № 17. С. 2.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ВИТАМИНОВ А, Е, D, К В УСЛОВИЯХ ИЗОКРАТИЧЕСКОЙ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

В. Н. Филимонов, Л. В. Денисова

*Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д. И. Менделеева,
301670, Новомосковск, ул. Дружбы, 8,
e-mail: vladfilimonov@rambler.ru*

Наличие в молекулярной структуре жирорастворимых витаминов различных полярных функциональных групп позволяет предполагать, что нормально-фазовый вариант ВЭЖХ является перспективным методом исследования смесей данных сорбатов.

В работе изучены хроматографические системы разделения смеси жирорастворимых витаминов (А, Е, D₂, К₃) в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ. Исследования проводились на жидкостном хроматографе «Цвет» с УФ-детектором ($\lambda=254$ нм) при изократическом элюировании бинарными подвижными фазами (гексан с добавками полярных модификаторов различных групп селективности по Снайдеру: *n*-бутанол, хлороформ, 1,2-дихлорэтана, 1,4-диоксан, диэтиловый эфир) через стальную колонку (100×5,4 мм), заполненную силикагелем типа Silasorb-600. Количественное описание закономерностей удерживания жирорастворимых витаминов от мольной доли модификатора в бинарной подвижной фазе проведено в рамках уравнения универсальной квазихимической модели удерживания в ВЭЖХ. Установлено, что рассмотренные хроматографические системы обеспечивают эффективное разделение отдельных комбинаций витаминов.

Трехкомпонентный элюент на основе *n*-гексана готовили с добавками полярных сорбаторов: *n*-бутанола и 1,2-дихлорэтана. Поиск подвижной фазы оптимального состава осуществляли с помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента {3,3}, реализованного в виде программного

пакета, в среде математического процессора «Mathcad 8.01». Основные факторы и диапазоны их варьирования: содержание в объемных процентах *n*-гексана, 1,2-дихлорэтана, 1,4-диоксана или этилацетата в трехкомпонентной подвижной фазе. Выходные параметры и диапазоны их варьирования: фактор емкости, разрешения, критерий асимметрии профилей хроматографических пиков. Для уменьшения числа экспериментальных точек, повышения точности и надежности рассчитываемых уравнений глобальную область изменения композиционных факторов, влияющих на параметры оптимизации, ограничивали пространственно. Для этого проводили анализ хроматографического поведения сорбатов при элюировании бинарными подвижными фазами, с последующим их проецированием на главный концентрационный треугольник «свойство-состав». Результаты расчетов были проверены экспериментально. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными составило не более 5%. Трехкомпонентный элюент оптимального состава обеспечивает эффективное разделение смеси с полным набором жирорастворимых витаминов в режиме изократической нормально-фазовой ВЭЖХ.

На базе оптимизированной хроматографической системы были разработаны методики оценки содержания жирорастворимых витаминов в поливитаминных фармацевтических препаратах, продуктах детского питания, косметических кремах и «мягких» и растительных маслах.

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАН-СИЛАРИЛЕНОВЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. О. Комарова, М. В. Шашков, В. Н. Сидельников

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: shashkov@catalysis.ru*

Капиллярная газовая хроматография (ГХ) — это один из наиболее универсальных, эффективных и современных инструментальных методов анализа сложных многокомпонентных смесей. В сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) она становится все более распространенным инструментом для качественного и количественного анализа и широко применяется как в научных исследованиях, так и в серийном химическом анализе. При этом круг решаемых задач и сфера практического применения ГХ непрерывно расширяются. Так, в последние годы все больше возрастает необходимость в разделении таких веществ, как тяжелые фракции нефти, различные виды топлива, соединения растительного происхождения с высокой молекулярной массой и т. п.

Успешное разделение высококипящих соединений в ГХ в значительной мере определяется тем, насколько термостабильны неподвижные жидкие фазы (НЖФ), используемые для проведения данного разделения. При высоких температурах НЖФ становится нестабильной и подвергается деструкции, что приводит к увеличению фонового тока на хроматограмме и падению эффективности колонки, затрудняя разделение или делая его вообще невозможным. Данная проблема имеет еще большее значение в ГХ/МС ввиду того, что многочисленные продукты деструкции фазы приводят к появлению «ложных» линий на масс-спектрах аналитов. Поэтому поиск термостабильных НЖФ и совершенствование технологий получения колонок на их основе является важным направлением развития хроматографии.

Наиболее часто применяемыми в ГХ являются фазы на основе полисилоксанов, так

как они обладают высокой эффективностью, вязкостью, а также широкими возможностями варьирования структуры и как следствие — селективности. Однако их термостабильность зачастую является недостаточной для проведения высокотемпературного разделения. Одним из вариантов решения проблемы является модификация силоксанового скелета путем введения *силариленовых* вставок, позволяющих повысить термостабильность полидиметилсилоксана до 400 °С, сохраняя при этом все его преимущества.

В данной работе были получены три типа колонок различной полярности на основе метил- и фенил-замещенных полисилоксан-силариленов. Разработаны процедуры нанесения данных НЖФ на капилляр статическим методом низкого давления, а также исследованы различные методики обработки поверхности кварцевого капилляра, позволяющие улучшить характеристики получаемых колонок.

Было показано, что полученные колонки проявляют уровень фонового тока при нагреве как минимум в четыре раза ниже по сравнению с традиционными НЖФ на основе полисилоксанов, что позволяет использовать данные колонки не только в высокотемпературной газовой хроматографии, но и в хроматомасс-спектрометрии. Исследованы их разделительные характеристики с помощью систем оценки полярности и селективности.

На полученных колонках были проведены разделения тестовых и реальных высококипящих смесей, которые показали возможность использования данных колонок для решения реальных задач хроматографии.

ВЫСОКОПОЛЯРНЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М. В. Шашков, В. Н. Сидельников

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: shashkov@catalysis.ru*

Двумерная газовая хроматография (ГХхГХ) представляет собой высокоэффективный метод для анализа сложных многокомпонентных смесей. Важным преимуществом метода ГХхГХ является то, что он позволяет анализировать сложные образцы посредством разделения компонентов на группы в соответствии с их химическими классами. Главная особенность ГХхГХ заключается в том, что она объединяет разделительные свойства двух колонок различной селективности. В связи с этим зачастую оказывается, что для достижения наилучшего разделения необходимо использовать в качестве одной из колонок как можно более полярную. Однако термостабильность общеизвестных полярных и высокополярных фаз является недостаточной, чтобы провести анализ высококипящих смесей. В связи с этим необходим поиск термостабильных полярных фаз, которые могут быть использованы для двумерной хроматографии.

Сравнительно недавно был открыт новый класс полярных и высокополярных неподвижных фаз — ионные жидкости (ИЖ). Преимущество ИЖ заключается в более высокой термостабильности по сравнению с любыми известными фазами аналогичной полярности. В нашей работе изучена возможность использования дикатионных имидазоловых и пиридиниевых ИЖ в качестве одной из колонок в ГХхГХ. В работе был приготовлен ряд колонок на основе пиридиниевых и имидазоловых ИЖ, которые позволяют проводить успешные ГХхГХ-разделения до температуры 300 °С. Приведены примеры решения задач анализа многокомпонентных смесей с высокими температурами кипения. Среди них — нефть и природ-

ные битумы, продукты нефтепереработки, продукты пиролиза ископаемых углей, био-нефть.

Другое преимущество ИЖ заключается в том, что их селективность фаз можно варьировать в широких пределах, используя различные заместители в пиридиниевых и имидазоловых катионах ИЖ. Таким образом, открывается возможность выбора фазы для достижения наилучшего разделения. Однако достоверная оценка качества разделения в случае ГХхГХ представляет собой непростую задачу. Зачастую, говоря о качестве разделения, исследователи руководствуются визуальной оценкой картины разделения либо измеряют селективность лишь по нескольким парам пиков. Такие оценки являются недостаточно достоверными, если необходимо сделать выбор в пользу той или иной пары колонок, а также подобрать оптимальные условия для анализа сложных смесей. Поэтому мы использовали математический подход для оценки качества разделения, так называемый метод ближайших соседей. Для данного метода ранее была показана эффективность для анализа разделительной способности в ГХхГХ, но для колонок с ИЖ он никогда не применялся. Мы использовали этот подход для оценки качества разделения при использовании различных колонок ИЖ в ГХхГХ на примере сложных смесей кислородсодержащих соединений (био-нефть, продукт пиролиза угля, эфирное масло). Использование данного подхода позволило подобрать наилучшую систему и условия для разделения конкретных смесей и связать полученные данные с проявляемыми типами взаимодействий, характерных для исследуемых фаз на основе ИЖ.

НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭНАНТИОМЕРОВ

М. В. Шашков, В. Н. Сидельников

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: shashkov@catalysis.ru*

Химические процессы с участием оптически-активных веществ являются широкой и динамично развивающейся областью современной химии. Исследования в этой сфере имеют важное значение для развития фундаментальных и прикладных аспектов современной биологии, медицины, фармакологии и смежных областей. Для изучения состава реакционных сред, контроля энантиоселективности реакций, а также для оценки оптической чистоты конечных продуктов реакций необходимо проведение химического анализа с возможностью определения соотношения энантиомеров. Для анализа летучих хиральных соединений (либо веществ, которые легко перевести в летучее состояние) наиболее эффективным является метод газовой хроматографии (ГХ) на колонках с хиральными неподвижными жидкими фазами (НЖФ). В настоящее время ГХ анализ энантиомеров производится лишь на двух типах колонок — колонки с НЖФ на основе циклодекстринов и на так называемых «валиновых фазах». Однако данные фазы имеют ряд ограничений и не охватывают постоянно расширяющийся спектр задач хирального анализа, которые возникают в ходе современных исследований. Поэтому необходим поиск новых неподвижных фаз, которые бы расширили круг возможностей современной хиральной газовой хроматографии.

Одним из перспективных материалов, которые можно использовать в качестве хиральных НЖФ, являются ионные жидкости

(ИЖ). ИЖ обладают рядом значительных преимуществ по сравнению с традиционными фазами. Главным из преимуществ является то, что они высокополярные и в то же время термостабильные НЖФ. Поэтому использование ИЖ позволяет решить ряд проблем, связанных с традиционными хиральными НЖФ — низкая термостабильность, чувствительность к окислению и ограниченный ассортимент с точки зрения селективности.

В нашей работе изучается ряд подходов к созданию хиральных НЖФ на основе ИЖ. Первый подход предполагает собой использование ахиральной ИЖ и хирального селектора в качестве добавки к НЖФ. Мы использовали ряд имидазолиевых и пиридиниевых НЖФ. В качестве добавки использовали перметилированный β -циклодекстрин. Ряд полученных фаз выявил селективность к ряду хиральных аналитов, показано, что данная селективность отличается, если в качестве матрицы для хирального селектора используется полисилоксановая неполярная фаза.

Другим подходом, использованным в данной работе, является создание НЖФ на основе хиральной ИЖ. Разработана схема синтеза хиральной дикатионной ИЖ на основе структурного блока винной кислоты. Полученная фаза показала хорошую, а для некоторых аналитов — уникальную энантиоселективность, а также хорошую устойчивость к воздействию примесей окислителей в газеносителе.

МОНОЛИТНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.С. Юдина¹, Ю.В. Патрушев²

¹Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: juliaj94@mail.ru

В современной высокоэффективной жидкостной хроматографии находят применение монолитные колонки на основе сополимера стирола и дивинилбензола в связи с возможностью использования их для разделения как малых молекул, так и биомолекул. Селективность разделения на органических сорбентах зависит от химической природы мономеров, из которых синтезируют монолит. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых мономеров для синтеза монолитных сорбентов с различной селективностью.

В данной работе представлен способ приготовления монолитных колонок для ВЭЖХ с сорбентами двух типов: сополимер дивинилбензола (ДВБ), стирола (Ст) и 1-винилимидазола (ВИм) и сополимер ДВБ, Ст и 4-винилпиридина (ВП).

Приготовлены ВЭЖХ колонки диаметром 2 мм с различным содержанием 1-винилимидазола и 4-винилпиридина в исходной полимеризационной смеси (от 0 до 40% объемных ВИм и ВП по отношению к суммарному объему мономеров). При этом сорбент представляет собой единый пронцае-

мый монолит по всей длине колонки, который не деформируется и не растрескивается в процессе эксплуатации. Исследованы зависимости ВЭТТ от линейной скорости потока подвижной фазы для приготовленных колонок.

Установлено, что для приготовленных колонок с увеличением относительного содержания 1-винилимидазола и 4-винилпиридина в исходной полимеризационной смеси наблюдается значительное отличие значений факторов емкости для полярных и неполярных веществ. Так, для полярного компонента (фенол) фактор емкости увеличивается, а для неполярных компонентов (бензол и толуол) — уменьшается с увеличением содержания гетероциклических мономеров в исходных полимеризационных смесях.

На примере разделения смеси органических соединений различных классов показано, что селективность приготовленных колонок может меняться в широком диапазоне в зависимости от относительного содержания азотистых гетероциклических соединений в исходной полимеризационной смеси.

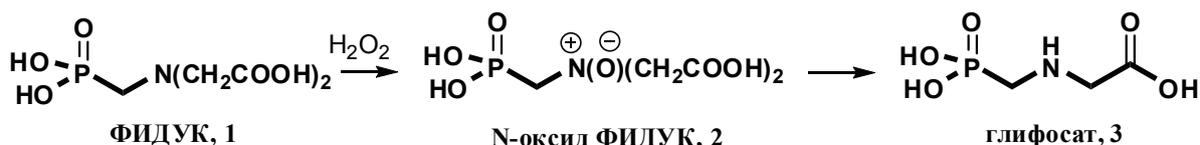
ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ГЛИФОСАТА

Д. Ю. Ющенко, Т. Б. Хлебникова, З. П. Пай

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: dyu@catalysis.ru

Глифосат -N-(фосфометил)-глицин (3) представляет собой высокоэффективный неселективный гербицид, являющийся действующим началом препаратов рундап, торнадо, утал, форсат и др. Одним из возможных подходов к синтезу этого вещества является окисление N-(фосфометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК, 1) пероксидом водорода, протекающее через стадию образования N-оксида-N-(фосфоно-

метил)-иминодиуксусной кислоты (2) [1, 2]. Несмотря на большое количество опубликованных методик количественного определения (3) методами ИК, ГХ, ВЭЖХ, ТСХ [3, 4, 5] анализ реакционных смесей, содержащих одновременно (3), (1) и (2), не описан. Поэтому целью данной работы являлась разработка методики количественного определения соединений 1–3 в реакционных смесях методом ТСХ.



Основные продукты синтеза глифосата

В ходе работы были выбраны условия проявления и разделения соединений 1–3 методом тонкослойной хроматографии с использованием пластин «Сорбфил» ПТСХ-АФ-В-УФ. В качестве подвижной фазы использовали изопропанол — 15 %-ный водный раствор аммиака. Визуализацию соединений выполняли после обработки пластин раствором 3 %-ной лимонной кислоты в уксусном ангидриде путем регистрации величины флуоресценции (365 нм). Определено влияние со-

става элюента (концентрация аммиака, соотношение растворителей) на величины R_f и эффективности разделения соединений (R_s) 1–3 в модельных смесях. Установлены пределы обнаружения компонентов (мкг): глифосат — 0.05, ФИДУК — 0.06, N-оксид-ФИДУК — 0.06. Разработанная методика использована для количественного анализа (метод внутреннего стандарта) реакционных смесей, образующихся при жидкофазном каталитическом окислении ФИДУК до глифосата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00127а.

Библиографический список

1. Pai Z. P., Yushchenko D. Yu., Khlebnikova T. B., Parmon V. N. // Catal. Commun. 2015. V. 71. P. 102.
2. Bernier D., Wefelscheid U. K., Woodward S. // Org. Prep. Proced. Int. 2009. V. 41. № 3. P. 173.
3. Ющенко Д. Ю., Хлебникова Т. Б., Малышева Л. В., Баранова С. С., Пай З. П. // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68, № 11. С. 1075.
4. Roy D. N., Konar S. K. // J. Agric. Food Chem. 1989. V. 37. № 2. P. 441.
5. Зеленкова Н. Ф., Винокурова Н. Г. // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 65, № 9. С. 958.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ ПОЛИ (1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е. Ю. Яковлева, Ю. В. Патрушев, Д. П. Иванов

*Институт катализа им. Г. К. Борескова,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: yakovl@catalysis.ru, patrush@catalysis.ru, divan@catalysis.ru*

Поли (1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) в качестве неподвижной фазы проявляет особую селективность при разделении структурных изомеров ароматических углеводородов, легких углеводородов, гидридов. При разделении некоторых органических соединений ПТМСП демонстрирует уникальные свойства, ранее не замеченные для других адсорбентов [1].

Однако объемная структура ПТМСП нестабильна и имеет склонность к старению. Нами было изучено влияние эффекта старения данного полимера на его хроматографические свойства. Для уменьшения этого процесса было предложено добавить к ПТМСП незначительное количество родственного по природе полимера и менее подверженному процессу старения поли (1-фенил-1-пропина) (ПФП). Это позволило улучшить эксплуатационные характеристики хроматографической колонки и увеличить время ее работы [2].

ПТМСП относится к сорбентам неполярного типа. Увеличить его полярность, тем самым улучшить селективность разделения

кислородсодержащих соединений, возможно модифицированием хлорбензолом, этанолом, пентаном [3].

Из литературных источников известно, что для изменения свойств ненасыщенных полимеров может быть использована их окислительная обработка закисью азота (N₂O) [4]. Этот подход мы применили для модифицирования ПТМСП с целью получения функционализированного полимера.

Было показано, что колонки, заполненные функционализированным ПТМСП, имеют различную полярность по Роршнайдеру и значения этой величины зависят от времени его окисления. Окисление полимера в течение 12 и 24 часов наиболее оптимально для селективного разделения спиртов, и форма пиков этих соединений симметрична. На примере разделения примесей в бензоле, а также смесей предельных и непредельных углеводородов C₁-C₄, была продемонстрирована коммерческая перспективность хроматографических колонок с сорбентом на основе модифицированного ПТМСП [5].

Библиографический список

1. Березкин В. С., Королев В. Г., Хотимский А. А. // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370. С. 200.
2. Belotserkovskaya V. Y., Yakovleva E. Y. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1298. P. 109.
3. Berezkin V. S., Korolev V. G., Khotimskii A. A. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 625.
4. Dubkov K. A., Semikolenov S. V., Ivanov D. P., Babushkin D. E., Matsko M. A., Panov M. A. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 114. P. 1241.
5. Patrushev Y. V., Yakovleva E. Y., Shundrina I. K., Ivanov D. P., Glazneva T. S. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 291.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА И ДИАТОМИТОВОГО НОСИТЕЛЯ

Е. Ю. Яковлева, И. К. Шундрин

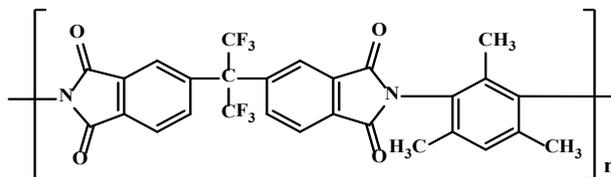
*Институт катализа им. Г. К. Борескова,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: yakovl@catalysis.ru*

*Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9,
e-mail: ishund@nioch.nsc.ru*

Полиимиды являются идеальными прекурсорами для получения молекулярно-ситовых мембран. Содержание CF_3 групп в структуре полиимида увеличивает его свободный объем и позволяет регулировать гидрофильность, проницаемость и селективность мембран. Полиимиды являются термо- и химически стабильными полимерами, поэтому могут быть перспективными материалами для разработки новых высокоселективных хроматографических сорбентов.

В данной работе исследованы условия получения разделительных слоев на основе фторированного полиимида (ПИ-Х1) и диатоми-

та Хромосорба PNAW при термообработке в интервале от интервале от 250 до 1100°C (рис.).



С увеличением температуры термообработки происходили значительные изменения текстурных характеристик (табл.) и хроматографических свойств сорбентов.

Текстурные характеристики сорбентов

Параметры	Образцы					
	250	350	500	700	900	1100
$T, ^\circ\text{C}$	250	350	500	700	900	1100
$A_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{g}$	28.9	78.4	104.2	113.4	87.9	30.9
$A_{\mu}, \text{m}^2/\text{g}$	25.6	53.8	82.9	102.4	82.8	21.3
$D_M, \text{Å}$ (Langmuir)	26.4	21.3	18.4	17.7	17.9	43.2

При $T = 350^\circ\text{C}$ сформирован слой, на котором порядок выхода углеводородов подобен их хроматографическому поведению на неподвижных фазах типа OV-101; при $T = 500^\circ\text{C}$ получен карбонизированный слой, который разделяет постоянные газы и углеводороды как на пористых полимерах, аце-

тилен выходит между этиленом и этаном; при $T = 700^\circ\text{C}$ на поверхности формируются более упорядоченные структуры, при этом средний диаметр пор уменьшается и индексы удерживания углеводородов группы $\text{C}_1\text{-C}_2$ увеличиваются с возрастанием размера молекул.

ПРОБЛЕМА ПЕРЕКОМПЕНСАЦИИ ФОНОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВИНЦА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ НА ФОНЕ ФОСФАТОВ

А. П. Верхотурова, Н. В. Мазняк, В. Н. Лосев

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирского государственного университета,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79,
e-mail: aptorozova@sfu-kras.ru*

Определение свинца в биологических образцах в настоящее время приобретает все большую актуальность. При этом решаются задачи экологического и биологического мониторинга, медицины, клинической диагностики, токсикологии.

Такие преимущества метода электротермической атомной абсорбции (ЭТААС), как высокая чувствительность, селективность, эффективность при анализе образцов сложного состава, экономичный расход анализируемого материала, возможность прямого анализа образцов, экономичность при необходимости определения одного элемента, часто определяют выбор в пользу использования этого метода для анализа биологических образцов.

При определении ионных форм свинца в биологических объектах используют фосфатные буферные растворы (ФБР). Высокие содержания Р, К, Na и др. в данных аналитических системах создают интенсивный фоновый сигнал, что приводит к появлению особого вида спектральных помех в ЭТААС — перекомпенсации неселективного поглощения (ПКНП) при наложении магнитного поля на атомизатор. Эффект ПКНП проявляется в уменьшении сигнала атомного поглощения свинца, в некоторых случаях сигнал резко уходит в область отрицательных значений.

На примере экстракционного извлечения свинца ФБР с рН 7,44 из тканей почек и печени лабораторных животных и модельных растворов исследован эффект ПКНП при ЭТААС определении свинца в атомизаторах продольного без платформы (SolaarM6,

ThermoElectron Corporation) и поперечного нагрева ТНГА с интегрированной платформой Львова (AAAnalyst 600, Perkin-Elmer).

Исследовано влияние основных матричных компонентов на сигнал атомного поглощения свинца. Установлено, что основной вклад в эффект ПКНП вносит труднолетучая неорганическая фосфорсодержащая составляющая пробы ФБР.

Показано, что некоторые известные приемы устранения ПКНП — увеличение температуры атомизации, применение небольшого потока аргона, использование иной конструкции печи и другой спектральной линии — неэффективны для данных систем.

Выявлено, что в атомизаторах продольного нагрева эффект ПКНП проявляется в меньшей степени, но их применение требует обязательного использования платформы Львова, также при этом остается возможность проявления ПКФП.

Для устранения эффекта перекомпенсации фона в ФБР предложена температурно-временная программа нагрева графитового атомизатора, которая включает двухстадийное повышение температуры стадии пиролиза до максимально возможной — 1000°C и понижение температуры атомизации до минимально возможной — 1700°C по сравнению с температурами этих стадий в отсутствие фосфатов. Показано, что данный прием, наряду с реализацией условий концепции STPE, позволяет устранить проблему ПКФП при электротермическом атомно-абсорбционном определении свинца в биологических образцах в присутствии ФБР с пределом определения 0,03 мкг/г.

РАСШИРЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ И МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД, НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Ю. А. Захаров, Д. С. Ирисов, Р. Р. Хайбуллин, О. Б. Салихова, Р. Х. Мусин

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: <http://kpfu.ru/>*

Современный атомно-абсорбционный анализ располагает серийными спектрометрами для последовательного определения элементов при атомизации проб в трех типах атомизаторов: пламенном, ртутно-гидридном и электротермическом. Каждый из атомизаторов обладает своими достоинствами и недостатками. Поэтому спектрометры часто комплектуются всеми тремя атомизаторами с возможностью их переключения. Однако это приводит к существенному удорожанию прибора. Как правило, чувствительности метода атомной абсорбции достаточно для измерения следовых концентраций элементов во многих объектах. Однако то обстоятельство, что пробы необходимо предварительно растворять и вводить в прибор в жидком, разбавленном виде, делает методики анализа весьма сложными, длительными и трудоемкими. Это в первую очередь касается твердых, вязких и органических проб, таких как горные породы, нефти, нефтепродукты и т. п.

В докладе представлены результаты исследований и разработок, выполняемых в Казанском федеральном университете совместно с ООО «Атзонд» и направленных на расширение инструментальной и методической базы атомно-абсорбционного анализа сложных по матричному составу проб. Поставлены эксперименты с прямым вве-

дением твердых и вязких проб в электротермические атомизаторы различных отечественных и импортных спектрометров, оснащенных приставкой для двухстадийной зондовой атомизации АТЗОНД-1. Показано, что такой тандем весьма успешно устраняет матричные помехи. Предпринята попытка повысить универсальность электротермического атомизатора, чтобы обходиться без переключения на другие атомизаторы. Так, за счет дозирования неразбавленных проб и концентрирования аналита на зонде чувствительность анализа приближена к чувствительности с применением ртуть-гидридного атомизатора, а за счет разбавления паров пробы на зонде достигается снижение чувствительности для работы в диапазоне концентраций, типичном для пламенного атомизатора. Составлены температурно-временные программы нагрева электротермического атомизатора с зондом для проведения одновременного многоэлементного анализа. Они опробованы с применением оригинальной установки, собранной на базе спектрографа ДФС-458 и ПЗС-линейки в качестве детектора.

Полученные данные полезны для разработки новых более эффективных приборов и методик для последовательного и одновременного элементного анализа широкого круга веществ и материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке компании ВР (Бритиш Петролеум).

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОПРИМЕСЕЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

И. В. Ходаковская¹, Н. В. Печищева², К. Ю. Шуняев², О. В. Евдокимова²

¹Институт стандартных образцов,
620057, Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а, e-mail: irina.khod@mail.ru

²Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,
e-mail: k_shun@mail.ru

Современная металлургия предъявляет высокие требования к контролю качества выпускаемой продукции. Из-за наличия примесей цветных металлов ухудшаются качества сталей, снижается их прочность, особенно при повышенных температурах. В связи с этим возникает необходимость в контроле содержания примесей, разработке новых методик анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью, воспроизводимостью и точностью [1].

В сталях содержание цинка и свинца варьируется в пределах $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-4}$ % масс. доли. Широкое распространение для определения этих примесей находят инверсионная вольтамперометрия, атомная абсорбция, атомная эмиссия с индуктивно-связанной плазмой. Вследствие сильного влияния матричных компонентов в большинстве случаев для определения примесей требуется их предварительное отделение. Отгонка, осаждение, соосаждение и экстракция являются наиболее распространенными методами отделения примесей при анализе сталей. Данные методы достаточно трудоемки, многоэтапны, иногда требуют применения экологически опасных веществ и не всегда дают удовлетворительные результаты. В данной работе для концентрирования свинца и цинка в стандартных образцах стали и отделения их от мешающих компонентов основы — железа, хрома, никеля, меди и др. — исполь-

зовали метод ионообменной хроматографии с применением низкоосновного анионита АН-31. Этот метод успешно применяется в практике аналитической лаборатории ЗАО «Институт стандартных образцов» для отделения примесей от основы сталей для инверсионно-вольтамперометрического определения свинца и цинка, но при пробоподготовке материала стандартных образцов для аттестации методами ААС и АЭС-ИСП он был применен впервые.

Целью данной работы являлась оценка возможности одновременного определения свинца, цинка из одного раствора после их отделения от матрицы на анионите. Были оптимизированы условия определения — аналитические длины волн, концентрация раствора кислоты, который используется для сорбции и десорбции аналитов. Определение цинка и свинца проводили на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR S4 (Thermo Scientific) и атомно-эмиссионных с индуктивно-связанной плазмой спектрометрах iCAP 6500 (Thermo Scientific) и OPTIMA 2100 DV (Perkin Elmer). Показана возможность одновременного определения микроколичеств свинца и цинка в материале стандартных образцов. Предложенная процедура отделения целевых аналитов от матрицы опробована на нескольких стандартных образцах углеродистой и легированной стали, получены удовлетворительные результаты.

Библиографический список

Отто М. Современные методы аналитической химии. М., 2008. 552 с.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЗАВИСИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЕСТРУКТИВНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР, ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

О. В. Кузнецова¹, Е. Н. Коржова²

¹*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
e-mail: olvku20@mail.ru*

²*Иркутский государственный университет,
664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

Контроль правильности результатов анализа аэрозолей, собранных на фильтр, осложнен вследствие отсутствия отечественных и ограниченного количества зарубежных стандартных образцов состава аэрозолей. Правильность деструктивных методик анализа наиболее часто контролируют методом «введено-найдено»; для этого аликвоту раствора с известным содержанием аналитов наносят на чистый аспирационный фильтр и подготавливают материал к анализу в соответствии с нормативным документом на методику. Однако его применение не позволяет установить погрешности, связанные с разложением твердых аэрозольных частиц, хотя именно этот этап анализа может явиться основным источником систематических погрешностей. Реже применяют другой прием: нагруженный фильтр делят на части, каждую независимо анализируют разными методами, затем отбраковывают резко отличающиеся данные и за результат анализа принимают среднее из полученных значений. При таком подходе существенную погрешность в результаты анализа с помощью используемых методик может вносить неоднородность распределения частиц аэрозоля по фильтру.

Количественно оценить влияние различных факторов на правильность результатов анализа аэрозолей можно с помощью аппарата математического планирования эксперимента [1] при использовании синтетических образцов. Разработана технология изготовления [1] и алгоритм определения метрологических характеристик [2] синтетических образцов состава аэрозолей, собранных на фильтр. Они представляют собой органические пленки, содержащие контролируемые компоненты в виде тонкоизмельченного порошка; погрешность их изготовления связана с вариацией толщины пленки и характеризуется коэффициентом вариации, равным 4–7%. С помощью технологии [1] созданы образцы заданного химического состава, что позволило применить их для оценивания правильности результатов анализа аэрозолей.

Для различных деструктивных методик анализа получены математические модели зависимости их результатов от физико-химических характеристик аэрозолей: типа аспирационного фильтра, массы отобранного аэрозоля, вида химического соединения аналита и других факторов. Это дает возможность оптимизировать некоторые этапы методик определения элементов в аэрозолях, собранных на фильтр.

Библиографический список

1. Смагунова А. Н., Белых Л. И., Коржова Е. Н., Козлов В. А. // Заводская лаборатория. 2003. Т. 69, № 4. С. 56.
2. Коржова Е. Н., Смагунова А. Н., Кузнецова О. В., Козлов В. А. Способ изготовления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Патент РФ № 2239170.
3. Смагунова А. Н., Кузнецова О. В., Коржова Е. Н., Козлов В. А. Способ определения аттестуемого содержания компонента в синтетических стандартных образцах состава аэрозолей, нагруженных на фильтр / Патент РФ № 226520.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПО МЕТОДУ FRAP

М. В. Бахарева, Н. С. Бриленок, В. И. Вершинин

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
644077, Омск, ул. Мира, 55а*

Суммарное содержание антиоксидантов (АО) в пищевых продуктах, биообъектах и лекарственных препаратах часто находят спектрофотометрическим методом в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$ (кверцетин, тролокс и др.). Метод FRAP [1] основан на окислении АО (преимущественно полифенолов) ионами Fe (III) в слабокислой среде. Реакцию проводят в присутствии реагентов, дающих интенсивно окрашенные комплексы с Fe (II). При большом избытке железа (III) аналитические сигналы разных полифенолов аддитивны, что и позволяет оценивать суммарное содержание АО. Однако простой, чувствительный и прецизионный метод FRAP имеет свои недостатки: чувствительность определения разных АО неодинакова, некоторые АО вообще не определяются, влияние посторонних веществ (Z) на результаты анализа не изучено. Индивидуальные полифенолы определяли (порознь или суммарно) при pH 3,3 в присутствии 2,2-дипиридила при 20–25°C. Сигнал измеряли при 520 нм, время экспозиции — 60 минут. Градуировочные графики линейны в области 10^{-7} – 10^{-5} моль/л, $s_r < 0,02$. Нормированные по кверцетину коэффициенты чувствительности (K) разных полифенолов достоверно различаются: кверцетин — 1,00; галловая кислота — 0,66; рутин — 0,55 и т. д., что соответствует данным [2]. В тех же условиях сигналы создают и монофенольные соединения, но значения K для них ниже (1-нафтол — 0,36; салициловая кислота — 0,06; фенол — 0,03). Определяются и некоторые нефенольные соединения; так, для аскорбиновой кислоты (активный АО) $K = 0,34$. Другие соединения (не АО) формируют окрас-

ку раствора лишь при гораздо более высоких концентрациях, например цитраты (10^{-3} – 10^{-2} моль/л) или альбумин (0,01–0,05 %). Появление окраски объясняется наличием микропримесей полифенолов в реактивах.

О влиянии посторонних веществ на сигналы кверцетина и галловой кислоты судили по изменению коэффициентов чувствительности. Ни значения K, ни результаты определения полифенолов не меняются в присутствии большого избытка солей (NaCl, NaNO₃ и др.), углеводов (сахароза, глюкоза) и фенола. В присутствии же альбумина чувствительность определения индивидуальных АО (или их суммы) достоверно снижается. Еще сильнее влияют вещества, связывающие Fe (III) в прочные комплексы (цитраты, фториды, фосфаты, салицилаты). Расчеты, учитывающие устойчивость соответствующих комплексов железа, концентрацию и константы протонирования лигандов, а также величину pH, показали, что чувствительность определения полифенолов в присутствии комплексантов определяется закомплексованностью железа (III). Мешающее действие и допустимый избыток каждого комплексанта можно прогнозировать.

В присутствии комплексантов достоверно снижается и найденная по градуировочному графику обобщенная антиоксидантная активность полифенольных смесей (в пересчете на $X_{ст}$). При определении этого показателя по методу FRAP влияние комплексантов не учитывают. Анализ реальных объектов (например, вин или чая) лучше вести по способу добавок; влияние комплексантов при этом существенно снижается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки
(государственное задание № 2014/147 за 2016 г., проект 2436).*

Библиографический список

1. Benzie I. F. F., Strain J. J. // *Anal. Biochem.* 1996. V. 239, № 1. P. 70.
2. Цюпко Т. Г., Петракова И. В., Бриленок Н. С. и др. // *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15, № 3. С. 287.

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

О. М. Лабузова¹, Е. Г. Ильина¹, М. С. Лысенко², Т. В. Носкова², Т. С. Папина²

¹Алтайский государственный университет,

656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,

e-mail: tom9292@mail.ru, elena_iljina@yahoo.com

²Институт водных и экологических проблем СО РАН,

656038, Барнаул, ул. Молодежная, 1

e-mail: lysenkomasha4@yandex.ru, ntv@iwep.ru, papina@iwep.ru

Увеличивающееся антропогенное загрязнение окружающей среды обуславливает необходимость постоянного эколого-аналитического мониторинга природных вод, в первую очередь, используемых для питьевого водоснабжения [1]. К числу наиболее распространенных и токсичных загрязнителей гидросферы следует отнести органические вещества, среди которых нефтепродукты и летучие фенолы являются комплексными показателями качества и безопасности природных водоемов. Существует большое количество методов, позволяющих проводить анализ содержания данных соединений с разной степенью достоверности и пределом количественного определения в водных объектах. Летучие фенолы чаще всего определяют фотометрическим методом, получившим широкое распространение из-за простоты аппаратного оформления, но показывающим заниженную оценку суммарного содержания фенолов [2]. К тому же возникают трудности, связанные с достижением уровня допустимой концентрации, установленной природоохранными нормативами. Инструментальные методы опре-

деления нефтепродуктов также обнаруживают проблемы правильной интерпретации результатов [3]. Поскольку разные природоохранные организации, занимающиеся экологическим контролем, используют как различные правила и нормы отбора проб, так и методы и методики их анализа, то полученные результаты анализа одной и той же пробы зачастую противоречат друг другу. В данном случае трудно судить о реальной степени загрязненности фенолами и нефтепродуктами природных вод. Поэтому для получения достоверных данных необходима корректировка методик экологического контроля [4]. В данной работе был проведен сравнительный анализ методов фотометрии, флуориметрии и хроматографии при определении нефтепродуктов и летучих фенолов в реальных объектах природных вод. Установлено, что метод флуориметрии как более чувствительный, экономичный и экспрессный позволяет проводить идентификацию источников фенольных и нефтяных загрязнений с высокой степенью достоверности и может надежно быть использован при экологическом мониторинге природных вод.

Библиографический список

1. Третьяков Н. Ю., Моисеенко Т. И. Методологические подходы к эколого-аналитическому определению стойких органических соединений в водных объектах // Вестник ТюмГУ. 2012. № 12. С. 97–108.
2. Антонова Т. В., Вершинин В. И., Иванова В. А., Шилигин П. В. К вопросу о точности спектрофотометрических оценок суммарного содержания фенолов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 4. С. 343–349.
3. Гладилович Д. Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах // Партнеры и конкуренты. 2001. № 12. С. 11–15.
4. Папина Т. С. Отбор проб как важная составляющая экоаналитического контроля речных экосистем // Экологическая химия. 2004. Т. 13, № 4. С. 229–235.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ БЕЗ ПЕРЕСЧЕТА НА СТАНДАРТНОЕ ВЕЩЕСТВО

Н. С. Бриленок, В. И. Вершинин

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
644077, Омск, ул. Мира, 55а*

В анализе объектов окружающей среды, биообъектов и пищевых продуктов суммарные содержания (c_{Σ}) однопипных аналитов (X_i) определяют в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$. Для этого измеряют обобщенный аналитический сигнал A_{Σ} и рассчитывают интегральный показатель c^* по градуировке, построенной по растворам $X_{ст}$. Приравнивание c^* и c_{Σ} ведет к неопределенности оценки, так как показатель c^* зависит от выбора $X_{ст}$ и способа измерения A_{Σ} , а также от индивидуального состава смеси X_i в единичной пробе. Примерами неточных оценок суммарного содержания однопипных аналитов являются фенольный и углеводородный индексы сточной воды, интегральная антиоксидантная активность вина, «общий белок» мочи. Возникновение неопределенности обычно вызвано различиями в чувствительности определения разных X_i . Иногда c^* отличается от c_{Σ} на порядок и более. Эту неопределенность можно прогнозировать [1], если заранее построить «веер градуировок» и рассчитать коэффициенты чувствительности (K_i) для всех X_i . Точность оценки c_{Σ} можно повысить, меняя условия измерения, т. е. нивелируя коэффициенты чувствительности X_i [2].

Оценить c_{Σ} можно и без метрологически некорректного пересчета c_{Σ} на стандартное вещество. Независимо от качественного состава и соотношения разных X_i в единичной пробе, величина c_{Σ} принадлежит интервалу

$$A_{\Sigma}/K_m \leq c_{\Sigma} \leq A_{\Sigma}/K_1, \quad (1)$$

где K_1 и K_m — минимальный и максимальный коэффициенты чувствительности при определении аналитов данной группы по данной методике [3]. Этот подход позволяет объективно и наглядно представить систематическую составляющую неопределенности результатов анализа. Ширина интервала (Δc) зависит от безразмерного параметра $T = K_m/K_1$. Интервал (1) существенно шире, чем доверительный интервал, рассчитанный по Стьюденту и учитывающий случайную составляющую неопределенности. Ширина интервала при спектрофотометрическом определении суммы полифенолов по методу FRAP [4] равна 50–70 % от величины c_{Σ} , а при рефрактометрическом определении суммы углеводов — 10–20 %. Выход c_{Σ} за рамки интервала (1) возможен из-за неаддитивности сигналов, влияния посторонних веществ и потерь в ходе пробоподготовки.

Интервальные оценки c_{Σ} можно использовать и в традиционных методиках, основанных на измерении интегральных показателей. Теоретически доказано и подтверждено в эксперименте, что ширина интервала возможных значений c_{Σ} не зависит от выбора стандарта и состава пробы [3]. Это позволяет обобщать интервальные оценки, полученные с применением разных стандартов, и сравнивать результаты анализа с заранее принятыми нормативами. Предложенный способ оценки c_{Σ} применен при спектрофотометрическом определении суммы антиоксидантов полифенольного типа в пищевых продуктах (вина, чай), а также фенолов и углеводов в сточных водах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание № 2014/147 за 2016 г., проект 2436), а также при поддержке РФФИ (2016).

Библиографический список

1. Вершинин В. И., Кулешова М. П., Исаченко Н. А., Шилигин П. А. // ЖАХ. 2013. Т. 68, № 6. С. 535.
2. Vershinin V. I. // Talanta. 2015. V. 131. P. 293.
3. Вершинин В. И., Исаченко Н. А., Бриленок Н. С. // ЖАХ. 2016. Т. 71, № 4. С. 369.
4. Вершинин В. И., Бриленок Н. С., Цюпко Т. Г. // ЖАХ. 2012. Т. 67, № 7. С. 715.

НОВЫЕ СПОСОБЫ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДАХ

С. В. Усова, А. В. Мамонтова, М. А. Федорова, О. А. Казакова, В. И. Вершинин

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, 644077, Омск, Мира, 55а,
e-mail: vyvshinin@yandex.ru*

Суммарное содержание (C_{Σ}) углеводородов (УВ) в водах обычно определяют без разделения УВ. После экстракции УВ тетрахлорметаном измеряют обобщенный аналитический сигнал в ИК или УФ-области. Интегральный показатель «нефтепродукты» находят в пересчете на выбранное стандартное вещество [1]. Относительная погрешность определения суммарного содержания УВ имеет систематический характер и нередко составляет десятки и сотни процентов [2]. Цель работы — выявление источников погрешности и разработка экспрессных методик, позволяющих определять C_{Σ} в водах с погрешностью, меньшей 20 %. Мы использовали модельные смеси УВ (алканов, циклоалканов и аренов). Установлено, что основным источником погрешности являются различия в чувствительности определения индивидуальных УВ. Дополнительные источники — неверный выбор стандартного вещества и неполнота экстракционного извлечения УВ, особенно аренов.

Для повышения точности анализа надо нивелировать удельные коэффициенты поглощения разных УВ. Оставаясь в рамках одноволновой спектрометрии, добиться этого нельзя. При переходе к четырехволновой ИК-спектрометрии и применении нивелирующих весовых коэффициентов обобщенная погрешность анализа снижается до 10–15 % отн. [3]. Замена стандартной смеси Симарда другими стандартами не улучшает точность анализа. Дополнительное снижение погрешности до 6–8 % отн. до-

стигается за счет отказа от выражения C_{Σ} в пересчете на стандартное вещество. Величину C_{Σ} в таких случаях рассчитывали по многомерной градуировке, построенной по множеству экстрактов из водных растворов с разными наборами индивидуальных УВ и известным значением C_{Σ} . Расчеты вели методом множественной линейной регрессии (МЛР-2). Этот способ градуировки позволяет исключить влияние неполноты извлечения УВ на результат анализа. Правильность результатов анализа вод по разработанной методике проверяли путем анализа водорастворимых стандартных образцов и методом «введено-найдено». Методика апробирована в анализе сточных вод разного типа. Нижняя граница определяемых содержаний — 2 мг/м³. Время анализа одной пробы — 1,5 ч. Как правило, результат анализа приблизительно в два раза выше, чем при использовании стандартных методик анализа, не учитывающих неполноту извлечения УВ.

Разработана также методика определения суммарного содержания наиболее токсичных УВ (аренов) по поглощению н-гексанового экстракта в УФ-области. Погрешность определения суммы аренов в пересчете на толуол не превышает 20 % отн. даже при измерении сигнала на одной длине волны (254 нм). Применение многоволновой спектрометрии и многомерных градуировок дополнительно снижает погрешность анализа, хотя и не так эффективно, как при ИК-спектрометрическом определении всех УВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание № 2014/147 за 2015–2016 г. г., проект 2436), а также при поддержке РФФИ (2016).

Библиографический список

1. Вершинин В. И., Антонова Т. В., Федорова М. А. // Заводская лаборатория. 2013. 79 (10), 3.
2. Кленкин А. А., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. // Заводская лаборатория. 2007. 73 (2), 31.
3. Усова С. В., Федорова М. А., Петров С. В., Вершинин В. И. // Аналитика и контроль. 2015. 19(1), 69.
4. Vershinin V. I., Petrov S. V. // Talanta. 2016. 148 (1), 163.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ УНИФИКАЦИИ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ РАЗЛИЧНОГО МАТРИЧНОГО СОСТАВА

С. Л. Иванов, С. В. Ткачева, Е. М. Панько

*Уральский электрохимический комбинат,
624130, Новоуральск, ул. Дзержинского, 2,
e-mail: Czl@ueip.ru*

АО «УЭХК» является одним из важнейших звеньев в цепочке ядерно-топливного цикла России, занимая промежуточную технологическую позицию между добычей урана и фабрикацией топлива для ядерных реакторов. Приоритетным направлением своей деятельности АО «УЭХК» считает систематическое снижение радиационного воздействия на окружающую среду и население. В разделительном производстве комбината использована самая современная технология, гарантирующая минимальное радиационное воздействие на окружающую среду, которая включает в себя извлечение экстракционным и осадительным методами урана из жидких и твердых отходов, металлоотходов и других материалов, загрязненных радиоактивными веществами, с получением соединений урана для дальнейшей его конверсии в разделительное производство.

Технология экстракционной и осадительной переработки урансодержащих материалов требует проведения оперативного контроля содержания урана в образующихся твердых продуктах и растворах. Твердые продукты, технологические растворы и трапные воды, поступающие на анализ в ЦЗЛ, представляют собой материалы сложного состава, в которых содержатся существенные количества матричных элементов.

В ходе работы для оценки элементного состава и диапазона концентраций матричных элементов был проведен полуколичественный анализ различных типов технологических проб. Установлено, что технологические пробы могут содержать значительные количества Na (до 5 г/л), Fe (до 3 г/л), Zn (до 1

г/л), Ni (до 0,8 г/л), Ca (до 0,5 г/л), Cr и Co (до 0,4 г/л), Cu (до 0,3 г/л). Остальные компоненты (Mg, Al, Ti, Mn, Zr, Mo, Cd) находятся в меньшем количестве, однако тоже могут оказывать влияние на результаты анализа. Исследовано влияние содержания матричных элементов на аналитический сигнал урана. Экспериментальные данные показали, что наибольшее подавление интенсивности спектральных линий и изменение угла наклона градуировочного графика происходит в присутствии высоких содержаний натрия и кальция.

Для коррекции описанных интерференций в качестве элемента внутреннего стандарта был выбран индий. В ходе работы были просканированы участки спектров в окрестностях ряда линий индия. Определены длины волн индия, оптимальные по чувствительности и свободные от спектральных наложений, как матричных элементов, так и урана. Выбраны аналитические линии урана, свободные от спектральных наложений и обеспечивающие необходимые пределы обнаружения. Оптимизированы параметры работы атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Правильность определения содержания урана подтверждена анализом аттестованных смесей, приготовленных на основе реальных технологических проб.

Установлено, что предлагаемая методика позволяет проводить экспрессное ИСП-АЭС определение содержания урана в технологических пробах различного состава без предварительного согласования матриц стандартов и проб в диапазоне от 0,002 до 60% с относительной погрешностью не хуже 18%.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ВОДОПОДГОТОВКИ НА ИССЛЕДОВАНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

А. А. Хартукова

ООО «СарториусРУС»,
Санкт-Петербург, ул. Уральская, пом. 03Н

Наиболее распространенным методом очистки воды в аналитических лабораториях является дистилляция. Однако последние научные исследования и практический опыт предприятий, особенно выпускающих детали радиоэлектронной аппаратуры, показал, что при использовании деионизованной воды для приготовления электролитов существенно повышается качество гальванических покрытий, а также увеличивается срок службы и стабильность самих электролитов. В докла-

де будут рассмотрены современные технологии очистки воды, применяемые как в лабораторных, так и в промышленных системах водоподготовки. Сравнительный анализ данных методов и обзор оборудования для лабораторной водоподготовки позволит слушателям выбрать максимально эффективное и экономичное решение для проводимых исследований. Будет представлена новинка — *arrium® mini*, система водоподготовки, которая не требует подключения к водопроводу.

ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ КОМПАНИИ AGILENT TECHNOLOGIES ДЛЯ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В ЭЛЕМЕНТНОМ И МОЛЕКУЛЯРНОМ АНАЛИЗЕ

А. Н. Алексеева

ООО «МИЛЛАБ», 127410, Москва, ул. Инженерная, 18,
e-mail: sibir@millab.ru

Актуальные задачи, стоящие перед лабораториями — это достичь, поддержать и улучшить точность, воспроизводимость и надежность результатов анализов. В данном докладе будут представлены новейшие разработки и последние достижения Agilent Technologies для элементного и молекулярного анализа, которые максимально помогут в решении поставленных задач. Производитель предлагает большой и разнообразный портфель решений, причем некоторые разработки не имеют аналогов на рынке. Например, компания стала первым и на сегодняшний день единственным разработчиком масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с тройным квадруполем ИСП-QQQ. Был разработан атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой (МП-АЭС) и оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) с синхронизированным (одновременным) двойным обзором плазмы. В линейке для молекулярного анализа следует выделить ИК-Фурье спектрометр **Cary 630**, который является простым и надежным инструментом для получения точных и надежных результатов спектрального ИК анализа. Прибор комплектуется целым рядом аналитических приставок и высокоэффективной оптикой.

Новый Agilent 5110 ИСП-ОЭС с синхронизированным (одновременным) двойным обзором плазмы — это сплав уникальных технологий и новых аналитических возможностей. 5110 ИСП-ОЭС значительно расширяет возможности метода, обладает высокой чувствительностью и производительностью, лучшими аналитическими и метрологическими характеристиками. Например, при анализе почв достигается производительность более 120 проб за 30 ми-

нут, а погрешность при этом не превышает 3,5 %. Agilent 5110 ИСП-ОЭС имеет уникальную систему скрининга проб неизвестного состава, которая за 15 с позволяет проводить полуколичественный анализ более чем по 70 элементам.

В атомно-эмиссионном спектрометре с микроволновой (СВЧ) плазмой Agilent 4200 МП-АЭС электромагнитное СВЧ-поле возбуждает плазму в азоте, который генерируется из воздуха. Спектрометр охлаждается воздухом и не требует установки водоохладителей, баллонов с газом и другого дополнительного оборудования, что обеспечивает его безопасность работы. МП-АЭС является альтернативой атомно-абсорбционным спектрометрам с пламенной атомизацией.

Agilent Technologies представляет на рынке ИСП-МС Agilent 7900 и ИСП-QQQ Agilent 8800. Agilent 7900 ИСП-МС — одноквадрупольный, с линейным динамическим диапазоном в 11 порядков, с возможностью анализировать растворы с общей засоленностью до 250 г/л. Модель Agilent 8800 ICP-QQQ — первый и единственный в мире тандемный трехквадрупольный ИСП-МС. Позволяет решать уникальные задачи, например, определение мышьяка и селена в присутствии редкоземельных элементов, анализ фосфора в кремниевой матрице, определение следовых количеств серы и фосфора при анализе белков и пептидов.

Также следует отметить, что наряду с уникальными разработками оборудования Agilent Technologies совместно с партнерами активно развивает программу готовых решений для того, чтобы пользователь оборудования получал максимально полную сервисную и методическую поддержку со стороны производителя.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЕ В САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

И. В. Индюшкин, М. А. Полетаева

*Центр гигиены и эпидемиологии в Алтайском крае,
656049, Барнаул, ул. Радищева,
50, e-mail: indigovic@mail.ru*

Комплексная статистическая оценка применимости методик выполнения исследований в аккредитованной лаборатории служит важнейшим требованием национальной системы аккредитации Российской Федерации и регламентирована [1]. Для подтверждения эксплуатационных характеристик метода, научной достоверности и условий применимости на практике документально регламентирована периодичность лабораторной проверки. Результаты проверок используют для оценок пригодности методик анализа. Аттестация метода регламентирует систематические лабораторные исследования, соответствия рабочих характеристик метода техническим характеристикам, относящимся к намечаемому использованию аналитических результатов. К важным рабочим характеристикам относятся: избирательность и специфичность, диапазон рабочих измерений, калибровка и прослеживаемость, смещение, линейность, предел определения/предел обнаружения, устойчивость, прецизионность.

В настоящей работе проведена комплексная статистическая оценка пригодности аналитической методики [2] к применению в санитарно-гигиенической лаборатории в представленных ниже условиях.

Определения содержания токсичных элементов — Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, Ba реализованы с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Shimadzu AA-7000, электротермической атомизацией в графитовых кюветах с пиропокрытием, дейтериевой коррекцией неселективного поглощения элементов Cu-Cr и коррекцией по Смитсу-Хифти для Ba.

Подготовлена проба бутилированной воды 1,0 дм³ добавлением 15 см³ азотной кислоты 60 % Ultrapur Merk, которая исследована заранее и получены результаты, не превышающие предел количественного определения элементов. Проба использована для приготовления аттестованных растворов токсичных элементов. Растворы элементов готовили с использованием мультиэлементного раствора QCS-19 High Purity Standards с концентрациями элементов по 100 ppm для 3 значений концентраций — нижний предел количественного определения — середина диапазона определения — верхняя граница определяемого диапазона. Исследование проводили не менее 12 раз для каждой концентрации элемента в течение 2 недель разными операторами. Для оценки правильности и избирательности использовали результаты измерения стандартного образца питьевой воды CRM-TMDW High Purity Standards с аттестованным содержанием 19 элементов, в том числе определяемых.

Коэффициенты линейной корреляции градуировочных зависимостей рассчитывали программным обеспечением AA-7000 и получили более 0,995 в диапазонах рабочих концентраций. С учетом автоматического добавления проб токсичных элементов автосамплером (до 100 раз) диапазоны измерений содержаний элементов включают в себя значения гигиенических нормативов.

Оценку показателя правильности аналитической методики проводили с помощью критерия Стьюдента.

Полученные по результатам определения содержаний элементов величины показате-

лей качества аналитической методики: относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости σ_r , относительное среднее квадратическое отклонение прецизионности σ_{Rd} , границы относительной погрешности Δ , не превышали регламентированные

для всех значений концентраций всех определяемых элементов.

По совокупности результатов статистических оценок рабочих характеристик методика признана приемлемой для применения в санитарно-гигиенической лаборатории.

Библиографический список

1. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М., 2012. 36 с.
2. ГОСТ 31870–2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М., 2013. 19 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ МЕДИЦИНСКОГО МАТЕРИАЛА

Т. В. Судакова¹, С. Д. Литвинов²

¹Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244,
e-mail: margo_A69@mail.ru

²Медицинский университет «РЕАВИЗ»,
Самара, ул. Чапаевская, 227,
e-mail: litar21@yandex.ru

Медицинский материал под названием «ЛитАр» был разработан для применения в качестве имплантационного материала для замещения дефектов костной и других биологических тканей [1]. Практика применения материала показала, что он также может быть использован в качестве биологически активной добавки к пище как дополнительный источник кальция, фосфора и ряда аминокислот, входящих в состав белка коллагена. Материал относится к гибридным органо-минеральным композитам и представляет собой гетерофазную дисперсную систему «коллаген-гидроксилапатит-воздух». Неорганический компонент композита гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ синтезируется в водной среде на пористой матрице из гидрофильного нерастворимого в воде белка коллагена, в результате чего и образуется композит. В ходе синтеза следует контролировать процентное по массе содержание минерального компонента, которое должно составлять от 60 до 80 %. Самый простой способ ежедневного контроля минерализации — по разности масс исходного коллагена и полученного композита. Для периодической оценки степени равномерности распределения гидроксилапатита в коллагене приходится использовать разрушающий метод контроля: разделение синтезируемого образца размером 8×8 см на несколько частей, в каждой из которых определяется содержание солевого компонента с одновременным содержанием ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} .

Таким образом, по соотношению количества молей ионов Ca^{2+} : PO_4^{3-} контролируется образованием именно гидроксилапатита, для которого Ca^{2+} : PO_4^{3-} равно 1,67. Для количественного определения содержания Ca^{2+} используется известная методика титрования пробы раствором трилона Б в присутствии индикатора эриохром черный Т, а для содержания PO_4^{3-} — фотометрическое определение с образованием в кислой среде раствора фосфомолибденовой кислоты желтого цвета. Для получения более достоверных результатов большое значение имеет подготовка проб для анализа, а именно необходимо перед определением содержания ионов удалить органическую матрицу, так как ее компоненты будут мешать. Для этого обычно используют термическую обработку смесью концентрированных азотной и серной кислот, которая сама по себе не безопасна для исполнителя и занимает немало времени. Поэтому в данной работе для удаления коллагена выбран метод сухого сжигания в муфельной печи при 700°C. Ранее было установлено [2], что при нагревании материала до этой температуры коллаген окисляется полностью. Полученные после сжигания белка минеральные остатки взвешивают для расчета количества солевого компонента, растворяют в 1 М растворе соляной кислоты и в полученном растворе определяют содержание кальция и фосфора.

Библиографический список

1. Ершов Ю. А., Литвинов С. Д., Бойко В. И., Царёв Е. Р., Ершов Е. А. Патент на изобретение «Способ формирования костной ткани» № 2053733. Выдан 10.02.1996 (приоритет от 29.04.1992).
2. Т. В. Судакова. Дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2004. 143 с.

КОНТРОЛЬ IN SITU МЕТОДОМ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. Г. Вовкотруб, А. Б. Салюлев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, Екатеринбург, ул. Академическая, 20,
e-mail: E. Vovkotrub@ihte.uran.ru

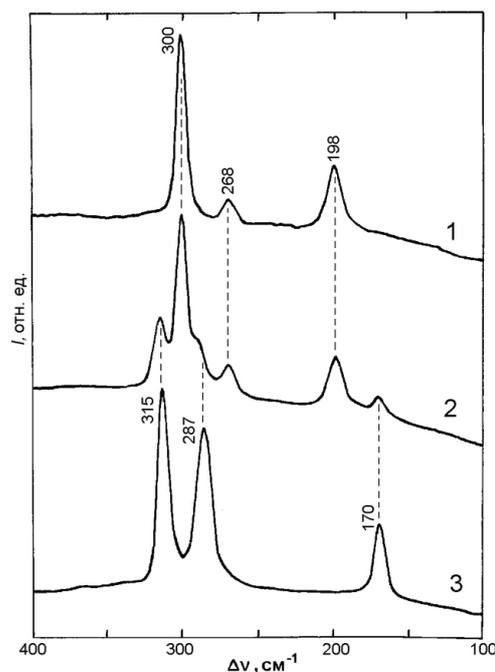
Обобщается опыт применения микроспектроскопии КРС как одного из современных аналитических методов контроля вещественного состава, с использованием Рамановского микроанализатора «Renishaw U1000», Великобритания (ионизированные Ar и He-Ne лазеры с $\lambda=514,5$ и 633 нм мощностью до 17 мВт, объективы микроскопов $\times 5 \div \times 100$) при разработке нетрадиционных методик синтеза комплексных галогенидов платиновых металлов, основанных на хлорировании при различных температурах Pt, Pd, Rh, Os и их соединений жидким или газообразным (при высоких давлениях) хлором в присутствии хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Этот метод, помимо получения прямой надежной информации о составе вещества, обеспечивает сохранность малоустойчивых реакционноспособных образцов, поскольку позволяет исследовать их in situ в разных агрегатных состояниях и при различных условиях непосредственно в запаянных реакционных кварцевых трубках и капиллярах под микроскопом спектрометра.

Образование простых и комплексных хлоридов платиновых металлов, а также количественное соотношение разных валентных форм (II, IV) хлорокомплексов (в частности, палладия [1]) в солевых плавах на отдельных этапах синтеза удобно и быстро можно контролировать по изменению соотношения интенсивностей полос различных группировок

в спектрах КРС. Один из примеров показан на рисунке.

Спектры КРС комплексных соединений Rb_2PdCl_4 (1), $\text{Rb}_2\text{PdCl}_4 + \text{Rb}_2\text{PdCl}_6$ (2) и Rb_2PdCl_6 (3) в плавах на основе RbCl (после синтеза при различных условиях)



Рассмотрены отдельные методические приемы проведения бесконтактного локального вещественного анализа интересующей зоны реакции с использованием оптической схемы рассеяния под углом 180° спектроскопическим методом.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Библиографический список

Салюлев А. Б., Вовкотруб Э. Г. Проблемы спектроскопии и спектрометрии // Вуз.-акад. сборник научн. трудов. 2014. № 33. С. 99.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СЛОЖНЫХ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ ОБЪЕКТОВ

В. С. Сальников¹, С. В. Усова², В. С. Никитенко², Е. С. Сивкова²

¹Научно-техническая фирма «Сибирская Технология» / ООО СЦ «ХромоСиб»

644050, Омск, ул. Химиков, 25,

e-mail: mail@chromosib.ru

²Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского

644077, Омск, пр. Мира, 55а,

e-mail: ucova@mail.ru

Большое многообразие научных и технологических задач связано с необходимостью определения состава сложных по составу газовых и жидких смесей. Газовые смеси, в том числе высокотемпературные, поступающие от технологических установок, могут содержать как постоянные газы, так и группы других неорганических и органических соединений с температурой кипения вплоть до 250–300°C. Жидкими образцами могут быть смеси органических компонентов разных классов или фракции УВ. На базе газового хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000» разработаны два инструментально-методических блока хроматографического анализа.

Первый блок предназначен для прямого и одновременного online-анализа газовых и парогазовых смесей и включает 3 модуля: I.а) определение He, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O (опциональное), H₂S, CH₄, C₂H_{2/4/6}; I.б) определение C₁₋₆ или/и C₁₋₁₅ (полный изомерный состав); I.в) определение органических веществ разных классов и функциональных групп. Возможна любая комбинация модулей и произвольный набор компонентов в каждом, имеется ПО «Баланс смеси». Для увеличения межрегенерационного периода основ-

ных хроматографических колонок (исключение влияния хроматографических «ядов» или труднодесорбируемых компонентов) используются предколонки со специальным сорбентом в режимах двумерной хроматографии и авторегенерации.

Второй блок предназначен для анализа жидких объектов и включает 3 модуля: II.а) анализ смеси органических веществ различных классов и функциональных групп; II.б) определение фракционного состава широких фракций тяжелых УВ (ШФТУ — дизельные, газойлевые, нефтяные; имитированная дистилляция/SimDis; ASTM D2887/D7169/D7500, ГОСТ Р 54291–2010 и др.); II.в) определение компонентного и группового состава узкой фракции УВ: 1) фракции C₁₋₆ (ШФЛУ); 2) фракции бензинового диапазона (УФБУ; ГОСТ Р 52714–2007, ГОСТ 54275–2010, ГОСТ 32507–2013).

Возможно как индивидуальное включение каждого из блоков и/или модулей в состав ГХ, так и их комбинация. Разработан специальный режим совместного проведения SimDis (II.б) и анализа ШФЛУ/УФБУ (II.в.1–2) из одного образца ШФТУ без физической разгонки.

СОРБЦИЯ КАРБАМАТНЫХ, ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАМИДОВ

А. А. Кушнир¹, Е. В. Чурилина¹, П. Т. Суханов¹, А. С. Губин¹, Я. Р. Арустамов¹,
Ю. А. Сальникова¹, Г. В. Шаталов²

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий

²Воронежский государственный университет

394036, Россия, г. Воронеж, пр. Революции, 19,

e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Вследствие высокой токсичности и мутагенности карбаматных (карбарил, КЛ) и хлороорганических пестицидов (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, 2,4-Д; пентахлорфенол, ПХФ), а также их метаболитов [1-нафтола (1-НЛ), 2-нафтол (2-НФ) и 2-хлорфенола (2-ХФ)] их определение на уровне микроконцентраций представляет сложную задачу для экологического контроля природных, питьевых и сточных вод, решаемую с применением гибридных способов анализа. Для извлечения и концентрирования органических соединений перспективно применение твердофазной экстракции с применением полимерных сорбентов.

Цель работы — установление закономерностей извлечения карбаматных и хлороорганических пестицидов из водных сред новыми полимерными сорбентами. В качестве сорбента использовали полимер, полученный при сшивании N-винилпирролидона с этиленгликольдиметакрилатом в мольном соотношении 1:15. Данное соотношение рекомендовано для концентрирования органических соединений (нитрофенолов) из водных сред [1].

Установлено, что наилучшие результаты извлечения достигаются при сорбции 2-ХФ, далее по эффективности извлечения идут 2-НЛ, 1-НЛ и КЛ (табл.).

Это можно объяснить тем, что Cl — заместитель в молекуле 2-ХФ образует прочную водородную связь в силу большей электроотрицательности, чем у кислорода; в случае с нафтолами и КЛ положение в ряду эффективности объясняется тем, что у КЛ в от-

личие от нафтолов ОН-группа замещена на (-OCONHCH₃), т.е. образование водородной связи происходит с NH-группой (кислород более электроотрицателен, чем азот, поэтому взаимодействие метаболита с полимером более приоритетно, чем пестицида). Извлечение 1-НЛ в изученных системах независимо от состава предполимеризационной смеси (и, соответственно, свойств сорбента), всегда менее эффективно, чем его изомера 2-НЛ, что обусловлено различием в их растворимости (моль/дм³): 7,7·10⁻³ (1-НФ) и 4,5·10⁻³ (2-НФ).

**Степени извлечения (R,%)
и коэффициенты распределения
(D, см³/г) при сорбции исследуемых
веществ полимером на основе
N-винилпирролидона (V = 10 см³,
m = 0,010 ± 0,001 г, t = 60 мин, n = 3, P = 0,95)**

Сорбат	R	D
2-ХФ	69	2200 ± 200
1-НЛ	50	1000 ± 100
2-НЛ	60	1500 ± 150
КЛ	45	±80

Изученные системы могут быть применены для разработки способов концентрирования и определения каждого токсиканта в отдельности, суммарного определения (пестицид плюс метаболит) и определения в присутствии друг друга (в случае пентахлорфенола).

Библиографический список

Churilina E. V., Kushnir A. A., Sukhanov P. T., Shatalov G. V. // J. of Analytical Chemistry. 2015. V. 70, № 2. P. 130.

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ И ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

А. И. Макарычева, В. В. Хасанов, Ю. Г. Слизов

Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 36,
e-mail: serga01net@yandex.ru

Количественное определение в природной речной и озерной воде низкомолекулярных карбоновых кислот, в число которых входят кислоты клеточного метаболизма, является важным этапом мониторинга органического вещества, циркулирующего в природе. Контроль органического вещества природных вод позволяет прогнозировать последствия процессов глобального потепления и таяния вечной мерзлоты [1].

Частью проблемы является анализ низкомолекулярных карбоновых кислот, содержание которых в воде очень мало и которые трудно концентрировать и измерять количественно. Большинство широкоприменяемых способов концентрирования, в числе которых следует упомянуть твердофазную экстракцию — ТФЭ, мало подходят для выделения таких кислот. Авторы использовали дистилляцию образцов природной воды в сочетании с ионообменным концентрированием кислот на полисахаридном сорбенте с гидрофильными свойствами. Дистилляция позволяет очистить образец от взвешенных частиц песка, глины, микроорганизмов, а также

от растворимых гуминовых и прочих органических соединений, нелетучих с водяным паром. Пропускание дистиллята через концентрирующий картридж с сорбентом Sepharose DEAE FF (GE Healthcare, США) позволяет накапливать интересующие кислоты в режиме ионного обмена, поскольку содержит привитые диэтиламиноэтильные (DEAE) группировки. Перед сорбцией на картридж в дистиллят добавляют небольшое количество красителя метилового красного, предназначение которого — визуальный контроль элюирования сорбированных соединений.

Элюирование проводят 1 %-ным раствором HCl в воде, отбирая окрашенную зону, после чего кислоты экстрагируют из элюата хлороформом. После разделения жидких фаз центрифугированием слой хлороформа отделяют и высушивают над карбонатом натрия (0,5–1 мг). Сухой остаток модифицируют 2,4'-дибромацетофеноном (DBAP). Полученные производные кислот разделяют методом ВЭЖХ на колонке с обращенной фазой. В таблице приведены результаты анализа стандартных растворов кислот в воде.

Результаты анализа стандартных растворов карбоновых кислот (концентрирование из 1 л воды)

Параметры анализов	DBAP — производное			
	лактат	ацетат	<i>n</i> -пентаноат	метилловый красный
Время удерж., мин.	5.65	7.30	12.69	13.96
Площадь пика, мкВ*мин/1000 (УФ, 260 нм)	132	2807	8384	12161
Содержание, мкг/л	18.6	120	19.6	12.2
S/N (сигнал/шум)	7	117	584	931

Библиографический список

Guggenberger G., Kaiser K. // Geoderma. 2003. V. 113. P. 293–310.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР ДЛЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФТОРИДА ГЕРМАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. Д. Буланов, Т. Г. Сорочкина

*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН,
603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тropicина, 49,
e-mail: sorochkina@ihps.nnov.ru*

Тетрафторид германия, в том числе изотопно-обогащенный, используемый в микроэлектронике и полупроводниковой технике, должен обладать высокой степенью чистоты. В образцах GeF_4 различного изотопного состава присутствуют примеси углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ на уровне $n \times 10^{-3}$ мол.%. Снижение содержания этих примесей в GeF_4 актуально, так как они являются источником загрязнения углеродом получаемых образцов германия. Можно ожидать, что для глубокой очистки GeF_4 будут эффективны дистилляционные методы. Однако сведения о значениях коэффициентов разделения для примесей углеводородов при равновесии жидкость-пар в литературе отсутствуют.

Цель работы — экспериментальное определение значений коэффициентов разделения жидкость-пар для систем $\text{GeF}_4\text{--CH}_4$; $\text{GeF}_4\text{--C}_2\text{H}_6$, $\text{GeF}_4\text{--C}_3\text{H}_8$; $\text{GeF}_4\text{--}n\text{--C}_4\text{H}_{10}$; $\text{GeF}_4\text{--}i\text{--C}_4\text{H}_{10}$. Определение проводили методом статического уравнивания фаз при температуре 295 К с использованием модельной смеси GeF_4 и CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{--C}_4\text{H}_{10}$ и $i\text{--C}_4\text{H}_{10}$, где содержание примесей находилось на уровне $n \times 10^{-3}$ – $n \times 10^{-4}$ мол.%.

Модельную смесь массой 106 г загружали в баллон объемом 170 см³, где GeF_4 находился в жидкой и паровой фазах. Рассчитывали объем и массу фаз в баллоне. Значения объема пара и жидкости при 295 К составили 122 и 48 см³, массы пара и жидкости — 9.1 и 96.9 г, соотношение объема жидкой и паровой фаз — 2.5.

Библиографический список

Крылов В. А., Сорочкина Т. Г. Определение углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ и гексафторида серы в тетрафториде германия высокой чистоты естественного и изотопно-обогащенного состава методом газовой хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 11. С. 22–26.

Для определения содержания примесей углеводородов в жидкой фазе отбирали пробы из нижней части баллона (баллон в положении вентилем вниз) в предварительно вакуумированный капилляр. Пробу жидкого тетрафторида перепускали из капилляра в промежуточный объем — испаритель. Пар из испарителя дозировали в систему напуска хроматографической установки и анализировали по газохроматографической методике [1]. Для отбора пробы и определения содержания углеводородов в паровой фазе баллон в положении вентилем вверх подсоединяли к системе напуска газового хроматографа.

Значения коэффициентов разделения жидкость-пар α в системе GeF_4 — примеси алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$, рассчитывали по формуле: $\alpha = y/x$, где y и x — концентрации примеси в паре и равновесной с ним жидкости. Результаты приведены в таблице.

**Содержание углеводородов в GeF_4
и значения коэффициентов разделения
 $\alpha_{\text{экср}}$ при 295 К для примесей алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$**

Примесь	C_p , мол.% — жид. фаза (x)	C_p , мол.% — пар. фаза (y)	$\alpha_{\text{экср}} = y/x$
CH_4	$(7.0 \pm 1.1) \cdot 10^{-4}$	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	5.71 ± 1.06
C_2H_6	$(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	4.14 ± 0.55
C_3H_8	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(6.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	2.96 ± 0.37
$n\text{--C}_4\text{H}_{10}$	$(8.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	1.41 ± 0.24
$i\text{--C}_4\text{H}_{10}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	1.22 ± 0.13

Таким образом, примеси углеводородов концентрируются в паровой фазе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА ЦИНКА ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ИОНОВ Zn (II) В РАСТВОРЕ ХИТОЗАНА

С. А. Безносюк, И. А. Штоббе, Я. О. Никифорова

*Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: bsa1953@mail.ru*

Хитозан, получаемый из биополимера хитина, обладает рядом свойств, позволяющих использовать его в качестве сорбента для концентрирования ионов металлов: он растворим в кислотах, обладает хорошими комплексообразующими свойствами по отношению к ионам многих металлов, легко формуется в гранулы, пленки, волокна, полые трубки, капсулы и другие формы. Хорошие комплексообразующие свойства хитозана определяют актуальность исследований взаимодействия этого полимера и его производных с ионами металлов [1].

Мы рассматривали хитозан как материал, концентрирующий на себе ионы Zn(II) и выступающий в качестве матрицы для образования и роста оптически активных наночастиц — квантовых точек селенида цинка. Количество сорбируемого хитозаном металла зависит от степени протонирования полимера. Известно, что степень протонирования влияет на конформацию полимерных молекул: при низких значениях pH степень протонирования хитозана близка к единице и молекула принимает линейный вид за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных NH_3^+ групп; при более высоком уровне pH число NH_3^+ групп уменьшается, соответственно, значение степени протонирования стремится к нулю, внутрицепочечные электростатические силы отталкивания

снижаются, позволяя образовываться водородным связям внутри цепи, и молекула принимает более компактный вид, сворачиваясь в клубок [2].

В качестве прекурсора ионов Zn(II) использовали ZnCl_2 , прекурсором ионов Se(II) выступал Na_2SeSO_3 . Коллоидный синтез квантовых точек селенида цинка велся без нагревания, при нормальных условиях, в водной среде. В работе было исследовано концентрирование ионов Zn(II) в растворах хитозана со значениями pH, равными 4,39; 4,65; 4,77; 5,03; 5,43; 5,85. Были сняты спектры поглощения полученных при различных значениях pH квантовых точек селенида цинка. По результатам спектрального исследования был рассчитан средний диаметр квантовых точек. Явление уменьшения размера получаемых наночастиц при увеличении pH среды может быть объяснено следующим образом: при низких значениях pH большинство аминок групп хитозана протонировано, и иону металла приходится конкурировать с ионом водорода за возможность образования связи с неподеленной электронной парой аминок группы; когда pH увеличивается, большее количество аминок групп становится доступным для образования электронодонорной связи с двухвалентным катионом металла, таким образом, увеличивается число центров нуклеации для формирования наночастиц [3].

Библиографический список

1. Gerente C., Lee V.K. C., Le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption — mechanisms and models review // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2007. No 37. P. 41–127.
2. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications // Prog Polym Sci. 2006. No 31. P. 603–632.
3. Santos J., Mansur A., Mansur H. One step biofunctionalization of quantum dots with chitosan and N-palmitoyl chitosan for potential biomedical application // Molecules. 2013. No 18. P. 6550–6572.

СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ФЕНОЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОГО БИОПОЛИМЕРА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Е. В. Булатова, Н. Г. Таныкова, Ю. Ю. Петрова

*Сургутский государственный университет,
628400, Сургут, пр. Ленина, 1,
e-mail: bulatova_e_v@mail.ru*

Молекулярный импринтинг — один из распространенных способов получения полимерных матриц с полостями (сайтами) для селективного связывания целевых молекул (темплатов). Однако подобные матрицы обладают рядом недостатков, в том числе недостаточной сорбционной емкостью, обусловленной ограниченным числом сайтов связывания на поверхности, затрудненным массопереносом молекул темплата к глубоко расположенным сайтам в объеме полимера и сложностью их удаления из таких сайтов. Возможным решением данной проблемы является синтез молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) в виде тонких пленок на поверхности неорганических материалов [1].

Традиционные МИП, получаемые путем полимеризации мономера в присутствии темплата, преимущественно совместимы только с органическими растворителями. Поэтому перспективна разработка МИП на основе биополимеров, имитирующих природные системы распознавания, для извлечения низкомолекулярных темплатов из водных матриц (например, биологических жидкостей). Мы предполагаем, что в качестве таких биополимеров могут выступать хорошо изученные сывороточные альбумины, которые способны обратимо связываться с широким спектром соединений (в том числе биологически активных) [2, 3].

В рамках данной работы был осуществлен молекулярный импринтинг в биополимер, ковалентно привитый к поверхности мезопористого кремнезема, с целью получения высокоселективного сорбента для извлечения и концентрирования органических темплатов из водных сред. Молекулярный импринтинг проводили путем внедрения молекул темплата в иммобилизованный карбодиимидной сшивкой на поверхности химически модифицированного кремнезема ($\text{SiO}_2\text{-COOH}$) бычий сывороточный альбумин. Для получения «молекулярных отпечатков» темплата осуществляли сшивку белка глутаровым альдегидом. В качестве темплатов использовали метиленовый синий (МС) и гидрохинон (ГХ).

Максимальный импринтинг-фактор составил 1.5 для МС и 1.8 — для ГХ, а максимальная сорбционная емкость в молекулярно-импринтированных биополимерах 600.5 и 24.4 мкг/г соответственно. Кинетика сорбционных процессов подчиняется моделям псевдо-второго или смешанного (псевдо-второго и псевдо-первого) порядков и определяется во многом природой темплата. Для биополимера с «отпечатками» ГХ было характерно большее сродство к хлорзамещенным фенолам (импринтинг фактор для 2,4,5-трихлорфенола составил 3.2). Было сделано предположение, что в данном случае ГХ играет роль матричной молекулы.

Библиографический список

1. Ding X., Heiden P. A. Recent Developments in Molecularly Imprinted Nanoparticles by Surface Imprinting Techniques // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013. V. 299. № 3. P. 268–282.
2. Molecular recognition properties of peptide mixtures obtained by polymerisation of amino acids in the presence of estradiol / Giraudi G. [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. 2003. V. 481. № 1. P. 41–53.
3. Naveenraj S., Anandan S. Binding of serum albumins with bioactive substances — Nanoparticles to drugs // *J. of Photochemistry and Photobiology C*. 2013. V. 14. P. 53–71.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Е. В. Елсуфьев, С. Л. Дидух, Е. В. Бородина, В. Н. Лосев

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирского федерального университета,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79,
e-mail: yelsufyev@gmail.com*

При проведении анализа образцов сложного вещественного состава вне зависимости от выбранного метода появляется необходимость устранять мешающее влияние сопутствующих веществ, устраняя «матричные эффекты», спектральные наложения и интерференции. Для отделения определяемых компонентов от фоновых компонентов пробы широко используют сорбционное концентрирование, позволяющее провести разделение и концентрирование определяемых компонентов из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента. Сорбционное концентрирование с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами, используется в анализе цветных и платиновых металлов.

Селективность химически модифицированных кремнеземов к определенным компонентам растворов обусловлено природой функциональной группой привитой на поверхности. Функциональные группы характеризуются специфичностью или селективностью к нескольким компонентам.

Химически модифицированные кремнеземы получают несколькими способами. К первому способу синтеза относятся взаимодействия готовых форм химических модификаторов с кремнеземом в среде органических растворителей. Вторым является способ «химической сборки», позволяющий получать большое разнообразие функциональных групп. Подтипом химической «сборки» является вариант получения модификатора в растворе, с последующим его закреплением на поверхности кремнезема. К последнему способу относится химическое превращение

с использованием окисления или восстановления функциональных групп.

Методом «химической сборки» синтезированы сорбенты с серо- и азотсодержащими группами: пиримидиновые, триазольные, меркапто-, сульфидные, дисульфидные, тетрасульфидные и дитиооксамидные. Показано, что данные сорбенты извлекают ионы цветных металлов из водных растворов диапазоне pH 4–8, а ионы платиновых металлов из 0,1–4 М HCl. Изучено влияние природы и концентрации привитых функциональных групп, температуры, времени контакта фаз, наличие лабилизирующих агентов в растворе на сорбционное концентрирование золота, серебра, платиновых и цветных металлов, в том числе в различных степенях окисления.

Образующиеся на поверхности химически модифицированных кремнеземов комплексные соединения ионов платиновых металлов характеризуются интенсивной окраской и/или люминесценцией, что было использовано при разработке комплекса методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов. Десорбция цветных металлов с поверхности кремнеземов разбавленными растворами неорганических кислот и платиновых металлов — 5–10%-ными растворами тиомочевина — использована при разработке методик их сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения.

Разработанные методики использованы при определении благородных металлов в геологических материалах и продуктах их технологического передела и цветных металлов в природных и техногенных водах.

АНТИПИРИН КАК ОРГАНИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ВИСМУТА

Л. В. Щербакова, И. В. Перязева

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: l.v.sch.1970@mail.ru*

Висмут и его соединения в настоящее время нашли широкое применение в фармацевтической промышленности для изготовления многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний, а также антисептических и заживляющих средств. Кроме того, в последнее время на основе оксида висмута Bi_2O_3 разрабатывается ряд противоопухолевых препаратов для лечения онкологических заболеваний.

Известно достаточно много методик определения ионов висмута, в которых используются такие органические реагенты, как диэтилопиридилметанол, морин, хромпиразолон II и т. д. [1]. Эти методики обладают достаточной чувствительностью и точностью. Для анализа сложных материалов на содержание висмута перечень подобных реагентов весьма ограничен.

Антипирин (феназон; 2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он) применяют как органический реагент для гравиметрического определения Cd(II) , Sc , W , нефелометрического — Hg , Cd , Sb , P , фотометрического — K , Ca , Co , Fe , NO^{-2} , для экстракционного выделения Co , Pd , Au , In , Zr , Th , включая экстрак-

цию без применения органических растворителей. Особенно широко для фотометрического определения Mo(VI) , Ge(IV) , W(VI) и некоторых других элементов [2, 3].

Данное исследование направлено на аналитическое применение антипирина для определения ионов висмута (III) в различных реальных объектах.

Ионы трехвалентного висмута, обладая достаточно рыхлой d-электронной структурой, обычно легко взаимодействуют с поляризуемыми лигандами. Антипирин взаимодействует в кислых растворах с ионами висмута, образуя труднорастворимый ионный ассоциат оранжевого цвета, т. е. при следовых содержаниях висмута в исследуемом растворе образуется суспензия, пригодная для турбидиметрического определения.

Нами определены условия образования ионного ассоциата антипирина с висмутом (III) в системе висмут (III) — антипирин — иодид калия: влияние pH среды; влияние концентрации иодид-ионов и антипирина на оптическую плотность; предел обнаружения висмута. Методика апробирована на медицинском препарате «Викаир».

Библиографический список

1. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М., 1953. 383 с.
2. Петров Б. И. Экстракционные системы различных типов с антипирином, диантипирилалканами и их использование в аналитической химии : дис. ... докт. хим. наук. М., 1987. 295 с.
3. Живописцев В. П. Производные пиразолона как аналитические реагенты : дис. ... докт. хим. наук. Пермь, 1965. 531 с.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА Mg, Fe(III)-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ

М. И. Маханова, К. С. Бунакова, Е. В. Севастьянова, Ю. Ю. Петрова

*Сургутский государственный университет,
628412, Сургут, пр. Ленина, 1,
e-mail: makhanova_mi@mail.ru*

Одной из самых распространенных проблем окружающей среды является загрязнение ее тяжелыми металлами. Среди опасных металлов-токсикантов эксперты выделяют приоритетную группу: кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк и хром. Их биологическая активность, выраженные комплексообразующие свойства и токсичность представляют серьезную угрозу для человека и экосистемы в целом [1]. Из множества методов адсорбция является превосходным методом количественного извлечения тяжелых металлов из объектов окружающей среды [2, 3]. В качестве сорбентов перспективными являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ) или гидротальцитоподобные соединения — класс неорганических материалов с общей формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} , M^{3+} — двух- и трехзарядные катионы металлов (далее как M^{2+} , M^{3+} -СДГ). Струк-

тура СДГ представляет собой положительно заряженные металлгидроксидные слои $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$, в которых положительный заряд компенсируют анионы A^{n-} , располагающиеся в межслоевом пространстве. Помимо анионов между слоями находятся молекулы воды. СДГ обладают развитой поверхностью, высокой сорбционной емкостью и легко подвергаются целенаправленному модифицированию. Это может позволить разработать доступные и дешевые методики анализа тяжелых металлов [4, 5].

В данной работе методом соосаждения были синтезированы Mg, Fe(III)-СДГ с соотношением металлов $\text{Mg}/\text{Fe(III)} = 2 \div 8$. Полученные сорбенты охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Исследованы процессы сорбционного концентрирования ионов Pb(II), Cu(II) и Cd(II) на Mg, Fe(III)-СДГ, определены кинетические и термодинамические параметры.

Библиографический список

1. Bradl H. B. Sources and origins of heavy metals. Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Amsterdam: Elsevier, 2005. V. 6. P. 1–27.
2. Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals // Adv. Colloid Interface Science. 2011. V. 166. P. 36–59.
3. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters // J. of Environmental Management. 2011. V. 92. P. 407–418.
4. Rojas R. Copper, lead and cadmium removal by Ca Al layered double hydroxides // Applied Clay Science. 2014. V. 87. P. 254–259.
5. Wang N., Sun J., Fan H., Ai S. Anion-intercalated layered double hydroxides modified test strips for detection of heavy metal ions // Talanta. 2016. V. 148. P. 301–307.

СОРБЦИЯ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ ОКСИДЕ ТИТАНА

Н. В. Печищева, О. В. Евдокимова, С. Х. Эстемирова

*Институт металлургии УрО РАН,
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,
e-mail: pechischeva@gmail.ru*

Германий и галлий — стратегические элементы, чрезвычайно важные для современной промышленности. Собственные их минералы немногочисленны, месторождения практически не встречаются на территории Российской Федерации, что вызывает необходимость импорта сырья и извлечения галлия и германия из руд других металлов, отходов и вторичного сырья, в которых они присутствуют в низких концентрациях. Сорбционные технологии концентрирования на текущий момент являются самыми эффективными и экологичными, они активно используются при определении редких металлов в различных типах сырья. В настоящее время существует ряд сорбентов для германия и галлия, но улучшение их характеристик и разработка экономичных, экспрессных и несложных способов синтеза по-прежнему необходимы.

Оксид титана — популярный сорбционный материал, отличающийся низкой ценой, экологической безопасностью, химической стабильностью. Его используют для сорбции радионуклидов, органических веществ, различных катионов и анионов, в том числе для определения их содержания. Считается, что сорбционная способность увеличивается в ряду рутил < анатаз < аморфный TiO_2 , т. е. наиболее термодинамически устойчивая фаза — рутил — является наименее активной. Оксид титана для целей сорбции может быть синтезирован методом гидролиза неорганических солей либо органических производных титана; условия синтеза значительно влияют на его кристаллическую структу-

ру и вследствие этого — на свойства. Высокая степень сорбции германия и галлия (более 96 %) получена на наноразмерном анатазе [L. Zhang et al. *Talanta* 85 (2011) 2463–2469].

Данная работа посвящена исследованию сорбционных свойств механоактивированного рутила по отношению к германию и галлию. Механоактивация TiO_2 проводилась в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Pulverisette 7 PremiumLine с гарнитурой из карбида вольфрама (диаметр шаров — 10 мм, скорость вращения основного диска — 800 об/мин.). Продолжительность механоактивации — до 150 мин. Методом рентгеновской дифракции было показано, что кристаллическая модификация при этом не изменилась. Был рассчитан средний размер областей когерентного рассеяния, показано, что помол в течение 150 мин. уменьшает размер частиц TiO_2 до ~15 нм, что подтверждено методом динамического светорассеяния.

Сорбцию германия и галлия из модельных растворов проводили в статическом режиме при обработке ультразвуковым излучением. Содержание металлов в растворах до и после сорбции определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Сорбция германия и галлия исследована в зависимости от значения рН, определены степень сорбции и обменная емкость.

Показано, что механоактивированный рутил в условиях эксперимента не уступает по своим сорбционным характеристикам наноразмерному анатазу.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН
по теме № 0396–2015–0087.*

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА И ВИТАМИНА В₆

О. А. Пахомова¹, Н. Я. Мокшина²

¹Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина
399740, Елец, ул. Коммунаров, 28,
e-mail: pakhomchik@mail.ru

²Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина,
394063, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а,
e-mail: moksnad@mail.ru

В настоящее время на рынке энергетических напитков и смесей для спортивного питания представлено большое количество витаминных комплексов, содержащих стимулирующие компоненты, в частности кофеин и теобромин. С каждым годом ассортимент таких препаратов увеличивается, что актуализирует вопрос определения их подлинности и стандартизации. Способы производственного анализа необходимо систематически совершенствовать в связи с непрерывным повышением требований к качеству энергетических напитков и препаратов для спортивного питания.

Содержание кофеина и витамина В₆ — одна из важнейших характеристик энергетических напитков, которые могут включать повышенное количество кофеина и недостаточное витамина В₆. При передозировке кофеина (свыше 300 мг в сутки) могут развиваться тревожность, возбуждение, спутанность сознания, двигательное беспокойство, тахикардия, обезвоживание.

Актуальны исследования в области разработки легковыполнимого, экспрессного способа определения раздельного определения кофеина и витамина В₆ в энергетических напитках и некоторых видах смесей для спортивного питания. В работе поставленная задача решалась с применением жидкостной экстракции и последующим анализом концентрата методом капиллярного электрофореза.

При проведении аналитических исследований по содержанию кофеина и витамина В₆ в качестве стандартных образцов применяли индивидуальные вещества фирмы

FlukaChemie GmbH. Кофеин и витамин В₆ из анализируемых напитков извлекали водорастворимым полимером Плурионик-Р-123 в присутствии высаливателя (сульфат аммония).

Электрофоретический анализ концентрата. В сухую пробирку типа Эппендорф помещали 0,5–1,0 см³ раствора пробы, центрифугировали в течение 5 мин. при 5000 об/мин. и анализировали в следующих условиях: ввод пробы при давлении 30 мбар в течение 5 с, длина волны — 254 нм, напряжение +25 кВ, температура — 20 °С, время ввода пробы — 7 мин., ведущий электролит — смесь раствора додецилсульфата натрия и тетрабората натрия. Регистрировали электрофореграммы, проверяли правильность автоматической разметки пиков с помощью программного обеспечения «Эльфوران», идентифицировали компоненты. Для исключения влияния буферного раствора и экстрагента были получены их электрофореграммы.

При оптимизации условий электрофоретического определения кофеина и витамина В₆ подбирали оптимальный состав буферного раствора, тип и концентрацию мицеллообразователя, влияющую на разделяющую способность буферного раствора.

Методом «введено — найдено» установлено, что погрешность определения кофеина в энергетических напитках по предлагаемым методикам не превышает 5 %.

Разработанная методика определения кофеина и витамина В₆ в безалкогольных напитках применима для выполнения серийных анализов в производственных лабораториях пищевых предприятий.

СОРБЦИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНОВ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ

О. В. Евдокимова¹, А. В. Пестов², Н. В. Печищева¹

¹Институт металлургии УрО РАН,

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101;

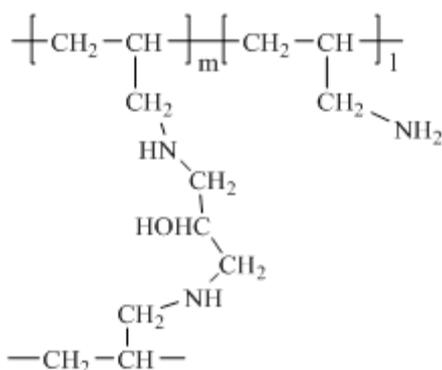
²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,

620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22,

e-mail: evdokimova.olgav@gmail.ru

На сегодняшний день поиск новых сорбентов, обладающих высокими кинетическими характеристиками, селективностью и емкостью по отношению к рению, является актуальным и перспективным направлением.

Данная работа посвящена исследованию сорбционных свойств сшитого эпихлоргидрином полиаллиламина (ПАА) по отношению к перренат-ионам.



Содержание рения в растворах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра «Optima 2100 DV» («Perkin Elmer»). Количество сорбированных ионов рассчитывали по разнице концентраций рения в растворах до и после сорбции.

Зависимость сорбции перренат-ионов исследуемым сорбентом от величины кислотности среды изучали в статических условиях, используя ацетатный буферный раствор.

Степень сорбции при всех значениях рН растворов 2.8–5.1 составила 98.7–99.5 %. Кинетические кривые сорбции позволили сделать вывод о том, что достижение равновесия в системах перренат-ион — ПАА происходит практически сразу. Получена и обработана эмпирическими уравнениями изотерма сорбции.

Для изучения влияния массы сорбента на степень сорбции приготовили ряд растворов с различным содержанием ПАА в объеме на 25 см³: 0.005–0.5 г. При любом соотношении наблюдается высокая степень сорбции, а именно 97.7–99.8 %.

Изучено влияние сопутствующих ионов на сорбционную способность ПАА по отношению к перренат-ионам. Высокие значения коэффициентов распределения получены в присутствии ионов меди, перманганат-, хлорид-, нитрат-ионов, значения ниже — в присутствии молибдат- и сульфат-ионов, способных к конкурентной сорбции. Коэффициенты распределения на сорбенте при 200 кр. избытках уменьшаются в ряду: Cu(II) > Mn(VII) > NO₃⁻(II) > Cl⁻ > Mo(VI) > SO₄²⁻.

Таким образом, изученный сорбент показал перспективность его использования для сорбции рения из растворов. Отмечены высокие кинетические характеристики, а также высокая степень извлечения рения из растворов при оптимальных условиях.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396–2015–0087 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА — АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТА — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА

С. А. Заболотных, А. Е. Леснов

*Институт технической химии УрО РАН,
614013, Пермь, ул. Акад. Королева, 3,
e-mail: zabolotsveta@mail.ru*

Экстракционные методы широко применяются для разделения и концентрирования компонентов в различных образцах. Основным недостатком традиционных методов экстракции является использование легколетучих, токсичных и горючих органических растворителей. С целью повышения безопасности метода в практике современной аналитической химии используются системы нетрадиционного типа, способные расслаиваться без органического растворителя. Примером подобных систем являются водные расслаивающиеся системы на основе промышленно выпускаемых поверхностно-активных веществ различных типов (катионных, анионных, неионных) и неорганических высаливателей (солей, кислот и щелочей) [1].

В качестве компонента расслаивающихся систем на основе анионных ПАВ исследована алкилбензосульфокислота (АБСК) формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$.

Методами изотермического титрования и сечений при $25 \pm 2^\circ C$ изучены фазовые равновесия в тройных системах вода — АБСК — H_2SO_4 (HCl). Исследованные системы являются условно трехкомпонентными, так как используемый ПАВ представляет собой не индивидуальное вещество, а смесь гомологов. На диаграммах растворимости систем обнаружены области гетерофазного жидкого равновесия. В системе вода — АБСК — H_2SO_4 границы области составили, % масс.: АБСК — 0,2–92; H_2SO_4 — 3–99; вода — до 95. В системе вода — АБСК — HCl область огра-

ничена содержаниями компонентов, % масс.: АБСК — 0,2–79; HCl — 4–99; вода — до 90. Таким образом, область расслаивания занимает практически всю площадь треугольника состояния и находится вблизи грани кислота — вода. Однако следует заметить, что при концентрации кислоты менее 4 моль/л H_2SO_4 или 5 моль/л HCl из-за равенства плотностей фаз расслаивание протекает крайне медленно даже при нагревании систем до $75^\circ C$.

По результатам исследований выбраны следующие условия для изучения экстракционных возможностей систем: $m_{АБСК} = 1,5$ г, $V_{общ.} = 20,0$ мл; 4–9 моль/л H_2SO_4 или 5–8 моль/л HCl. При этом в системах существуют две жидкие фазы с четкой границей. С увеличением кислотности объем фазы ПАВ уменьшается с 6,2 до 2,0 мл в системе с H_2SO_4 ; и с 6,2 до 3,2 мл — в системе с HCl. Изучена экстракция ионов Fe^{3+} и Sc^{3+} . В системе с серной кислотой максимальное извлечение железа (III) составило 42 %, скандия (III) — 37 %, в системе с HCl: Fe (III) — 63 %, Sc (III) — 43 %. Таким образом, АБСК обладает слабыми комплексобразующими свойствами и выступает в виде фазообразователя. В связи с этим изучено влияние антипирина, диантипирилметана (ДАМ), диантипирилбутана (ДАБ) и диантипирилгептана (ДАГ) на фазовые и экстракционные равновесия систем.

Установлено, что введение дополнительных реагентов значительно расширяет область расслаивания, при этом объем фазы ПАВ уменьшается до 2,0 мл и остается постоянным на всем интервале кислотности.

Библиографический список

Леснов А. Е., Денисова С. А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-96006_Урал_a.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАМИНАМИ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

С. Л. Дидух, В. Н. Лосев

*Сибирский федеральный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Для определения микроколичеств ионов металлов используется их предварительное сорбционное концентрирование с последующим спектрометрическим определением. Среди сорбентов различной природы наиболее перспективными являются сорбенты на основе неорганических оксидов. Для придания им индивидуальных сорбционных и аналитических характеристик их поверхность химически или нековалентно модифицируют комплексообразующими органическими реагентами. Нековалентное закрепление сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности неорганических оксидов затруднено из-за взаимного отталкивания отрицательно заряженных групп органических реагентов и депротонированных гидроксильных групп неорганических оксидов.

Предложены сорбенты на основе оксидов кремния, алюминия, циркония, титана, последовательно модифицированных полимерными полиаминами различной природы и сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующими органическими реагентами. Использованные полиамины — полигексаметиленгуанидин, полидиоксодокангуанидин, полибрен, ионены — эффективно закрепляются на поверхности неорганических оксидов в широком диапазоне рН 1–8 и устойчивы к воздействию 1–6 М растворов неорганических кислот. В качестве модификаторов выбраны сульфо- и карбоксипроизводные органических реагентов, селективные по отношению к одному, двум и более элементам, которые количественно извлекаются неорганическими оксидами, модифицированными полиаминами, из водных растворов в диапазо-

не рН 2–8. Сорбционная емкость неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, по органическим реагентам зависит от удельной поверхности неорганических оксидов, размеров молекулы реагента и числа кислотных групп в ее составе и изменяется в диапазоне 30–90 мкмоль/г. Закрепление органических реагентов на поверхности неорганических оксидов происходит за счет взаимодействия их отрицательно заряженных сульфо- и карбоксигрупп с положительно заряженными аминогруппами полиаминов. Показано, что устойчивость закрепления органических реагентов в слабокислых и высокосолевым растворах зависит от структуры органических реагентов.

Синтезированные сорбенты количественно извлекают из водных растворов ионы цветных и тяжелых металлов с малыми временами установления сорбционного равновесия. Селективность концентрирования зависит от природы закрепленного органического реагента, природы и степени окисления иона металла.

С использованием неорганических оксидов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов, разработан комплекс методик сорбционно-спектрометрического определения металлов с атомно-спектроскопическими (атомная эмиссия, атомная абсорбция) и молекулярно-спектрометрическими (люминесценция, спектроскопия диффузного отражения) окончаниями.

Разработанные методики использованы при групповом и индивидуальном определении металлов в природных и техногенных водах.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

Л. И. Соколова, Д. С. Гальченко, Н. П. Шапкин, В. И. Разов

*Дальневосточный федеральный университет,
690950, Владивосток, ул. Суханова, 8,
e-mail: lisokolova@bk.ru*

При выращивании аквакультур в искусственно созданных условиях увеличивается их восприимчивость к бактериям вследствие стрессовых условий, которым подвержена рыба (высокая плотность рыбы, гипоксия, высокие концентрации нитритов и аммиака). Эти условия ухудшают иммунную систему рыб, что приводит к увеличению восприимчивости их к инфекции. Для лечения и профилактики заболеваний рыб, креветок и других гидробионтов успешно применяют различные антибиотики, поэтому один из возможных путей попадания антибиотиков в поверхностные воды — стоки аквакультурных ферм. В загрязненной антибиотиками местности появляются резистентные виды бактерий, которые несут колоссальную опасность для жизни человека, приводят к нарушению микробиоценозов, заражению рыбы и других водных обитателей. Очистка сточных вод аквакультурных ферм от антибиотиков возможна при использовании сорбентов на основе природных алюмосиликатов, что целесообразно с точки зрения рационального использования природных ресурсов. Для концентрирования антибиотиков в настоящее время используются сорбенты: C18, HLB, ENV+, молекулярно-импринтированные полимеры. Альтернативой им являются сорбенты на основе природных алюмосиликатов.

Целью работы является исследование сорбционных характеристик и физико-химических свойств сорбентов на основе природных алюмосиликатов Приморского края. В качестве объектов исследования выбраны вермикулит Кокшаровского месторождения, каолинит Сухоложского месторождения и монтмориллонит, добываемый на острове Русском. Проведено исследование сорбционной способности сорбентов. Рассчитаны сте-

пени поглощения и элюирования антибиотиков (левомицетин, тетрациклин, цефазолин, цiproфлоксацин) на исследуемых сорбентах. Максимальная степень поглощения, достигнутая для антибиотиков левомицетина, тетрациклина, цефазолина и цiproфлоксацина при использовании сорбента на основе вермикулита, составила 73 %, >99 %, 73 %, >99 % соответственно. Значительное элюирование с сорбента наблюдалось только для левомицетина. Физические свойства исследовались методами рентгенофазового анализа и позитронно-аннигиляционной спектроскопии. Дифрактограммы регистрировали на приборе «AdvanceD8» («Bruker»), используя CuK_α -излучение, в диапазоне углов $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Измерения времен жизни и интенсивности аннигиляций позитронов проводились на спектрометре быстро-быстрых задержанных совпадений при помощи сцинтилляционных пластических детекторов размером $\text{Æ } 25 \times 15 \text{ мм}$ и ФЭУ 87 на базе анализатора «NOKIALP4840». Временное разрешение спектрометра $2t_0$ составляет 270 пс для источника ^{60}Co при 30 %ной ширине энергетического «окна». Показано, что сорбция антибиотиков происходит за счет интеркаляции молекул антибиотика. Рассчитаны объемы ловушек сорбента, которые составляют 153,6 Å° ; 212,6 Å° ; 217 Å° ; 266,1 Å° ; 188,1 Å° для исходного вермикулита, вермикулита с водой, вермикулита с левомицетином, вермикулита с тетрациклином и вермикулита с цефазолином соответственно.

Таким образом, сорбенты на основе вермикулита могут использоваться для концентрирования левомицетина, а сорбенты на основе вермикулита, монтмориллонита и каолинита — для извлечения тетрациклина и цiproфлоксацина из водных растворов.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФЕНОЛОВ ИСХОДНЫХ И ГИДРИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ СМОЛ

Е. Ф. Рохина, Г. Г. Шевченко, А. В. Рохин

*Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 3,
e-mail: carbon@chem.isu.ru*

Жидкие продукты любого способа термической переработки углей содержат в своем составе разнообразные органические соединения, но и самые узкие фракции угольных смол являются суммарными продуктами, в состав которых входят вещества с различными химическими свойствами и реакционной способностью. Определение группового состава каменноугольных смол (фенолов, углеводородов, серо-, кислород- и азотсодержащих соединений и т. д.) представляет собой сложную проблему, и объясняется это, в первую очередь, их исключительной поликомпонентностью и высокой реакционной способностью. Применение известных методов качественного и количественного определения функциональных групп в органических соединениях или их смесях к изучению угольных смол требует внесения значительных корректив. Как правило, более надежные результаты могут быть получены только при использовании совокупности различных химических, физико-химических и физических методов.

Для изучения состава угольных смол и продуктов их гидрогенизации нами применялись различные схемы, учитывающие свойства выделяемых на данном этапе соединений. В данном сообщении показана одна из схем на примере исследования одно- и двухатомных фенолов. Суммарные фенолы из различных фракций угольных смол и их гидрогенизатов извлекались по методике селективной последовательной экстракции, а далее изучались по схеме с применением химических (качественный и количественный анализы), хроматографических (ГЖХ, ВЭЖХ, аналитическая и препаративная ТСХ) и спектральных (ЯМР, ИКС) методов. При гидрогенизации угольных смол гидрирование и крекинг конкурируют между

собой и с другими реакциями (изомеризации, конденсации, диспропорционирования и др.). Сопоставление состава сложных соединений до и после какого-либо процесса может служить характеристикой глубины превращений и протекания различных реакций. Вклад каждой из основных реакций можно оценить при помощи данных количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , позволяющими дифференцированно определять фрагментный состав многокомпонентных смесей, в том числе и высококипящих, увеличить экспрессность и точность анализа, избежать ряда трудоемких операций, которые могут к тому же изменить состав анализируемого объекта. Спектры ЯМР регистрировали дважды: в растворе дейтерохлороформа и в растворе ГМФТА- D_{18} [1]. Это позволило сместить резонансные сигналы атомов водорода ОН-групп фенолов в слабое поле (7,8–12,7 м. д.) и дифференцировать фрагменты $\text{H}_{\text{ОН}}$ и $\text{H}_{\text{АР}}$. Одно- и двухатомные фенолы разделяли методом препаративной ТСХ. Установлено, что суммарные фенолы из исходных угольных смол представлены преимущественно нафталами и фенолами с ароматическими заместителями. В фенолах гидрогенизатов присутствуют низшие одноатомные фенолы. В двухатомных фенолах преобладают соединения с заместителями в орто-положении; в исходных суммарных фенолах в этой области спектров сигналов нет.

Приведенные данные исходят из группового и фрагментного состава угольных смол и поликомпонентных фракций и дают приблизительную характеристику содержащихся в них соединений, но эти данные в дальнейшем могут указать пути наиболее рационального направления для переработки угольных смол, например, увеличения содержания ценных одноатомных фенолов.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ВОДА — АНТИ(ТИО)ПИРИН — ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА В ХИМИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ЭКОСИСТЕМ

О. Б. Станкевич, С. В. Темерев

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: dekanat@chem.asu.ru*

Применение экстракционных систем с катионами производных пиразолона для концентрирования микроэлементов из сложных природных образцов определяется активностью реагентов по отношению к целому ряду извлекаемых из водного анализируемого раствора ацидокомплексов ионных форм нормируемых металлов, нитритов и фенолов — кислот Пирсона различной силы [1, 2].

Наиболее плотной ОФ обладает салицилат тиопириния, который можно использовать для группового соосаждения халькофильных элементов из водных растворов, отличается от сульфосалицилата антипириния меньшим сродством к воде.

Эффективны легкоплавкие расплавы солей антипириния. Сульфосалицилат антипириния как гидрофильная органическая соль использована ранее для извлечения неорганических форм ртути и других элементов из твердых природных объектов, в том числе биологических [3, 4]. Подобные жидкости экологичны по сравнению с минеральными кислотами и могут применяться для эффективной экстракции аналита при подготовке аналитических образцов экосистем.

Эффективность экстракции ионов из водных растворов определяется формой нахождения иона аналита в водном растворе (гидроксохлоридный, тиоционатный, галогенидный комплекс) и молекулярной формой извлекающего реагента (кислотный, основной, нейтральный), сродством к воде (гидрофильность, гидрофобность). На равновесное распределение определяемых ионов ме-

жду водной и органической фазами влияют внешние факторы смещения экстракционного равновесия: рН системы, температура, анионный фон водного раствора. Без соответствующего анионного фона традиционные ИЖ, например гексафторфосфат-1-бутил-3-метилимидазолия, малоэффективны в экстракции халькофильных металлов.

Ртуть (II) количественно соосаждается салицилатом тиопириния. Причем катионы ртути (II) настолько прочно координируют с реагентом ОФ, что десорбировать химически связанную ртуть не представляется возможным в гидридном методе. Для анализа концентрата салицилата тиопириния и ртути требуется реэкстракция или электротермический способ атомизации. Реэкстракция также реализуется в случае катионов цинка (II) и меди (II).

Показана эффективность расплава салицилата тиопириния в извлечении ртути (II), меди (II) и цинка (II) из хлоридных растворов. Систематизированы перспективные расплавы производных пиразолона в качестве катионного компонента ионных жидкостей.

О перспективности предложенных способов свидетельствует возможность регистрации аналитических сигналов микроэлементов в концентратах расслаивающихся систем вода — производное пиразолона — твердая органическая кислота как электрохимическим, так и оптическими методами. Предлагаемые способы аналитического применения производных пиразолона позволяют унифицировать новые методики химического мониторинга природных и промышленных образцов.

Библиографический список

1. Темерев С. В. А.с. № 2358899 РФ // Б.и., 2008, № 35.
2. Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. // Известия Алтайского гос. ун-та. 2003. Т. 29, № 3. С. 28.
3. Логинова О. Б., Темерев С. В. // Известия Алтайского гос. ун-та. 2012. Т. 75, № 3/2. С. 132.
4. Темерев С. В., Логинова О. Б. А.с. № 2383014 РФ // Б.и., 2010. № 6.

НАБОР РАСЧЕТНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ ELPHOSEPARATION ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ НЕЦЕЛЕВОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА

В. В. Сурсякова¹, Г. В. Бурмакина^{1,2}, А. И. Рубайло^{1,2,3}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50/24

²Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

³Красноярский научный центр СО РАН, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50/24,
e-mail: viktoria_vs@list.ru

В последние годы все большее внимание привлекает нецелевой анализ различных объектов (non-target analysis) — определение веществ, о возможном наличии которых в исследуемом объекте аналитик не был осведомлен до проведения анализа. В основном нецелевой анализ осуществляется хроматографическими и реже — электрофоретическими методами с МС-детектированием и требует наличия библиотек масс-спектров. Недавно нами была предложена стратегия нецелевого анализа методом капиллярного электрофореза с ультрафиолетовым детектированием (КЭ-УФ) [1]. Стратегия включает: 1) анализ пробы с использованием стандартных фоновых электролитов для прямого и косвенного детектирования при таких условиях эксперимента, которые позволяли бы зарегистрировать пики с электрофоретическими подвижностями от максимально до минимально возможного значений; 2) расчет электрофоретических подвижностей и предварительная идентификация; 3) оптимизация разделения соединений на основе разностей подвижностей и ширины пиков в единицах электрофоретической подвижности [2]; 4) анализ с использованием второго фонового электролита, расчет электрофоретических подвижностей и выбор, в случае необходимости, еще одного фонового электролита.

Реализация стратегии осуществляется с применением специального набора инструментов ElphoSeparation, включающего модули для идентификации веществ и модули для оптимизации разделе-

ния. ElphoSeparation содержит базу данных электрофоретических подвижностей и констант кислотностей и основностей для 516 веществ; дополнительно база данных может быть расширена до 1000 соединений. Учет влияния ионной силы на значения ионных подвижностей осуществляется двумя способами с использованием теории Онзагера и Фуосса для смесей электролитов и эмпирического уравнения. Модули для предварительной идентификации работают следующим образом: 1) вариант с уравнением Фуосса-Онзагера: задается рН и состав фонового электролита (концентрации, заряды и ионные подвижности ионов); вариант с эмпирическим уравнением: задается рН и ионная сила фонового электролита; 2) задается значение электрофоретической подвижности искомого аналита с% допустимого отклонения; ElphoSeparation моментально показывает, какие аналиты могут иметь искомую электрофоретическую подвижность при заданных условиях. На следующем этапе свойства предварительно идентифицированных веществ копируются в модуль ElphoSeparation для оптимизации разделения. Для выбора оптимальных условий впервые предложены динамические карты электрофоретического разделения — линейчатые диаграммы с теоретическими разрешениями соседних пиков, расположенными в порядке возрастания времен миграции. Варьируя ряд условий разделения, можно отследить изменение разрешения и найти оптимальные условия.

Библиографический список

1. Sursyakova V. V., Burmakina G. V., Rubaylo A. I. // Anal. Chem. 2016. In Press.
2. Sursyakova V. V., Rubaylo A. I. // J. Sep. Sci. 2015. V. 38. P. 690–696.

СОРБЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ГИДРАЗИДНЫМИ ГРУППАМИ

Т. Д. Батуева, Н. Б. Кондрашова, Н. Д. Кузьмичева, Г. А. Акзигитова

*Институт технической химии УрО РАН,
614013, Пермь, ул. Акад. Королева, 3,
e-mail: tdbatueva@mail.ru*

В настоящее время активно развивается новая область неорганической химии — химия клатратов и соединений внедрения — супрамолекулярных мезофазных систем, а также металлокомпозитов на их основе, полученных с помощью темплатного синтеза и дальнейшей гидротермальной обработки (ГТО), где в качестве темплатов используются различные ПАВ. Благодаря уникальным свойствам мезопористые мезофазные силикатные материалы (МСМ) уже сегодня нашли широкое применение в процессах селективной сорбции, катализа, а также в качестве нанореакторов для синтеза углеродных и полимерных материалов. Среди большого количества сорбентов, предлагаемых для выделения элементов, наилучшими

сорбционными характеристиками обладают поверхностно модифицированные сорбенты. Модифицированные кремнеземы удачно сочетают в своем составе положительные свойства матрицы (высокая удельная поверхность, большой объем мезопор) и функциональной группы: карбоксильные — эффективные для выделения катионов цветных металлов.

В работе была исследована сорбционная способность мезопористых кремнезёмов со структурой МСМ-41 и МСМ-48, функционализированных гидразидными группами.

Результаты изучения совместной адсорбции пар металлов никеля (II)-кобальта (II) и никеля (II)-меди (II) представлены в таблице.

Данные результатов совместной сорбции пар металлов никеля (II)-кобальта (II) и никеля (II)-меди (II)

Сорбент	МСМ-41+ДМГД						МСМ-48+ДМГД					
	1,5		5		8,7		1,1		4,6		9,1	
	D	β	D	β	D	β	D	β	D	β	D	β
Ni	429	4,6	549	7,2	4179	2,2	0	-	0	-	1595	17,7
Co	92		76		9350		453		447		28195	
Cu	32	20	0	-	29125	6,2	0	-	0	-	153399	211,8
Ni	638		524		4684		0		0		724	

Из полученных результатов следует, что исследуемые сорбенты пригодны для разделения металлов. На сорбентах МСМ-41+ДМГД и МСМ-48+ДМГД можно проводить количе-

ственное отделение ионов меди (II) от ионов никеля (II), а на сорбенте МСМ-48+ДМГД возможно отделение ионов никеля от ионов кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грантов № № 16-03-00021-а, 14-03-00581_а) и программы УрО РАН № 15-9-3-26.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ САЛИЦИЛАТА ТИОПИРИНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ(II), КАДМИЯ(II), СВИНЦА(II), ЦИНКА(II) В ОБРАЗЦАХ СНЕГА И ВОДЫ

С. В. Темерев¹, Н. Л. Мартыненко², К. В. Бессоседняя¹

¹Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: temerev@mail.ru

²Алтайский краевой ветеринарный центр предупреждения
и диагностики болезней животных

Тиопирин — эффективный тиосодержащий реагент, 2,3-диметил-1-фенилпиразолин-3-тион-5 [1] с секстетом π — электронов в гетероцикле и избыточным отрицательным зарядом на атоме серы и, соответственно, электронодонорными свойствами. Константа протонирования тиопирина, в сравнении с антипином, меньше примерно в 30 раз, а нулеофильный атом серы придает тиопирину свойства «мягкого» основания, способного вступать в координационное взаимодействие с «мягкими» кислотами Пирсона M^{m+} с образованием комплексов внедрения $M(R)_n X_z$ и ионных ассоциатов $(RH)_{m-z}^+ [M^{m+} X_z]^{(m-z)-}$ [2] с анионами X^- партнерами. В настоящей работе получен легкоплавкий расплав салицилата тиопириния с температурой плавления 145 °С, исследованы его физико-химические свойства: плотность, электропроводность, растворимость в воде и 0,1 М хлороводородной кислоте. Расплав применен для экстрагирования сорбированных форм меди, кадмия, свинца, цинка из твердых частиц снежных кернов, взятых на территории города. Твердые частицы снега собирали на мембранный фильтр, высушивали под ИК лампой до постоянной массы и разрезали попо-

лам. Одну половину образца в виде точной навески экстрагировали эквимольным расплавом, вторую — минерализовали смесью азотной, серной и хлороводородной кислот. Полученные экстракты и кислотные минерализаты анализировали пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией. Анализ содержания исследуемых халькофильных металлов позволил на стадии подготовки образцов определить общее содержание сорбированных форм и оценить вклад неорганических форм меди, кадмия, свинца и цинка в твердых частицах снежной массы. Интервалы варьирования массовой доли неорганических форм меди составили (52–95)%, кадмия — (58–92)%, свинца — (67–89)%, цинка — (75–89)% соответственно. Фильтраты речной воды консервировали хлороводородной кислотой и анализировали отдельно с помощью расслаивания *in situ* в системе вода–салицилат тиопириния–HCl. Нижнюю и верхнюю фазы системы анализировали отдельно на содержание Cu, Cd, Pb, Zn методом инверсионной вольтамперометрии. Степень извлечения ионных форм меди составила (92±2)%, кадмия — (90±3)%, свинца — (61±3)%, цинка — (76±1)% соответственно.

Библиографический список

1. Химические реактивы и высокочистые химические вещества : каталог / О. А. Гольдина, Ю. С. Кузнецова, Т. Г. Иванова и др. М., 1990. С. 445.
2. Петров Б. И., Чукин В. М., Яковлева Т. П. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61, № 5. С. 1050–1055.

ГРУППОВОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ИЗ КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЕГКОПЛАВКИМ ЭКСТРАГЕНТОМ

С. В. Темерев, Б. И. Петров, Ю. П. Савакова

*Алтайский государственный университет,
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
e-mail: temerev@mail.ru*

Ионными жидкостями следует считать расплавы органических по составу солей с жидким агрегатным состоянием при температурах ниже 100°C [1]. Новые возможности в аналитической химии с ионными жидкостями «room temperature ionic liquids» (ИЖ): производными имидазолия (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия), фосфония (тетрахлоралюминат тетрадецилфосфония) и N-алкилпиридиния. Широкое распространение ИЖ в анализе сдерживает затратный препаративный синтез. Другим фактором, сдерживающим применение ИЖ в анализе, выступает неопределенность роли воды в такого рода ионных ассоциатах. Разнообразие легкоплавких расплавов может быть реализовано с катионами пиразолия. Антипирин [Ant] — 1-Фенил-2,3-диметилпиразолон-5 — лекарственный препарат, твердое порошкообразное вещество с температурой плавления 113°C и молярной массой 188,23 г/моль, применяется как аналитический реагент и перспективен для получения легкоплавких расплавов органических солей в качестве катиона. Ацетилсалициловая кислота [AcSalH] — популярный лекарственный препарат, твердое вещество с температурой плавления 141–144°C и молярной массой 180,2 г/моль. Ранее [2] экспериментально изучены физико-химические и оптические свойства легкоплавкого расплава орга-

нической соли ацетилсалицилата антипириния ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 85^\circ\text{C}$). Методом «введено — найдено» на модельных кислых хлоридных растворах показана эффективность извлечения ртути (II) ацетилсалицилатом антипириния $[\text{AntH}_3^+\text{O}] \cdot [\text{AcSal}^-]$. $R = (99,8 \pm 0,1)\%$ и $D = (9,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$ свидетельствуют о количественном извлечении ртути (II) после однократной экстракции.

Настоящее исследование направлено на аналитическое применение легкоплавкого расплава $[\text{AntH}_3^+\text{O}] \cdot [\text{AcSal}^-]$ для группового концентрирования элементов из кислых растворов с эмиссионным окончанием анализа. В качестве модельного исследован стандартный раствор Perkin Elmer 18 элементов Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn в 0,1 М азотной кислоте (ОСЧ extra pure 100443 Merck) с концентрациями 100 мкг/мл каждого элемента. Эффективность извлечения исследовали после однократной экстракции при 90°C. Водную фазу анализировали методом ОЭС-ИСП с ионизацией в индуктивно связанной плазме Optima 7300 DV, органическую фазу готовили к анализу методом микроволнового разложения. Ионы Ti, Mo, Sn извлекались расплавом практически количественно. При этом эффективность извлечения существенно возрастала при добавлении в модельный водный раствор хлорид ионов.

Библиографический список

1. Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 5. С. 451.
2. Шпенглер А. А., Темерев С. В. // Известия Алтайского гос. ун-та. 2011. Т. 71, № 3/2. С. 174–176.

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНИЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНООСНОВНЫМ МАКРОПОРИСТЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ

А. Ю. Шолохова, С. Я. Елисеев

*Воронежский государственный университет,
394006, Воронеж, Университетская пл., 1,
e-mail: shonastya@yandex.ru*

Ароматические альдегиды, к которым относится ванилин, являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности [1, 2]. В современных процессах получения ванилина важная стадия — его извлечение из технологических растворов, которое возможно осуществлять при использовании сорбционных методов. Изучение процесса поглощения ванилина полимерными сорбентами и механизма взаимодействия сорбента с сорбатом является необходимым условием для развития соответствующих методик. В работах [3, 4] показана возможность использования низкоосновных анионообменников как сорбентов ванилина. Однако сорбция ванилина высокоосновными анионообменниками, содержащими функциональные группы четвертичного аммониевого основания, протекает значительно быстрее по сравнению с сорбентами, включающими низкоосновные аминогруппы. При этом полная емкость по альдегиду остается высокой [5].

Для исследования поглощения ванилина в качестве сорбента выбран высокоосновный макропористый анионообменник АВ-17-2П в гидроксильной форме. Кинетику сорбции гидроксibenзальдегида изучали, используя метод ограниченного объема. Для получе-

ния выходных кривых сорбции применяли лабораторные колонки диаметром 1 см с неподвижным слоем анионообменника, объем загрузки сорбента составлял 10 см³. Концентрация исходного раствора гидроксibenзальдегида — 900 мг/дм³. Содержание ванилина в растворах определяли спектрофотометрически (спектрофотометр «СФ-2000») при длине волны 278 нм.

На основании изучения кинетических кривых сорбции альдегида макропористым анионообменником установлено время достижения равновесия в системе при различной концентрации исходного раствора. Показано, что равновесие сорбционного процесса достигается значительно быстрее, чем в случае применения гелевого анионообменника с подобной химической структурой матрицы.

Сравнение выходных кривых поглощения ванилина гелевым и макропористым сорбентом свидетельствует о большей емкости АВ-17-2П по отношению к данному гидроксibenзальдегиду. При этом скорость регенерации макропористого анионообменника выше, расход регенерационных растворов меньше. Показано, что сорбент может быть использован повторно для извлечения ванилина после достаточно полного (90–95 %) восстановления его емкости.

Библиографический список

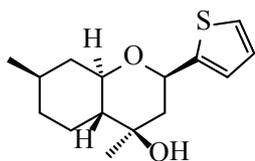
1. Walton N. J., Narbad A., Faulds C., Williamson G. // *Curr Opin Biotechnol.* 2000. 11 (5). P. 490.
2. Тарабанько В. Е., Коропачинская Н. В. // *Химия растительного сырья.* 2003. № 1. С. 5.
3. Воронюк И. В., Елисеева Т. В., Ищенко К. Ю. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т. 10, вып. 2. С. 260.
4. Родионова Д. О., Лобова Н. А., Воронюк И. В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14, вып. 3. С. 511.
5. Шолохова А. Ю., Елисеева Т. В., Воронюк И. В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2016. Т. 16, вып. 2. С. 220.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола, ОБЛАДАЮЩЕГО ВЫСОКОЙ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ, МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. В. Ластовка, В. П. Фадеева, Н. Ф. Салахутдинов

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

В Отделе медицинской химии НИОХ СО РАН недавно было обнаружено, что (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол (I), получаемый из монотерпеноида (-)-изопулегола, обладает высокой анальгетической активностью в сочетании с низкой токсичностью [1]. Соединение (I) обладает эффектом пролонгированного действия при пероральном введении, анальгетический эффект при введении препарата мышам в дозе 1 мг/кг сохранялся в течение 24 ч. Сочетание перечисленных свойств делает перспективным исследование агента (I), включая разработку аналитической методики количественного определения.



(2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол (I)

Для количественного определения действующего вещества в субстанции использовали метод ВЭЖХ на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Милихром-А-02» с УФ детектором при $\lambda=234$ нм и хроматографической колонкой, заполненной обращенно-фазовым сорбентом ProntoSIL 120-5-C18

AQ. Подвижной фазой служила смесь ацетонитрила (B) с раствором трифторуксусной кислоты с концентрацией 1 г/л (A). Анализ осуществляли в градиентном режиме элюирования. Скорость потока — 0.15 мл/мин, объем пробы — 20 мкл, время удерживания действующего вещества в субстанции составило 5.7 мин. Эффективность колонки (N) была не менее 3100 теоретических тарелок.

Профиль градиента при количественном определении агента I

Время, мкл	A	B
0-450	50	50
450-451	50→20	50→80
451-1350	20	80
1350-1351	20→0	80→100
1351-2250	0	100

Для построения градуировочного графика использовали рабочий стандартный образец (PCO) с максимальным содержанием действующего вещества по данным ГЖХ-МС (99.9 %). Определение различных содержаний вещества в интервале концентраций 9.0-35.0 мг/л проводили методом абсолютной градуировки. Относительное стандартное отклонение площади пика при трех повторных вводах проб не превышает 2 %. Предел обнаружения определен по величине стандартного отклонения сигнала и угловому коэффициенту калибровочного графика и составил 0,077 мкг/мл.

Библиографический список

Nazimova E., Pavlova A., Mikhalchenko O., Il'ina I., Korchagina D., Tolstikova T., Volcho K., Salakhutdinov N. Discovery of highly potent analgesic activity of isopulegol-derived (2*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol // Medicinal Chemistry Research. 2016. DOI: 10.1007/s00044-016-1573-3.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНА Cd(II) ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВАНИИ ФРАГМЕНТА ДИТИООКСАМИДА

Р. А. Алиева¹, Н. С. Гусейнова², У. М. Абилова¹, Ф. М. Чырагов¹

¹Бакинский государственный университет

²Азербайджанский медицинский университет

e-mail: u.abilova@mail.ru

Сополимер стирола с малеиновым ангидридом был модифицирован с участием формальдегида дитиооксамида и был синтезирован сорбент. Сорбент является линейным полимером, содержащим хелатные звенья. Идентификация сорбента была осуществлена с помощью ИК-спектроскопии. Исследованы сорбция и десорбция полученного сорбента с ионом Cd(II) и определены оптимальные условия концентрирования. Равновесные характеристики сорбента и его комплексов с кадмием(II) определяли в статических условиях. В состоянии равновесия в жидкой фазе концентрация ионов Cd(II) была определена с помощью известного реагента ксилеолового оранжевого ($C_{11}H_{32}N_2O_{13}S$) фотометрическим методом [1].

На основании полученного сорбента в жидкой фазе для иона Cd(II) были определены оптимальные условия сорбции. Изучено влияние pH на предварительное концентрирование ионов Cd(II) в статических условиях на хелатообразующем сорбенте в диа-

пазоне pH 1–8. Количественное извлечение ионов металлов достигается в интервале pH 5. Сорбционное равновесие достигается в течение 120 мин. контакта раствора с сорбентом. При взаимодействии сорбента с жидкой фазой после двух часов степень адсорбции иона Cd(II) уменьшается. Увеличение процесса набухания сорбентов способствует выделению ионов Cd(II) из сферы, поглощенных за счет диффузии. Известно, что ионная сила, которое способствует значительному уменьшению степени сорбции и существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора калия хлорида в диапазоне 0,1–1,4М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,4М (KCl).

Библиографический список

Щербов Д. П., Матвеев М. А. Аналитическая химия кадмия. М., 1973. 257 с.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ РЗЭ РАСТВОРАМИ ТБФ

Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
301665, Новомосковск, ул. Дружбы, 8,
e-mail: nphk@mail.ru*

Жидкостная экстракция широко применяется в аналитической химии для разделения, концентрирования и выделения веществ. Экстракция РЗЭ растворами три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) протекает с образованием сольвата $\text{LnCl}_3 \times 3 \text{ТБФ}$. Процесс экстракции сопровождается межфазными явлениями, а именно адсорбцией экстракционного реагента, химической реакцией, возникновением и развитием спонтанной поверхностной конвекции (СПК), частичным эмульгированием. Протекание межфазных явлений оказывает влияние на скорость экстракции [1, 2].

В настоящем сообщении представлены результаты кинетических исследований экстракции РЗЭ растворами ТБФ в разбавителе (толуоле, гептане или хлороформе).

Диапазон начальных концентраций по извлекаемому элементу и экстракционному реагенту составлял $0,01 \div 0,1$ М. Кислотность водного раствора РЗЭ варьировали в пределах от 2 до 5,3. Эксперимент проводился в статичной ячейке с площадью межфазной поверхности $6,07 \text{ см}^2$, в которую помещали водный раствор соли РЗЭ (Er(III), Pr(III), Ho(III), Nd(III)) и раствор ТБФ в разбавителе. Через заданный промежуток времени опыт прекращали, фазы разделяли и фотоколориметрически определяли содержание РЗЭ в водной и органической фазах [3].

Скорость экстракции РЗЭ осциллирует во времени, что указывает на конкурирующее влияние межфазных явлений. Воз-

никновение и развитие в системе СПК приводит к повышению скорости экстракции, ввиду более интенсивного обновления поверхности. Однако ТБФ обладает некоторой поверхностной активностью и способен адсорбироваться на межфазной поверхности. Возникновение структурно-механического барьера приводит к снижению скорости экстракции. С течением времени интенсивность СПК снижается; амплитуда осцилляций уменьшается, изменяется период осцилляций. При экстракции РЗЭ растворами ТБФ протекает процесс частичного эмульгирования, на что указывает визуально наблюдаемое слабое помутнение органической фазы. Спонтанное эмульгирование также оказывает влияние на величину скорости экстракции.

Поскольку интенсивность межфазных явлений связана с условиями проведения процесса экстракции РЗЭ, то увеличение начальных концентраций ТБФ и извлекаемого элемента, а также уменьшение начального рН водного раствора РЗЭ приводит к повышению скорости экстракции. Изменение начальных условий приводит к изменению амплитуды и периода осцилляций на зависимости скорости экстракции от времени.

Природа извлекаемого элемента не оказывает заметного влияния на скорость экстракции РЗЭ. Формирующийся при экстракции РЗЭ растворами ТБФ динамический межфазный слой обладает гелеобразными свойствами.

Библиографический список

1. Ягодин Г. А., Каган С. З., Тарасов В. А. и др. Основы жидкостной экстракции. М., 1981. 400 с.
2. Последние достижения в области жидкостной экстракции / под ред. К. Хансона. М., 1974. 645 с.
3. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М., 1978. 432 с.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА С ПОМОЩЬЮ АЗОРЕАГЕНТА МЕТИЛАНАБАЗИНА- α -азо- β -нафтола

З.З. Яхшиева, Д.А. Зияев, А.А. Гафуров

*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Ташкент, Вузгородок, ул. Университетская, 4,
e-mail: yaxshiyeva67@mail.ru*

Основная цель данной работы — разработать новые, более совершенные и современные методы определения благородных металлов, отвечающие всем существующим требованиям. Для достижения поставленной цели нами была выбрана сорбционная спектрофотометрия с использованием иммобилизованных органических реагентов, применение которых позволяет снизить нижние границы определяемых концентраций элементов платиновой группы и улучшить метрологические характеристики разработанных методик.

Чувствительность определения этих металлов в растворе можно повысить предварительным сорбционным концентрированием. Для последующего визуального и спектрофотометрического определения важно, чтобы аналитическая форма — окрашенные комплексы — извлекались или формировались на поверхности малоокрашенного сорбента. В данной работе были изучены возможности визуального и сорбционно-спектрофотометрического определения золота в растворах сложного состава после его концентрирования на полимерном волокне (полиакрилонитрильное волокно модифицированное гексаметилендиамином (СМА-1)). Полученный сорбент проявляет высокую активность при сорбции ионов Au, Ag, Pd, а также тяжелых металлов: Си, Ni, Zn, Cr, Co, Cd, Fe и др., позволяет практически полностью количественно (90–99 %) извлекать их из водных растворов с концентрацией по иону металла в диапазоне 0,01–1,0 г/л. Статическая сорбционная емкость по данным металлам находится на уровне 1,5–1,8 ммоль/г. Высокая скорость установления сорбционного равновесия (10–20 минут) делает эти материалы пер-

спективными для использования в средствах мониторинга окружающей среды.

Нами предлагается достаточно чувствительный и избирательный микроколичественный фотометрический метод определения золота, основанный на цветной реакции с азореагентом метиланабазин- α -азо- β -нафтолом. В результате исследования было установлено, что начиная с 20 минут комплекс остается устойчивым. При установлении буферного раствора нами был подобран фосфатный буфер с рН=2,4. И все остальные исследования проводились при данном рН. Нами была установлена зависимость оптической плотности комплекса от количества прибавленного реагента, а также порядок сливания компонентов комплекса.

По полученным данным видно, что порядок сливания компонентов следующий: золото, затем МАН, буфер имеет максимальный аналитический сигнал, поэтому последующее образование данного комплекса проводили при данном порядке сливания компонентов.

Были определены мольные отношения (1:1) в комплексе золото с МАН методом изолярических серий и методом Асмуса. Это говорит о том, что одна молекула азокрасителя участвует в данной реакции.

Разработанный нами сорбционно-спектроскопический метод определения золота с помощью реагента МАН пригоден для анализа бинарных и более растворов золота. Относительно стандартное отклонение не превышает значения 0,019 соответственно, а это дает возможность сделать заключение, что полученные результаты по определению состава искусственной смеси, имитирующей реальные образцы, пригодны для определения золота.

МЕТОД ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕДИ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ

А. Э. Янгибаев, З. А. Сманова, Х. С. Таджимухамедов

*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Ташкент, Вузгородок, ул. Университетская, 4*

Целью данной работы является изучение иммобилизации синтезированных на кафедре органической химии реагентов группы нитрозоафтолов на полимерных волокнистых материалах в качестве чувствительных слоев оптических сенсоров и приводятся результаты разработки экспрессной и чувствительной методики определения ионов меди (II) новыми иммобилизованными органическими реагентами.

Впервые исследованы химико-аналитические свойства реагентов группы фенола нафталинового ряда, иммобилизованных на носителях на основе местного доступного и дешевого сырья. Установлено, что органические реагенты после иммобилизации на полиакрилонитрильном волокне сохраняют химико-аналитические свойства. Иммобилизованные реагенты использовали в виде дисков диаметром 2 см. Аналитическим сигналом служило изменение коэффициента отражения носителей ИМОР с ионами меди при 660 нм.

Условия образования комплексов металла на полиакрилонитрильной матрице совпадают с таковыми комплексов, полученных в растворе, позволяющих использовать известные аналитические реагенты и выявленные закономерности реакций в растворе для создания новых оптических химических сенсоров на основе полиакрилонитрильной матрицы. Применяя волокнистые ионообменные носители, можно сочетать избирательное концентрирование определяемого элемента с селективностью его определения.

Строение полученных реагентов и их комплексов доказаны с помощью ИК- и ПМР-спектров. Установлено, что в ПМР-спектре 4-бром-2-нитрозо-1-нафтола наблюдаются аналитические сигналы при 8,0; 5,46; 8,3; 7,65; 7,75; 8,5 м. д., характерные для различных протонов ароматического ядра. Исследование ИК-спектров органического реагента показало, что имеются полосы поглощения в области 2628, 1585–1644, 1070, 1464–1621 см^{-1} и 1644 см^{-1} , характерных для валентных колебаний $=\text{CO}$, ароматической $-\text{C}=\text{C}$ -связи, $\text{C}-\text{N}=\text{O}$ и ароматической оксимной группы соответственно. Также появляется полоса поглощения реагента в области 475–500 см^{-1} , отнесенная согласно [1, 2] к колебаниям, ответственным за валентные колебания связи $-\text{C}-\text{Br}$. В формулах реагентов существуют две функционально-аналитические группы, которые могут быть вовлечены в комплексообразование с одним ионом металла. Металлокомплексы образуются за счет гидроксид- и нитрозогрупп органических реагентов, отличающиеся высокой стабильностью. Умеренная стабильность комплексов ионов металлов с иммобилизованными реагентами является весьма уместной для извлечения ионов металлов. Мы сравнили результаты анализа, полученные в растворе и на иммобилизованном сорбенте, и показали, что при иммобилизации рН комплексообразования сдвигается в более кислую область и предел обнаружения уменьшается на порядок.

Библиографический список

1. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. 318 с.
2. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971. С. 214–234.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. С. 198–208.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ МУТНОСТИ ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

А. Г. Кагиров, С. В. Романенко, Е. С. Невский

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: filin@tpu.ru*

В настоящее время одним из наиболее распространенных видов нанесения экологического ущерба промышленным предприятием является сброс загрязняющих веществ в сточные воды. Мутность сточной воды хотя и не является сама по себе критерием оценки загрязненности, но косвенно указывает на возможно превышенную концентрацию того или иного загрязняющего вещества [1].

Мониторинг сточных вод промышленных предприятий, а также стоков водоочистных сооружений, в том числе и по показателю мутности, производится с помощью отбора проб для дальнейшего лабораторного анализа. Однако для эффективного экологического мониторинга необходима автоматизированная система контроля качества сточных вод.

При организации автоматизированного мониторинга возникает задача поиска оптимальной конструкции мутномера, позволяю-

щей при отсутствии лабораторных условий с достаточной точностью и в широком диапазоне производить измерения мутности сточных вод.

Для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред применяются нефелометрический и турбидиметрический методы измерения. Интенсивность пучка света, проходящего через такую среду, уменьшается за счет рассеивания и поглощения света взвешенными частицами [2].

В предлагаемой конструкции используется один детектор (фотодиод) и два источника, светодиода. Светодиоды работают в инфракрасном диапазоне для исключения влияния цветности раствора на измерение мутности.

Были произведены измерения мутности стандартных растворов со значениями мутности от 0 (дистиллированная вода) до 1000 NTU, результаты которых представлены в таблице.

Результаты измерений мутности

Исходная мутность раствора, NTU	0	200	400	600	800	1000
Измеренная мутность, NTU	0	193,9	409,6	604,6	799,4	1016,1
Относительная погрешность, %	0	3,17	2,34	0,76	0,07	1,58

Библиографический список

1. Якимова М. А., Алехнович В. И., Григорьянц А. Г. Фотометрический контроль параметров коллоидных растворов // Научно-технические технологии в машиностроении. 2014. 42 с.
2. Шигапов А. Б., Ярхамов Ш. Д. Теоретические основы нефелометрии дисперсных сред. Казань, 2003.
3. Шигапов А. Б., Ярхамов Ш. Д. Оптимизация выбора углов при измерении параметров рассеянного излучения в нефелометрии // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. 2004. 48 с.

ДАТЧИК КОНТРОЛЯ pH ПОЧВ ДЛЯ МОБИЛЬНОГО КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА ТРУБОПРОВОДОВ

**Т. А. Раденков, С. В. Романенко, О. Э. Мерзляков, В. А. Колпаков,
В. А. Кабанов, А. Д. Карташова, А. Г. Кагиров**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: drovosek@tpu.ru*

В настоящее время одним из наиболее распространенных способов транспортировки является трубопроводный транспорт. Значительный ущерб трубопроводу наносит коррозия. Измерение pH почв является одним из ключевых элементов при оценке коррозионной активности грунтов. В настоящий момент существует практика определения pH почв методом проботбора и последующего анализа материала в лабораторных условиях. Для более оперативного управления параметрами электрохимической защиты трубопроводов необходимо определение параметров коррозионной активности грунта непосредственно «на месте».

Таким образом, датчик pH для проведения мобильного коррозионного мониторинга должен соответствовать следующим основным требованиям:

- отсутствие необходимости отбора проб для лабораторных исследований;
- возможность оперативного определения pH at site;
- возможность использования в полевых условиях;
- отсутствие специфических условий транспортировки и подготовки к работе.

Рекомендованная ГОСТ 26423–85 методика определения pH почвенной вытяжки с помощью стеклянного электрода подразумевает долгий процесс пробоподготовки, что противоречит основным требованиям к мобильному коррозионному мониторингу. Таким образом, необходима разработка датчика, позволяющего проводить измерение pH грунтов

непосредственно на месте, без предварительного проботбора.

Существуют различные методы определения pH почв, характеризующиеся различной погрешностью измерений (от 0,01 до 1 ед. pH). При этом из литературы известно [1], что диапазон значений pH в пределах одного типа почвы изменяется от 0.5 до 1 ед. pH. Также pH изменяется в зависимости от почвенного горизонта, от 3.0 в болотистых типах почв до 8.5 в почвообразующих горизонтах).

Учитывая естественный разброс (в пределах 1 ед. pH) значений pH почв, в зависимости от глубины и точки отбора (особенно в нарушенных грунтах), существует возможность использования менее точных по сравнению со стеклянным электродом pH-датчиков. Из литературы известно использование композитного хингидронного датчика для измерения pH природных объектов. Также в pH-метрии известно использование сурьмяного электрода, обладающего удовлетворительными для данных целей метрологическими характеристиками и более высокой прочностью, достаточной для использования в полевых условиях.

В работе показана возможность измерения pH почв с помощью дифференциальной схемы, позволяющей избежать процедуры калибровки и использования стандартного электрода сравнения. Датчик на основе сурьмяного электрода, сконструированный по данной схеме, позволяет проводить измерение pH почв в целях мобильного коррозионного мониторинга.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

<i>Малахов В. В.</i> ВЕЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ФАЗ И КОМБИНАЦИОННЫЙ СПОСОБ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ	6
<i>Сапрыкин А. И.</i> СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	7
<i>Вершинин В. И.</i> СПОСОБЫ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	8
<i>Колпакова Н. А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В МИНЕРАЛЬНОМ ЗОЛОТОРУДНОМ СЫРЬЕ	9
<i>Шуваева О. В.</i> ОСОБЕННОСТИ И ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОБЪЕКТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	10
<i>Папина Т. С., Эйрих А. Н.</i> СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ КАК ИНДИКАТОРЫ ИСТОЧНИКОВ АТМОСФЕРНОЙ ВЛАГИ	11
<i>Сидельников В. Н., Николаева О. А.</i> КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНОЛОГИЙ МИКРОМЕХАНИКИ	12
<i>Рудаков О. Б.</i> ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	13
<i>Леснов А. Е.</i> ГЕЛЬ-ЭКСТРАКЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫМИ ПАВ	14
<i>Темерев С. В., Петров Б. И.</i> ЛЕГКОПЛАВКИЕ РАСПЛАВЫ С КАТИОНАМИ ПИРАЗОЛОНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ	15
<i>Лабусов В. А., Бехтерев А. В., Путьмаков А. Н.</i> ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС	16

Слепченко Г. Б., Шукина Т. И.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
ОБЪЕКТОВ КРИМИНАЛИСТИКИ.....** 17

Патрушев Ю. В.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ..... 18

Секция 1

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ, РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ

Почтарь А. А., Малахов В. В.

**СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ
В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ.....** 20

Купцов А. В., Сапрыкин А. И.

**АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ НА ДВУХСТРУЙНОМ ДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ.....** 21

Медведев Н. С., Цыганкова А. Р., Шаверина А. В., Сапрыкин А. И.

**СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ ИСП-МС,
ИСП-АЭС И ЛМС ПРИ АНАЛИЗЕ ВИСМУТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ.....** 22

Заксас Н. П., Веряскин А. Ф., Лабусов В. А.

**ДВУХСТРУЙНАЯ ДУГОВАЯ ПЛАЗМА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК
ВОЗБУЖДЕНИЯ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ПРОБ.....** 23

Кашкевич А. И., Буйко О. В., Лосев В. Н.

**СОРБИЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В ВИДЕ
РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА С МЕРКАПТОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ,
ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, И ДИТИЗОНОМ.....** 24

Цыганкова А. Р., Скиба Т. В., Сапрыкин А. И., Дорогина А. И.

**АНАЛИЗ ТКАНЕЙ И ОРГАНОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ
МЕТОДОМ ИСП-АЭС.....** 25

Зеленкова А. В., Прокопьева С. В., Ступакова Е. В., Синькова Л. В., Горбунова К. М.

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ОКСИДА КРЕМНИЯ
В ПРОБАХ ГОРНЫХ ПОРОД, РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ.....** 26

Баторова Г. Н., Батуева И. С., Сахарова А. А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.....** 27

Фадеева В. П., Баженов М. А., Никуличева О. Н., Соснина М. С., Тихова В. Д.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВАХ.....** 28

<i>Волженин А. В., Петрова Н. И., Медведев Н. С., Сапрыкин А. И.</i> АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ	29
<i>Бухбиндер Г. Л.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	30
<i>Ефремова С. Ю.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	32
<i>Журавлева Н. В., Поточкина Р. Р., Исмагилов З. Р.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА УГОЛЬНЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ	33
<i>Черникова И. И., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н.</i> АНАЛИЗ ФЕРРОВАНАДИЯ И ФЕРРОНИОБИЯ МЕТОДОМ АЭС-ИСП В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБЫ	34
<i>Мазурова И. С., Хващевская А. А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С УНИВЕРСАЛЬНОЙ ЯЧЕЙКОЙ	35
<i>Козьменко О. А., Николаева И. В., Сокол Э. В., Палесский С. В.</i> ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ	36
<i>Попов В. С., Лебедева Е. Л., Собина Е. П.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ В КОМПЛЕКСОМЕТРИИ С ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИЕЙ	38
<i>Саранчина Н. В., Гавриленко Н. А., Шведская Э. С.</i> ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА И СЕЛЕНА (IV) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ	39
<i>Власова Н. А., Воронкова Е. А., Томшина А. А.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СОВРЕМЕННОГО ПРИБЛИЖЕННО- КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ	40
<i>Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Лабусов В. А.</i> РАЗВИТИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО ПРОГРАММЕ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ (РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ)	41

<i>Троеглазова А. В., Сыдыкова А. А.</i> СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТАХ	42
<i>Василенко Ю. Г., Орнацкая Г. Н., Коковкин В. В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	43
<i>Туров Ю. П., Лазарев Д. А., Гузняева М. Ю.</i> АНАЛИЗ ПРИБОРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПОГРЕШНОСТИ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	44
<i>Гавриленко М. М., Шведская Э. С., Симолина А. Е., Гавриленко М. А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ГЕПАРИНА С ТОЛУИДИНОВЫМ СИНИМ НА ПОЛИМЕРНОМ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ СЕНСОРЕ	45
<i>Петрова Н. И., Лундовская О. В., Сапрыкин А. И.</i> АНАЛИЗ КАДМИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ	46
<i>Новикова Г. В., Лесников М. К.</i> СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФОТАКСИМА В СОЕДИНЕНИЯХ С МЕТАЛЛАМИ	47
<i>Романова Т. Е., Шуваева О. В.</i> РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К ИДЕНТИФИКАЦИИ ФОРМ СВЯЗЫВАНИЯ РТУТИ В РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ИСП-АЭС	48
<i>Фадеева Д. А., Евдокимов И. И., Сторожева Т. И., Пименов В. Г.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ As-S МЕТОДОМ АЭС-ИСП	49
<i>Сторожева Т. И., Пименов В. Г., Паникарова Р. В., Фадеева Д. А., Евдокимов И. И.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЕРЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП	50
<i>Чернова О. Ю., Созин А. Ю., Сорочкина Т. Г., Нуштаева Л. Б.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ГЕКСАФТОРИДОВ СЕРЫ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	51
<i>Буланов А. Д., Созин А. Ю., Сорочкина Т. Г.</i> РАСШИРЕНИЕ СВЕДЕНИЙ О ПРИМЕСНОМ СОСТАВЕ ИЗОТОПНО- ОБОГАЩЕННОГО $^{28}\text{SiF}_4$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	52
<i>Свердлова Е. С., Щербакова Л. В.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ	53
<i>Образовский Е. Г., Сен Н. И., Терентьева Я. С.</i> СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	

ПЛОЩАДЕЙ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ПИКОВ В РЕНТГЕНОВСКОЙ И ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИИ	54
<i>Козьменко О. А., Палесский С. В., Николаева И. В., Сокол Э. В.</i> УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ КАРБОНАТНЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ.....	55
<i>Кустова О. В., Пензина М. М., Горшков А. Г.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ЗООПЛАНКТОНЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГХ-МС-МС	56
<i>Раднаева Л. Д., Пинтаева Е. Ц.</i> МЕТОД ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ИЗУЧЕНИИ ЛИПИДНЫХ БИОМАРКЕРОВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР ДЕЛЬТЫ р. СЕЛЕНГИ.....	57
<i>Мамонтова Н. В., Юшкова Ю. В., Амосов Е. В., Васильев В. Г., Черняк Е. И., Морозов С. В., Григорьев И. А.</i> МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МОНОСУКЦИНАТА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ТРОЛОКСА.....	58
<i>Николаева И. В., Палесский С. В., Семенова Д. В., Карпов А. В., Кравченко А. А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ИСП-МС ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	59
<i>Оттокова П. А.</i> АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ-28 МЕТОДОМ ИСП-МС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ.....	60
<i>Пащикова Г. В., Черкашина Т. Ю., Айсуева Т. С., Маркова Ю. Н., Карпунин М. М.</i> РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ИНДИКАТОРОВ В КЕРНАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИЙ ИЗМЕНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	61
<i>Образовский Е. Г., Сен Н. И., Терентьева Я. С.</i> АППАРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ Si (Li) ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДЕТЕКТОРА В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ АНАЛИЗЕ.....	62
<i>Семенова Д. В., Палесский С. В., Николаева И. В., Карпов А. В.</i> МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ U/Pb ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНОВ МЕТОДОМ ЛА-ИСП-МС	63
<i>Зверева В. В., Трунова В. А., Сороколетов Д. С., Полосьмак Н. В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (НОИН-УЛА, МОНГОЛИЯ): МЕТОД РФА-СИ И КОНФОКАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	64
<i>Чубаров В. М.</i> РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ВХОЖДЕНИЯ СЕРЫ В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ.....	65

<i>Колбанцев К. С., Тишкин А. А., Лейтес Е. А.</i> РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ И НЕКОТОРЫХ СПЛАВАХ	66
<i>Шаверина А. В., Цыганкова А. Р., Медведев Н. С., Сапрыкин А. И.</i> МИКРОВОЛНОВОЕ АВТОКЛАВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	67
<i>Лавренова Л. Г.</i> МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОХРОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ	69
<i>Майорова А. В., Печищева Н. В., Евдокимова О. В., Шуняев К. Ю.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu — Zr — Al	70
<i>Белкин Д. А., Лейтес Е. А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ	71
<i>Черняева Е. А., Гафарова Л. М., Зимина Е. О., Машин Н. И.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ Ti/V- и V/Ti-СИСТЕМАХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ	72
Секция 2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	
<i>Вторушина А. Н., Кагиров А. Г., Ларионова Е. В., Романенко С. В., Романенко Э. С.</i> АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИД- И НИТРАТ-ИОНОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ	74
<i>Коковкин В. В., Кальный Д. Б., Доровских С. И., Викулова Е. С., Морозова Н. Б.</i> КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНДОКАРДИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	75
<i>Вишенкова Д. А.</i> ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ	76
<i>Антропова Д. Г., Темерев С. В., Браксмейер Н. В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИМ РАСПЛАВОМ	77
<i>Дёрин К. В., Тайшибекова Е. К.</i> ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИКОЛУРИЛА КАК МОДИФИКАТОРЫ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА	78

<i>Новожилов И. Н., Воротников Ю. А., Иванов А. А., Муравьева В. К., Гайфулин Я. М.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ	79
<i>Мезенцева О. Л., Слепченко Г. Б.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЛЬДОНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ	80
<i>Колпакова Н. А., Оськина Ю. А., Дьяченко Е. Н., Шашков А. Б.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ Pt И Rh МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ЗОЛОТОРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ	81
<i>Липских О. И., Короткова Е. И.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАРТРАЗИНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	82
<i>Пасека А. Е., Чеботарёв В. К., Аветисян Н. Н.</i> РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗБАВЛЕНИЯ И ГРАДИЕНТА ТИТРОВАНИЯ	83
<i>Панова С. М., Колпакова Н. А.</i> ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ТОК ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОСАДКА ПАЛЛАДИЙ — ВОДОРОД	84
<i>Стась И. Е.</i> ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ СТЕКЛА НА ВЕЛИЧИНУ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	85
<i>Скиба Т. В., Цыганкова А. Р., Борисова Н. С.</i> ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu, Pb, Cd, Zn) В ЦЕЛЬНОЙ КРОВИ И ЭЯКУЛЯТЕ БЫКОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	86
<i>Чеботарёв В. К., Пасека А. Е., Аветисян Н. Н.</i> РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ	87
<i>Сорокин И. А., Нехорошев С. В.</i> ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФЕНИЛАМИНА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ	88
<i>Матвейчук Ю. В.</i> МОЛИБДАТ- И ВОЛЬФРАМАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ	89

<i>Стась И. Е.</i> ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРОФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	90
<i>Тё А. В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИОНООБМЕННЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ	91
<i>Кудрявцева В. А., Куми В. В., Левит Р. Л., Попова Т. А.</i> ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА «ГУМИКОМ» ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ	92
<i>Бороздина Е. В., Тё А. В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ВИСМУТА (III) С ТИРОНОМ	93
<i>Медведев А. А., Лейтес Е. А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ	94
<i>Коковкин В. В., Кальный Д. Б., Лавренова Л. Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ, ОБЛАДАЮЩИХ СПИН-КРОССОВЕРОМ $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$	95
<i>Чеботарёв В. К., Ездина О. П., Пасека А. Е., Аветисян Н. Н.</i> ОБОСНОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА ПЕРВОГО РОДА И СИСТЕМЫ ЕГО ЗАПИСИ	96

Секция 3

АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

<i>Амосова А. А., Чубаров В. М.</i> РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КЕРНАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	98
<i>Ильина А. А., Петренко Т. В.</i> ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ	99
<i>Гражданников А. Е., Полянская Е. В., Хохрина Е. А., Шеремет О. П., Попов С. А.</i> АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ БЕРЕСТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЭЖХ, ПМР, ГЖХ-МС	100

<i>Эйрих А. Н., Серых Т. Г., Папина Т. С.</i> МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СНЕЖНОГО ПОКРОВА НА ТЕРРИТОРИИ АЛТАЯ	101
<i>Амосова А. А., Шарова О. Г., Чубаров В. М.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАУНТ	102
<i>Дроздов В. А., Тренихин М. В., Шилова А. В., Арбузов А. Б., Муромцев И. В., Лавренев А. В., Пучков С. С., Лихолобов В. А.</i> АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ТИПОВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА	103
<i>Ананьева Г. С., Назипов М. Р., Короткова С. Д., Марянина Е. В.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ	104
<i>Кривоносова Д. А., Ражик О. В., Хальзова С. А., Зяблов А. Н.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ Е 122 МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЕНСОРМ В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ	105
<i>Котова Д. Л., Крысанова Т. А., Васильева С. Ю., Селеменев В. Ф., Артамонова М. Н.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛИНОПТИЛОЛИТОВОГО ТУФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА ЮГРЫ	106
<i>Васильева Е. В., Черкасова Т. Г., Субботин С. П., Неведров А. В., Папин А. В., Кошелев Е. А.</i> АНАЛИЗ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ ИЗ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА	107
<i>Бульчева Е. В., Николаева А. А., Короткова Е. И.</i> ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОНСО 4R (Е-124) И КАРМУАЗИНА (Е-122) В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ	108
<i>Харнutowa Е. П.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ	109
<i>Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р., Журавлева Н. В., Потоккина Р. Р., Созинов С. А.</i> ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕЙ КУЗБАССА РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ	110
<i>Павлов И. А., Урбазаева С. Д., Ширеторова В. Г., Раднаева Л. Д.</i> ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕЛЕНГИ	111
<i>Коковкин В. В., Шуваева О. В., Морозов С. В., Рапута В. Ф., Бейзель Н. Ф.</i> ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ОКРЕСТНОСТЯХ АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ	112

<i>Соколова Л. И., Афанасьева Е. Л., Роднова А. В., Сонкина Н. А., Горовой П. Г.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИТЕРПЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ ИЗ РАСТЕНИЙ РОДА <i>ACONITUM</i>	113
<i>Егорова Л. С., Петров Б. И., Темерев С. В.</i> ЭКСТРАКЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ	114
<i>Парадина Л. Ф., Ладенкова О. А., Павлова Л. А.</i> ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БАЙКАЛЬСКИХ АМФИРОД В ПРОЦЕССЕ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА	115
<i>Сизова Н. В.</i> МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВА АНТИОКСИДАНТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ	116
<i>Никитченко Н. В., Платонов И. А., Павлова Л. В., Мазницына Е. А.</i> АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ	117
<i>Ларина Н. С., Абрамова М. А., Симоненко А. С., Ларина Е. С., Хмара А. В.</i> ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАК ЛЕТОПИСЬ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДСКИХ ОЗЕР	118
<i>Отмахов В. И., Кускова И. С., Рабцевич Е. С., Петрова Е. В.</i> ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В МЕДИЦИНЕ	119
<i>Полякова Е. В., Шуваева О. В., Борисов А. С.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТРАТ-ИОНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА	120
<i>Адам А. М., Бегун М. В., Дмитриев А. В., Кагиров А. Г., Купрессова Е. А., Ледовская А. М., Романенко С. В., Савичев О. Г.</i> СКРИНИНГОВЫЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТОВ ГИДРОСФЕРЫ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ	121
<i>Жигжитжапова С. В., Раднаева Л. Д., Рандалова Т. Э.</i> СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПОЛЫНЕЙ ФЛОРЫ СЕВЕРНОЙ И ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ В СРАВНЕНИИ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ	122
<i>Лапшина С. В., Артамонова М. Л., Марянина Е. В., Ананьева Г. С.</i> ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ	123
<i>Ларина Т. В., Довлитова Л. С., Жужгов А. В., Криворучко О. П.</i> ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДАМИ УФ-ВИД СПЕКТРОСКОПИИ И ДРУГИМИ ТРЕХ ФОРМ СТАБИЛИЗАЦИИ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА ПРИ СОРБЦИИ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ СВЧ АКТИВИРОВАННЫМ ГИББСИТОМ	124

<i>Носкова Т. В., Катюкова И. В., Лейтес Е. А.</i> ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОБИ И БАРНАУЛКИ	125
<i>Эйрих С. С., Папина Т. С.</i> ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РТУТИ В ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНАХ, ФИРНЕ И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ	126
<i>Дерябина Ю. М., Грехова И. В., Тихова В. Д.</i> АНАЛИЗ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОММЕРЧЕСКОГО ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА «РОСТОК»	127
<i>Туров Ю. П., Гузньева М. Ю., Лазарев Д. А.</i> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСТАЦИОНАРНОСТЬ НЕФТЯНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ АНАЛИЗЕ ЕЕ СОСТАВА	128
<i>Яценко Е. С., Жданова М. Р.</i> БЕЗОПАСНОСТЬ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ГОРОДА БАРНАУЛА В ПЕРИОД ПАВОДКА 2014 г.	129
<i>Трунова В. А.</i> ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАТОЛОГИЙ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ И ИЗМЕНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ	130
<i>Пантеева С. В., Пашкова Г. В., Иванов А. В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ И СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТАХ МЕТОДАМИ МС ИСП И РФА	131
<i>Билялов А. А., Луценко А. С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ТРАССЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ	132
<i>Парадина Л. Ф., Хахураев О. А., Воднева Е. Н., Сутурин А. Н.</i> СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ В ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЮЖНОГО БАЙКАЛА ДО И ПОСЛЕ ЗАКРЫТИЯ БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО- БУМАЖНОГО КОМБИНАТА	133
<i>Каталова А. А., Лейтес Е. А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ	134
<i>Черняева Е. А., Крылов Е. А., Белякова И. С., Машин Н. И., Туманова А. Н.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОГЕННЫХ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УДОБРЕНИЯХ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ	135

Секция 4

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ.
ТЕСТ-МЕТОДЫ. ОРГАНИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

- Алексеев А. А., Черткова Е. А.*
АНАЛИЗ БИОГЕННЫХ АМИНОВ НАСЕКОМЫХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ФД ПО ИХ НАТИВНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ138
- Черняк Е. И., Мартемьянов В. В., Морозов С. В.*
ИЗУЧЕНИЕ ВАРИАБЕЛЬНОСТИ СОСТАВА ТРИТЕРПЕНОИДОВ МЕТОДОМ ГХ/МС В ЛИСТЬЯХ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ ЗОНЫ БОРЕАЛЬНЫХ ЛЕСОВ ПРИОБЬЯ.....139
- Жданов А. А., Шуваева О. В.*
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ140
- Леонов К. А.*
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИМАТИНИБА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ В КЛИНИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ БИОЭКВИВАЛЕНТНОСТИ 141
- Журавлева Н. В., Потоккина Р. Р., Хабибулина Е. Р.*
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТАЛИНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ142
- Павлова Л. В., Платонов И. А., Никитченко Н. В., Колесниченко И. Н.*
ПРИМЕНЕНИЕ ТФМЭ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦВЕТКОВ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (*Chamomillarecutita R.*)143
- Патрушев Ю. В., Сидельников В. Н., Юдина Ю. С.*
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА144
- Пахнутова Е. А., Макарычева А. И., Фаустова Ж. В., Слизов Ю. Г.*
ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ145
- Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Рудакова Л. В.*
РАЗВИТИЕ МЕТОДА ХОЛОДНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ, ПИЩЕВОЙ И БЫТОВОЙ ПРОДУКЦИИ.....146
- Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Чан Хай Данг, Рудакова Л. В.*
ПРИМЕНЕНИЕ МС-ВЭЖХ В ОПРЕДЕЛЕНИИ БИСФЕНОЛА А В ПИЩЕВОЙ ПЛАСТИКОВОЙ ТАРЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ВО ВЬЕТНАМЕ 147

<i>Таранченко В. Ф., Аксенов А. А., Шалабай В. В., Крымчак М. Н.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРОДОТОКСИНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СОЧЕТАНИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	148
<i>Филимонов В. Н., Денисова Л. В.</i> ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ВИТАМИНОВ А, Е, D, К В УСЛОВИЯХ ИЗОКРАТИЧЕСКОЙ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ	149
<i>Комарова А. О., Шашков М. В., Сидельников В. Н.</i> ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАН-СИЛАРИЛЕНОВЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	150
<i>Шашков М. В., Сидельников В. Н.</i> ВЫСОКОПОЛЯРНЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	151
<i>Шашков М. В., Сидельников В. Н.</i> НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭНАНТИОМЕРОВ	152
<i>Юдина Ю. С., Патрушев Ю. В.</i> МОНОЛИТНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	153
<i>Ющенко Д. Ю., Хлебникова Т. Б., Пай З. П.</i> ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ГЛИФОСАТА	154
<i>Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В., Иванов Д. П.</i> ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ ПОЛИ (1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	155
<i>Яковлева Е. Ю., Шундрин И. К.</i> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА И ДИАТОМИТОВОГО НОСИТЕЛЯ	156
<i>Верхотурова А. П., Мазняк Н. В., Лосев В. Н.</i> ПРОБЛЕМА ПЕРЕКОМПЕНСАЦИИ ФОНОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВИНЦА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ НА ФОНЕ ФОСФАТОВ	157
<i>Захаров Ю. А., Ирисов Д. С., Хайбуллин Р. Р., Салихова О. Б., Мусин Р. Х.</i> РАСШИРЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ И МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД, НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	158

<i>Ходаковская И. В., Печищева Н. В., Шуняев К. Ю., Евдокимова О. В.</i> ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОПРИМЕСЕЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	159
<i>Кузнецова О. В., Коржова Е. Н.</i> КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЗАВИСИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЕСТРУКТИВНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР, ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	160
<i>Бахарева М. В., Бриленок Н. С., Вершинин В. И.</i> СЕЛЕКТИВНОСТЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПО МЕТОДУ FRAP	161
<i>Лабузова О. М., Ильина Е. Г., Лысенко М. С., Носкова Т. В., Папина Т. С.</i> ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ	162
<i>Бриленок Н. С., Вершинин В. И.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ БЕЗ ПЕРЕСЧЕТА НА СТАНДАРТНОЕ ВЕЩЕСТВО	163
<i>Усова С. В., Мамонтова А. В., Федорова М. А., Казакова О. А., Вершинин В. И.</i> НОВЫЕ СПОСОБЫ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДАХ	164
<i>Иванов С. Л., Ткачева С. В., Панько Е. М.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ УНИФИКАЦИИ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ РАЗЛИЧНОГО МАТРИЧНОГО СОСТАВА.....	165
<i>Хартукова А. А.</i> ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ВОДОПОДГОТОВКИ НА ИССЛЕДОВАНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	166
<i>Алексеева А. Н.</i> ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ КОМПАНИИ AGILENT TECHNOLOGIES ДЛЯ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В ЭЛЕМЕНТНОМ И МОЛЕКУЛЯРНОМ АНАЛИЗЕ.....	167
<i>Индюшкин И. В., Полетаева М. А.</i> СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЕ В САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	168
<i>Судакова Т. В., Литвинов С. Д.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ МЕДИЦИНСКОГО МАТЕРИАЛА	170

Вовкотруб Э. Г., Салюлев А. Б.

**КОНТРОЛЬ IN SITU МЕТОДОМ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС ПРОДУКТОВ
ХЛОРИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ..... 171**

Сальников В. С., Усова С. В., Никитенко В. С., Сивкова Е. С.

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СЛОЖНЫХ
ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ ОБЪЕКТОВ 172**

Кушнир А. А., Чурилина Е. В., Суханов П. Т., Губин А. С.,

Арустамов Я. Р., Сальникова Ю. А., Шаталов Г. В.

**СОРБЦИЯ КАРБАМАТНЫХ, ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ
И ИХ МЕТАБОЛИТОВ ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАМИДОВ 173**

Макарычева А. И., Хасанов В. В., Слижов Ю. Г.

**ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИКРОПРИМЕСЕЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ
И ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ..... 174**

Буланов А. Д., Сорочкина Т. Г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ
ЖИДКОСТЬ-ПАР ДЛЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФТОРИДА ГЕРМАНИЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ..... 175**

Безносюк С. А., Штоббе И. А., Никифорова Я. О.

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КВАНТОВЫХ
ТОЧЕК СЕЛЕНИДА ЦИНКА ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ИОНОВ Zn (II)
В РАСТВОРЕ ХИТОЗАНА..... 176**

Булатова Е. В., Таныкова Н. Г., Петрова Ю. Ю.

**СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ФЕНОЛОВ НА ОСНОВЕ
МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОГО БИОПОЛИМЕРА,
ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА..... 177**

Елсуфьев Е. В., Дидух С. Л., Бородин Е. В., Лосев В. Н.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
И РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ 178**

Щербакова Л. В., Перязева И. В.

**АНТИПИРИН КАК ОРГАНИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ВИСМУТА..... 179**

Маханова М. И., Бунакова К. С., Севастьянова Е. В., Петрова Ю. Ю.

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
НА Mg, Fe(III)-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ 180**

Печищева Н. В., Евдокимова О. В., Эстемирова С. Х.

**СОРБЦИЯ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ
ОКСИДЕ ТИТАНА..... 181**

<i>Пахомова О. А., Мокшина Н. Я.</i> ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА И ВИТАМИНА В₆	182
<i>Евдокимова О. В., Пестов А. В., Печищева Н. В.</i> СОРБЦИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНОВ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ	183
<i>Заболотных С. А., Леснов А. Е.</i> ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА — АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТА — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА	184
<i>Дидух С. Л., Лосев В. Н.</i> СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАМИНАМИ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ	185
<i>Соколова Л. И., Гальченко Д. С., Шапкин Н. П., Разов В. И.</i> КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПРИМОРСКОГО КРАЯ	186
<i>Рохина Е. Ф., Шевченко Г. Г., Рохин А. В.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФЕНОЛОВ ИСХОДНЫХ И ГИДРИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ СМОЛ	187
<i>Станкевич О. Б., Темерев С. В.</i> АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ВОДА — АНТИ(ТИО)ПИРИН — ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА В ХИМИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ЭКОСИСТЕМ	188
<i>Сурсякова В. В., Бурмакина Г. В., Рубайло А. И.</i> НАБОР РАСЧЕТНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ ELPHOSEPARATION ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ НЕЦЕЛЕВОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА	189
<i>Батуева Т. Д., Кондрашова Н. Б., Кузьмичева Н. Д., Акзигитова Г. А.</i> СОРБЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ГИДРАЗИДНЫМИ ГРУППАМИ	190
<i>Темерев С. В., Мартыненко Н. Л., Бессоседняя К. В.</i> АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ САЛИЦИЛАТА ТИОПИРИНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ(II), КАДМИЯ(II), СВИНЦА(II), ЦИНКА(II) В ОБРАЗЦАХ СНЕГА И ВОДЫ	191
<i>Темерев С. В., Петров Б. И., Савакова Ю. П.</i> ГРУППОВОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ИЗ КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЕГКОПЛАВКИМ ЭКСТРАГЕНТОМ	192
<i>Шолохова А. Ю., Елисеев С. Я.</i> ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНИЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНООСНОВНЫМ МАКРОПОРИСТЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ	193

<i>Ластовка А. В., Фадеева В. П., Салахутдинов Н. Ф.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ (2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ола, ОБЛАДАЮЩЕГО ВЫСОКОЙ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ, МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	194
<i>Алиева Р. А., Гусейнова Н. С., Абилова У. М., Чырагов Ф. М.</i> ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНА Cd (II) ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВАНИИ ФРАГМЕНТА ДИТИООКСАМИДА	195
<i>Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н.</i> ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ РЗЭ РАСТВОРАМИ ТБФ	196
<i>Яхшиева З. З., Зияев Д. А., Гафуров А. А.</i> СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА С ПОМОЩЬЮ АЗОРЕАГЕНТА МЕТИЛАНАБАЗИНА-α-азо-β-нафтола	197
<i>Янгибаев А. Э., Сманова З. А., Таджимухамедов Х. С.</i> МЕТОД ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕДИ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ	198
<i>Кагиров А. Г., Романенко С. В., Невский Е. С.</i> АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ МУТНОСТИ ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	199
<i>Раденков Т. А., Романенко С. В., Мерзляков О. Э., Колпаков В. А., Кабанов В. А., Карташова А. Д., Кагиров А. Г.</i> ДАТЧИК КОНТРОЛЯ PH ПОЧВ ДЛЯ МОБИЛЬНОГО КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА ТРУБОПРОВОДОВ	200

Научное и аналитическое оборудование для лабораторий



Элементный анализ

- Атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно связанной плазмой
- Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой
- Атомно-абсорбционные спектрометры
- Оборудование для пробоподготовки



Термический анализ и реология

- Дифференциальные сканирующие калориметры
- Термогравиметрические анализаторы
- Термомеханические и динамические анализаторы
- Микрокалориметры
- Анализаторы теплофизических параметров
- Реометры

Молекулярный анализ



- ИК-Фурье спектрометры и ИК микроскопы
- КР спектрометры и микроскопы
- Фурье-БИК анализаторы
- УФ./ Вид спектрофотометры
- Настольные ЯМР спектрометры
- БИК анализаторы



Исследование поверхности и наноструктур

- Рентгеновские фотоэлектронные спектрометры
- Атомно-силовые микроскопы
- Оптические и стилусные профилометры
- Нано-ИК и нанотермоанализаторы

• Поставка оборудования • Методическая поддержка • Сервисное обслуживание

Россия: г. Москва (495) 232-4225
г. Екатеринбург (343) 217-9739
г. Новосибирск (383) 335-9635
г. Красноярск (391) 258-0923
г. Хабаровск (4212) 50-1885

Украина: г. Киев (044) 230-2373

г. Донецк (050) 347-8910

г. Минск (29) 650-5657

Беларусь: г. Минск (29) 650-5657

Центральная Азия: г. Астана (7172) 53-9235, 53-9296

г. Алматы (727) 255-8626, 255-8649

Азербайджан: г. Баку (994 12) 489-5079

info@intertech-corp.ru

www.intertech-corp.ru

arium® mini plus UV

Я люблю свою систему лабораторной водоподготовки, поскольку благодаря ей у меня остается больше времени на исследования.



Единственная компактная система с технологией хранения воды в мешке.

Система ультрачистой воды arium® mini

Воспользуйтесь преимуществом самой передовой, компактной системы, обеспечивающей потребность в ультрачистой воде до 10 л в день. Избавьтесь от отнимающих время циклов дезинфекции бака с использованием опасных реагентов. Наполните систему предварительно очищенной водой или подключите ее к водопроводу для получения воды типа 1.



Применение	mini plus	mini plus UV	mini	mini UV
Подготовка буферов и носителей	•	•	•	•
Подготовка реагентов	•	•	•	•
ИХ (ионная хроматография)		•		•
ГХ/МС (газовая хромато – массспектрометрия)		•		•
ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография)		•		•

Поделитесь своей страстью к науке #passionforscience



Компания ЭЛЕМЕНТ:

- оснащение лабораторий высококачественным аналитическим оборудованием
- пуско-наладочные работы и сервисное обслуживание квалифицированными специалистами
- проведение обучающих тренингов, мастер-классов, курсов повышения квалификации с выдачей сертификата государственного образца

Спектральное оборудование:
УФ/вид. спектрофотометры,
АА-спектрофотометры,
ИСП-спектрометры



UV-1280
UV-1800
UV-2600
UV-2700
AA-7000
ICPE-9800

Аппараты
для рентгеновской
спектроскопии



EDX-7000
EDX-8000



XRF-1800

Анализ больших масс/
Идентификация белков/
Масс-типирование и
идентификация
микроорганизмов/Картирование
тканей

Масс-спектрометры **MALDI-TOF**



AXIMA ASSURANCE
AXIMA CONFIDENCE
AXIMA PERFORMANCE
MALDI-7090

Визуализирующий
масс-микроскоп
IMScope TRIO



Жидкостные и газовые
хроматографы



GC - 2014
GC - 2010 Plus
LC-20 Prominence
LC-30 Nexera
LC-2030/2040

Газовые и жидкостные
хроматомасс-спектрометры



GCMS - QP2020
GCMS - TQ8040

LCMS-8040
LCMS-8050
LCMS-8060
LCMS IT-TOF

СОПУТСТВУЮЩЕЕ ОБОРУДОВАНИЕ И АКСЕССУАРЫ

колонки для
газовой и жидкостной
хроматографии



оптоволоконные
зонды, кюветы и
стандарты для
спектрометрии



приставки и
аксессуары для
ИК-спектрометрии,
лабораторные
прессы



генераторы
газов и
компрессоры
воздуха



системы
ультратонкой
очистки воды

117105, Москва, Варшавское шоссе,
д.1, стр.6, БЦ "W Plaza 2"
тел/факс: (495) 514-00-48
e-mail: msc@element.utk.ru

620075, Екатеринбург,
ул. Бажова 68,
тел/факс: (343) 278-34-64 (65)
e-mail: element@usp.ru

630007, Новосибирск,
ул. Октябрьская 42, оф. 308
тел/факс: (383) 202-07-26
e-mail: nsk@element-msc.ru

АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Алтайский государственный университет — ведущий центр классического университетского образования, науки и культуры на Алтае, ориентированный на развитие экономики и социальной сферы Алтайского края и сопредельных территорий, а также обеспечивающий трансграничное сотрудничество со странами Центральной Азии в образовательной, научно-технической и гуманитарной областях.

К приоритетам развития университета относятся такие направления, как биотехнология и биомедицина, рациональное природопользование и геоэкологический мониторинг, развитие нанотехнологий и индустрии функциональных и биомиметических материалов, информационно-телекоммуникационные системы. Данные приоритеты в образовательной и научно-инновационной сферах определены Программой стратегического развития АлтГУ, получившей, по итогам конкурсного отбора, поддержку Министерства образования и науки РФ.



Университет ведет подготовку по всем уровням образования в рамках 28-ти укрупненных групп направлений (специальностей) высшего и среднего профессионального образования, по 48 программам послевузовского профессионального образования. Ежегодный выпуск специалистов с высшим образованием по всем формам обучения составляет свыше 3,5 тыс. человек, при общем количестве обучающихся в университете свыше 14 тыс. человек. На базе университета действует 14 специализированных центров переподготовки и повышения квалификации. АлтГУ — единственный вуз Алтайского края, входящий в число головных вузов Университета Шанхайской организации сотрудничества и реализующий международные сетевые образовательные программы УШОС.

Алтайский государственный университет имеет статус федеральной инновационной площадки в области образования, а также является членом Азиатско-Тихоокеанской сети агентств по гарантиям качества образования (APQN), что является безусловным международным признанием деятельности университета в области качества образования.



Ученые университета ведут исследования в рамках более чем 40 основных направлений научных исследований естественнонаучного, технического и гуманитарного профилей. Научно-инновационная инфраструктура университета представлена четырьмя научно-исследовательскими институтами, более чем 30 научными лабораториями и центрами, поясом малых инновационных компаний, тремя центрами коллективного пользования научным оборудованием, инжиниринговым центром «Промбиотех», конструкторско-технологическими бюро, бизнес-инкубатором инновационного типа и др. Научно-исследовательская деятельность университета тесно интегрирована с академической наукой в рамках реализации соглашения о сотрудничестве с СО РАН (на базе университета работают 16 совместных с СО РАН исследовательских лабораторий).

Соответствие международным образовательным стандартам и мировой уровень научно-технических разработок обеспечиваются за счет развития совместных международных проектов с зарубежными вузами-партнерами в образовательной и научно-инновационной сферах. Университет реализует 191 соглашение со 104 зарубежными вузами-партнерами. В 2013 г. по инициативе АлтГУ создана Ассоциация азиатских университетов, которая на настоящий момент является площадкой образовательного и научного сотрудничества более чем для 40 вузов, представляющих 10 государств Азии.

Сегодня Алтайский государственный университет — это современный, динамично развивающийся университет исследовательского типа, занимающий высокие позиции среди российских университетов в национальных и мировых рейтингах: 28 место в рейтинге лучших вузов стран БРИКС QS: BRICS 2016 британской компании Quacquarelli Symonds, 32 место в рейтинге лучших вузов стран развивающейся Европы и Центральной Азии QS: EESA 2016.

Научное издание

АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Сборник материалов

Редакторы: Л. И. Базина, Е. М. Федяева, С. И. Тесленко
Подготовка оригинал-макета: О. В. Майер

Издательская лицензия ЛР 020261 от 14.01.1997.
Подписано в печать 08.09.2016.
Формат 60x84/8. Бумага офсетная.
Усл.-печ. л. 26,0. Тираж 200 экз. Заказ 217.

Типография Алтайского государственного университета
656049 Барнаул, ул. Димитрова, 66