



V Конференция АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Новосибирск, 1996

Научный совет по аналитической химии РАН и его Сибирское отделение
Государственный научный центр Российской Федерации "Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирское областное правление Российского химического общества
им. Д.И. Менделеева

**V КОНФЕРЕНЦИЯ
"АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА"**

12-15 ноября 1996 г.
НОВОСИБИРСК

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Новосибирск 1996

УДК 543.

© Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1996

Оргкомитет V конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" сердечно благодарит организации, оказавшие финансовую поддержку конференции:

Научный Совет по программе "Сибирь" (Новосибирск)

ARL/Fisons Instruments (Австрия)

АО "ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА" (Новосибирск)

ООО "РЕАКТИВ" (Барнаул)

ФГП "Новосибирский аффинажный завод"

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ, РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ИНТЕРВАЛАХ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДАХ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Л.Л.Петров

Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН,г.Иркутск

На основе обработки большого архива аналитических данных, а также и специально поставленных экспериментов, рассматриваются закономерности распределения аналитических сигналов и результатов в аналитических интервалах для ряда количественных методов анализа. Основной объем фактических данных получен при анализе минеральных веществ и относится, главным образом, к разнообразным спектральным методам - атомно-эмиссионному(АЭ), атомно-абсорбционному(АА) и рентгенофлуоресцентному(РФ) методам анализа.

Результаты исследования позволяют, в частности, понять причины дискуссии по поводу вида функции распределения результатов АЭ анализа, имевшей место в аналитической литературе в 60 - 70 годах.

Наряду с анализом результатов и погрешностей анализа спектральных методов исследовались данные аналитического архива, полученные спектрофотометрией и классическими химическими методами, а именно гравиметрическим и титриметрическим.

Полученные закономерности увязываются с накопленными в литературе данными о видах(функциях) распределения результатов анализов и погрешностей определения в аналитических интервалах при элементных видах анализа.

Глубоко прав был Н.П.Комарь(1975), когда писал "...придется...устанавливать законы распределения, которым подчиняются погрешности в результатах отдельных химических измерений и различных связанных с ними статистиках"

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ:
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Фадеева В.П.

Институт органической химии СО РАН, Новосибирск

В докладе представлен обзор современного состояния элементного анализа органических соединений и тенденции его развития. Элементный анализ органических соединений - область аналитической химии, связанная с получением информации об элементном составе как новых органических материалов, так и с целью идентификации известных. Объектами анализа могут быть синтетические органические вещества различных классов, в том числе многоэлементные, технические материалы (полимеры, нефтепродукты и др.), природные (биологические, растительные, геологические и др.), а также органические продукты, загрязняющие окружающую среду.

Современные методы дают возможность определять 10 неметаллических элементов органических объектов - С, Н, N, O, Cl, Br, I, F, S, P и многие десятки металлов.

В докладе основное внимание уделено элементному анализу неметаллов.

Кратко обсуждаются модернизированные классические методы элементного анализа, так как они ещё достаточно широко применяются на практике. Основным достижением элементного анализа в последние десятилетия стало создание автоматических методов (автоматических анализаторов), оснащенных вычислительной техникой, прежде всего для определения С, Н, N, O, S. Благодаря этому удалось значительно ускорить выполнение анализа, уменьшить массу анализируемой пробы, при этом сохранить точность и воспроизводимость результатов. Приведены данные о выпускаемых в мире коммерческих автоматических анализаторах для элементного анализа.

На современном этапе развития элементного анализа проявляется интерес к способам разложения пробы и детектированию образующихся продуктов. Обсуждаются различные способы подготовки пробы для элементного анализа: высокотемпературная окислительная и восстановительная деструкция в потоке или атмосфере газа, с твердыми оксидами, сплавление с оксидами, озоление с кислотами, применение микроволновой плазмы и др.

Сочетание такого разложения с различными методами хроматографии (ГХ, ВЭЖХ, ИХ), спектроскопии (МС, ИК, ААС, АЭМС), электрохимии (ИВ, ИСЭ и др.) инициирует развитие методов (и приборов) для одновременного определения элементов в индивидуальных веществах и многокомпонентных смесях.

Несмотря на достоинства этих методов многие из них еще не используются для рутинных анализов, что связано, очевидно, с недостаточной их разработанностью и дорогостоящей аппаратурой.

В докладе дается информация о работах по элементному анализу органических соединений в Сибирском регионе.

МАКРОСЕТЧАТЫЕ ИОНИТЫ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.В. Качин, О.П. Калякина, О.Н. Кононова
Красноярский государственный университет, г. Красноярск

А.Г. Холмогоров, В.В. Патрушев, Е.В. Михлина
Институт химии и химико-металлургических процессов СО РАН,
г. Красноярск

В последние годы успешно развиваются методы твердофазной спектроскопии (ТС), сочетающие сорбционное концентрирование и определение на поверхности. В качестве аналитического сигнала используют параметры спектров поглощения, диффузного отражения или люминесценции [1,2].

Достоинства методов ТС прежде всего связаны с повышением чувствительности и селективности действия реагентов в фазе сорбента. Благодаря этим и ряду других преимуществ перед аналитическими измерениями в растворах, методы ТС оказались весьма эффективными в анализе природных и сточных вод, воздуха, промышленной продукции. Вместе с тем актуальным остается поиск новых эффективных аналитических систем: сорбентов, реагентов, комплексов.

В работе приведены результаты исследований химико-аналитических свойств сорбентов макросетчатой структуры.

В табл. 1 представлены сорбционные свойства катионита КБ-2М макросетчатой структуры, синтезированного на основе длинноцепочных сшивающих агентов (ДЦСА) дивинильных соединений (ДЭЭГ, ДВЭДЭГ, ДВЭТЭГ, ТВЭ).

Изменяя процентное содержание ДЦСА, удается получать необходимую физико-химическую структуру катионитов (в том числе и пористой модификации), обеспечивающую высокую осмотическую стабильность и механическую прочность сорбентов, а также их большую обменную емкость по отношению к ряду ионов цветных металлов и их комплексным соединениям в солевых системах при рН 1 - 10.

Наличие в молекуле ДЦСА электроотрицательных атомов кислорода увеличивает степень депротонирования карбоксильных групп катионитов КБ-2М в области значений рН 3.0 - 4.5 по сравнению с обычным

ПЛ-3

катионитом КБ-2 (сшивка ДВБ). За счет ДЦСА достигается высокая ионная проницаемость катионитов для ионов Me^{2+} (скорость сорбции возрастает примерно в 1,5 раза), что приводит к полному поглощению этих катионов из высокоминерализованных сточных вод и растворов электролитов. При этом катионит КБ-2М позволяет проводить количественное определение ионов Me^{2+} в сточных водах методом ТС. Его фоновое поглощение ниже по сравнению с катионитами стирольного типа (сшивка ДВБ).

Таблица 1

Физико-химические и сорбционные свойства карбоксильного катионита КБ-2М с различными сшивающими агентами: дивинилбензолом (ДВБ), дивиниловым эфиром этилен - (ДЭЭГ), диэтилен - (ДВЭДЭГ), триэтилен - (ДВЭТЭГ) и пропиленгликоля (ДВЭПГ), тетравиниловым эфиром (ТВЭ)

Сшивающий агент	Удельный объем набухания, cm^3/g		Осмотическая стабильность, %	Статическая обменная емкость, ммоль/г по иону			
	Na^+ -форма	Me^{2+} -форма		Na^+	Cu^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}
ДЭЭГ, 7%	4,6	2,6	95,7	12,6	2,87	1,63	1,78
ДЭЭГ, 10%	4,2	2,3	91,4	12,1	2,61	1,57	1,61
ДВЭДЭГ, 7%	5,8	3,0	99,3	12,8	3,15	1,59	1,78
ДВЭДЭГ, 10%	4,8	2,4	97,5	12,3	3,03	1,54	1,72
ДВЭТЭГ, 7%	6,5	4,3	96,5	11,9	2,97	1,55	1,91
ДВЭТЭГ, 10%	5,1	3,9	93,2	11,7	2,91	1,47	1,88
ДВЭПГ, 7%	4,5	2,3	97,3	12,2	2,94	1,61	1,94
ДВЭПГ, 10%	3,8	2,1	94,8	11,7	2,88	1,55	1,82
ТВЭ, 2%	6,4	2,8	99,5	13,3	3,43	1,73	2,65
ТВЭ, 4%	4,1	2,2	94,8	12,9	3,12	1,61	2,39
ДВБ, 7%	4,8	3,2	52,9	10,9	1,77	1,21	1,06

На основе данных катионитов разработаны сорбционно-фотометрические методики определения ряда ионов цветных металлов.

Получение окрашенных соединений на поверхности осуществляется предварительной сорбцией определяемого соединения ионитом по катион-

нообменному механизму (1) с последующей обработкой полученного концентрата определенным количеством органического реагента.



При этом удастся достичь пределов обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-2}$ мг/л. Диапазоны определяемых содержаний составляют два порядка и более, относительные стандартные отклонения - сотые доли.

В табл. 2 представлены сорбционные свойства аминополимеров на основе макросетчатых и макропористых стироловых сополимеров с ДЦСА в сравнении с анионитами обычной структуры.

Таблица 2

Физико-химические и сорбционные свойства аминополимеров на основе различных типов аминов с разными сшивающими агентами.
Сополимеры: метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА), акрилонитрила (АН), стирола (СТ), этилендиамина (ЭДА), диэтилентриамин (ДЭТА)

Марка ионита	Сополимер	Сшивка, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	Статическая обменная емкость, ммоль/г по иону			
				Cl ⁻	Mo(VI)	W(VI)	Cr(VI)
АН-80П	МА	ДВЭДЭГ, 7	0,45	5,7	11,6	8,6	5,2
АН-108Т	ЭДА	ТВЭ, 3	0,44	6,9	9,4	7,9	5,1
АН-85П	АН	ДВЭДЭГ, 7	0,39	5,8	12,5	9,3	6,1
АН-221*	СТ	ДВБ, 10	0,34	4,7	5,4	3,6	2,7
АН-106	МА	ДВЭДЭГ, 7	0,36	8,9	12,9	10,1	5,4
АН-106	МА	ТВЭ, 4	0,37	8,4	9,7	8,1	4,8
АН-80П	БА	ДВЭДЭГ, 7	0,42	8,2	10,5	9,6	5,0
АН-511*	СТ	ДВБ, 10	0,33	5,4	5,2	4,1	3,1

*) ионит обычной структуры

Как следует из табл. 2, аминополимеры с ДЦСА обладают большей сорбционной способностью по сравнению с анионитами стиролового типа,

особенно в отношении крупных анионов (Mo, W, Cr), а также органических веществ, обычно присутствующих в сточных водах и растворах электролитов металлообрабатывающей промышленности. Обменная емкость аминополимеров пористой структуры с ДЦСА по ионам Mo(VI), W(VI) и Cr(VI) в области pH 0,5 - 5,0 примерно в 2 - 2,5 раза выше таковой для анионитов на основе стирола и ДВБ. Кинетика ионообменного процесса на аминополимерах лимитируется, как правило, гелевой диффузией. Коэффициенты диффузии полианионов Mo (VI) и Cr (VI) имеют порядок $(1,3 - 1,6) \cdot 10^{-8}$ см²/с.

Использование таких сорбентов в ТС исключает необходимость подготовки их по гранульности, что значительно упрощает методику эксперимента. Приводится методика определения молибдена (VI) в воде в варианте спектроскопии диффузного отражения.

На основе аминополимеров макросетчатой структуры синтезированы би- и полифункциональные амфотерные иониты, содержащие в своей структуре аминные, карбоксильные, фосфорнокислые и серосодержащие функциональные группы, позволяющие существенно изменять селективность ионитов, их обменную емкость и кинетические свойства.

Так, полиамфолит АМФ-2Э (на основе аминополимера АН-106; содержит карбоксильные, а также первичные, вторичные и третичные аминогруппы) селективно извлекает ионы никеля из солевых растворов в области pH 3,0 - 8,0, что было использовано нами при разработке методики ТФС для определения содержания Ni²⁺ в сточных водах.

В других случаях повышения селективности ионитов удалось достичь за счет образования поверхностных смешаннолигандных комплексов (2):



Таким образом, использование макросетчатых ионитов в твердофазной спектроскопии значительно расширяет аналитические возможности этих методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. N 5. С.484.
2. Рунов В.К., Качин С.В. Заводск. лаборатория. 1993. Т.59. N 7. С. 1.

МЕТОД ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

М.А.Федотов

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск

Метод ЯМР, являющийся одним из основных в анализе органических веществ, непрерывно расширяет область его применения в неорганической химии. ЯМР наблюдают в веществах, содержащих магнитные изотопы, как правило, нечетные изотопы элементов. Магнитные изотопы есть почти у каждого элемента, поэтому метод ЯМР достаточно универсален. Ниже представлены таблицы магнитных изотопов

Стабильные магнитные изотопы непереходных элементов.

^1H , ^2D , ^3H
 $^6,^7\text{Li}$ ^9Be $^{10,^{11}}\text{B}$ ^{13}C $^{14,^{15}}\text{N}$ ^{17}O ^{19}F ^3He
 ^{23}Na ^{25}Mg ^{27}Al ^{29}Si ^{31}P ^{33}S $^{35,^{37}}\text{Cl}$
 ^{39}K ^{43}Ca $^{69,^{71}}\text{Ga}$ ^{73}Ge ^{75}As ^{77}Se $^{79,^{81}}\text{Br}$ ^{83}Kr
 $^{85,^{87}}\text{Rb}$ ^{89}Sr $^{113,^{115}}\text{In}$ $^{117,^{119}}\text{Sn}$ $^{121,^{123}}\text{Sb}$ ^{125}Te ^{127}I $^{129,^{131}}\text{Xe}$
 ^{133}Cs $^{135,^{137}}\text{Ba}$ $^{203,^{205}}\text{Tl}$ ^{207}Pb ^{209}Bi

Стабильные магнитные изотопы переходных элементов.

^{45}Sc $^{47,^{49}}\text{Tl}$ $^{50,^{51}}\text{V}$ ^{53}Cr ^{55}Mn ^{57}Fe ^{59}Co ^{61}Ni $^{63,^{65}}\text{Cu}$ ^{67}Zn
 ^{89}Y ^{91}Zr ^{93}Nb $^{95,^{97}}\text{Mo}$ $^{99,^{101}}\text{Ru}$ ^{103}Rh ^{105}Pd $^{107,^{109}}\text{Ag}$ ^{113}Cd
 ^{139}La $^{177,^{179}}\text{Hf}$ ^{181}Ta ^{183}W $^{185,^{187}}\text{Os}$ $^{191,^{193}}\text{Ir}$ ^{195}Pt ^{197}Au ^{199}Hg

Лантаниды

^{191}Pr $^{143,^{145}}\text{Nd}$ $^{147,^{149}}\text{Sm}$ $^{151,^{153}}\text{Eu}$ ^{157}Gd ^{159}Tb $^{161,^{163}}\text{Dy}$ ^{165}Ho
 ^{167}Er ^{169}Tm $^{171,^{173}}\text{Yb}$ $^{175,^{176}}\text{Lu}$

ТРИ ПОДХОДА к анализу растворенного вещества:

изучение на ядрах изотопов, входящих в растворенное вещество; определение комплексообразователя по ЯМР ядер лигандов; изучение находящихся в растворе форм по ЯМР ядер в составе молекул растворителя, примесных ионов.

В первом случае могут быть использованы растворы без особой подготовки. Точность определения элемента 5–30%, в зависимости от качества спектра и учета побочных факторов. В спектре присутствует информация о формах существования данного элемента в растворе и степени его окисления. Если в растворе присутствуют ненаблюдаемые по ЯМР из-за большой ширины линий или парамагнетизма иона формы, в некоторых случаях подготовкой образца можно привести вещество к форме, наблюдаемой методом ЯМР.

Во втором случае выбором подходящих лигандов можно в одном спектре наблюдать разные ионы металлов со сходными свойствами, в том числе и парамагнитные. В этом случае точность определения элемента 2–20%, в зависимости от качества спектра. Метод развит в [3] и цитируемых там работах. Примером может служить спектр протонного резонанса водного раствора редкоземельных элементов с нитрил триуксусной кислотой (NTA), где на одном спектре различаются линии комплексов с NTA и может быть определено раздельно содержание ионов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu [3].

В третьем случае для определения концентрации парамагнитных ионов развит магниторелаксационный метод [4]. В этом методе по временным характеристикам сигнала ЯМР растворителя (воды) определяется концентрация парамагнитных ионов в растворе. Калибровка для парамагнитных ионов индивидуальна, поэтому он пригоден для растворов индивидуальных ионов. Метод отличается от первых двух высокой концентрационной чувствительностью в отношении парамагнитных ионов, сравнимая с чувствительностью фотометрического метода. Точность определения 3–20%, в зависимости от концентрации и состава раствора. Метод особенно пригоден для экспресс-анализа растворов в производстве, т.к. не требует подготовки раствора и проводится в течение минут.

Преимущества метода ЯМР в жидкой фазе

ВЫСОКАЯ СПЕЦИФИЧНОСТЬ: одновременно наблюдают только один изотоп данного элемента.

ОТСУТСТВИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОБРАЗЕЦ.

НЕЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ДРУГИМ КОМПОНЕНТАМ РАСТВОРА.

НЕЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ЦВЕТУ, МУТНОСТИ, ГЕТЕРОГЕННЫМ ВКЛЮЧЕНИЯМ.

РАЗЛИЧЕНИЕ АТОМОВ в разном химическом окружении.

ЭКСПРЕССНОСТЬ МЕТОДА.

ПРОСТОТА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦА.

РАБОТА С КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ РАСТВОРАМИ.

Недостатки метода.

МАЛАЯ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ.

ТРУДНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ РЯДА ЯДЕР.

НЕВОЗМОЖНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ ЯДЕР ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ.

НЕВЫСОКАЯ ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Структура и ЯМР. Сигнал ЯМР наблюдают на определенной частоте, строго соответствующей внешнему магнитному полю, в которое помещен исследуемый раствор. Магнитное поле на ядрах наблюдаемого изотопа слегка отличается от внешнего из-за экранирования ядра электронными оболочками. При этом экранирование замкнутыми электронными оболочками постоянно для всех соединений данного элемента, и различие в экранировании (так называемый химический сдвиг), регистрируемое в спектрах, вызвано только электронами, образующими химическую связь. Поэтому химический сдвиг характеризует химическое окружение данного атома, а спектр представляет набор окружений атомов с данным изотопом в исследуемом образце. Поэтому одновременно определяются и формы в растворе, и их концентрации.

Избирательность метода позволяет различать не только атомы в разном окружении, но и разные конформации молекулы, и молекулы с разным изотопным составом. Возможности метода ЯМР разных ядер, особенности эксперимента изложены в [1,2] и цитированной там литературе.

Поскольку методом ЯМР измеряется концентрация определенного изотопа, метод может быть использован для определения изотопного состава соединения или вещества, причем определенно-го атома в молекуле (соотношения $^1\text{H}/^2\text{D}$, $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ и др.). Метод ЯМР может дополнять другие методы определения изотопного состава и имеет преимущество в тех случаях, когда из-за свойств образца применение обычных изотопных методов затруднено. Определение изотопного состава методом ЯМР по разным атомам молекулы позволяет решать неразрешимые ранее задачи; например, так можно определить сырье, из которого изготовлен очищенный этанол: сахар, крахмал или целлюлоза.

Возможность измерений *in situ*, в процессе химической реакции, позволяет охарактеризовывать промежуточные комплексы или соединения и определять их концентрации. В случае лабильных в шкале времени ЯМР форм наблюдают линию, промежуточную между линиями форм, находящихся в химическом обмене. Варьированием концентрационных или температурных условий удается определить концентрации обменивающихся форм и энергетические параметры обмена.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ. Новосибирск:Наука. 1986.
2. Габуда С.П., Плетнев Р.Н., Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии. М.:Наука. 1988.
3. Федоров Л.А., Ермаков А.Н. Спектроскопия ЯМР в неорганическом анализе. М.:Наука. 1989.
4. Попель А.А. Применение ядерной магнитной релаксации в анализе неорганических соединений. Казань:Изд-во Казанск. ун-та. 1975.

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ, ДЕСЯТЬ ЛЕТ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова

*Институт катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск*

Проблема определения фазового состава твердых веществ важна не только для химии, но также для физики, минералогии, медицины, экологии, материаловедения и других наук. Традиционные методы фазового анализа (ФА) работают только при наличии образцов сравнения индивидуальных фаз. Но в реальных объектах часто присутствуют фазы неизвестного состава, образцы сравнения которых приготовить невозможно. Привлекательной представлялась идея безэталонного метода ФА. Ее удалось осуществить на основе новых принципов стехиографии.

Стехиография.

Существо стехиографии заключается в соединении процессов разделения смесей с непосредственным определением стехиометрии элементного состава индивидуальных соединений, в том числе их твердых фаз. Анализ следует проводить с использованием стехиограмм - функций изменения во времени мольных отношений скоростей массопереноса элементов из состава анализируемого вещества. Критерием разделения смесей является временной профиль стехиограмм. Процесс следует вести таким образом, чтобы стехиограммы состояли из линейных участков с постоянными значениями мольных отношений скоростей массопереноса каждых двух элементов, которые при этом всегда равны стехиометрическим коэффициентам, связывающим эти элементы в формуле соответствующей фазы. В итоге стехиографических расчетов можно получить данные о качественном и количественном фазовом составе анализируемого вещества. На этих принципах и был основан новый химический метод ФА - метод дифференцирующего растворения (ДР), первая публикация о котором появилась в 1986 году [1]. В течение последующих 10-ти лет интенсивные исследования в области ДР проводились по 4-м основным направлениям: (1) теория, (2) методология, (3) инструментальное оформление, (4) объекты анализа.

Теория ДР.

Метод ДР основан на закономерностях динамического режима, заключающегося в искусственном увеличении концентрации и/или температуры растворителя непосредственно в процессе растворения твердого вещества. Для смеси двух фаз F_1 и F_2 в рамках классической модели сокращающейся сферы выведено уравнение, описывающее степень сорастворения этих фаз (A_{21}) в условиях динамического режима:

$$A_{21} = 1 - \left(1 - \frac{r_1}{r_2} * \frac{k_2^0}{k_1^0} * \text{Exp} \left\{ \frac{E_1 - E_2}{R \cdot T(\tau_1)} \right\} * [C(\tau_1)]^{n_2 - n_1} \right)^3$$

Для i -той фазы ($i=1,2$): r_i - исходный радиус частицы; k_i^0 - предэкспонента; E_i - энергия активации; T - температура процесса; C - концентрация растворителя; n_i - порядок реакции; $T(\tau)$ и $C(\tau)$ - закономерности изменения температуры и концентрации растворителя; τ_1 - время полного растворения F_1 . Расчеты и эксперимент показывают, что при изменении вида функций $T(\tau)$ и $C(\tau)$, можно добиться эффективного разделения фаз.

Интерпретация результатов дифференцирующего растворения при полном разделении фаз является однозначной. Вместе с тем, установлены основные факторы, приводящие к неполному разделению фаз при ДР-анализе: близость химических потенциалов растворения фаз, эффекты одновременного контакта всех фаз с растворителем, чрезмерно широкий характер функций распределения частиц отдельных фаз по показателям их реальной структуры.

Стехиограф.

Для ФА методом ДР был разработан прибор принципиально нового типа - СТЕХИОГРАФ. Создание стехиографа - важнейший этап в развитии стехиографии. Химический метод ДР превратился в универсальный безэталонный инструментальный метод фазового анализа. Существенно ускорился процесс разработки методик и проведения фазового анализа твердых веществ самого разнообразного элементного и фазового состава.

Объекты анализа методом ДР.

В настоящее время метод ДР использовали для фазового анализа многочисленных образцов гетерогенных катализаторов, высокотемпера-

турных сверхпроводников, сегнетоэлектриков, люминофоров, магнитных материалов, неорганических пигментов и других веществ различного происхождения и назначения. Начаты исследования по фазовому анализу весьма сложных многоэлементных многофазовых объектов - природных минералов и атмосферных аэрозолей. Практика подтвердила безэталонную природу метода ДР, возможность качественного и количественного анализа как кристаллических, так и аморфных веществ. Экспрессные качества ДР часто позволяют расшифровывать фазовый состав неизвестного вещества уже в первом эксперименте.

Физико-химические аспекты ДР.

Химический состав и реальная структура твердых веществ определяют параметры динамического режима их растворения. Поэтому анализ кинетических зависимостей ДР позволяет получать данные о химической и структурной неоднородности моно- и гетерофазных образцов, данные о пространственном распределении фаз в массе многофазового образца.

ДР и другие методы фазового анализа.

Согласованию результатов фазового анализа единичных образцов методом ДР и другими методами, в первую очередь РФА, уделяли первостепенное внимание. При проведении многочисленных исследований такого рода не было примеров разночтения результатов ДР и РФА. Но довольно часто данные ДР оказываются единственными в своем роде. Например, при определении аморфных модификаций фаз, при определении стехиометрии соединений переменного состава или при фазовом микроанализе. Такие результаты невозможно подтвердить или опровергнуть в полной мере при сравнении с данными других методов.

Перспективы развития метода ДР.

Долгосрочные цели исследований заключаются в достижении для метода ДР уровня, подобного современной хроматографии, хромато-масс-спектрологии или вольтамперометрии, что, естественно, возможно только при масштабном распространении этого метода. Планы исследований предусматривают дальнейшее развитие теории ДР, математическое моделирование процессов ДР с целью их оптимизации, разработку принципов и правил стехиографических расчетов при анализе

ПЛ-5

многоэлементных многофазовых систем, решение вопросов метрологии ДР-анализа. Будут усовершенствованы отдельные блоки и стехиограф в целом, развито программное обеспечение его работы. Следует систематически расширять круг объектов анализа методом ДР, изучить возможности ДР в наиболее трудных областях ФА: при определении фаз переменного состава, твердых растворов, полиморфных и аморфных модификаций твердых фаз, при установлении природы химической неоднородности веществ, в том числе квалифицируемых по данным рентгенофазового анализа как "монофазные".

К настоящему времени опубликовано около 50-ти работ, посвященных ДР [2], но этот метод все еще остается малоизвестным. Такое положение можно объяснить общим падением интереса к традиционным химическим методам ФА и прежде всего к методу избирательного растворения, по причине неспособности подобных методов быстро и правильно решать задачи фазового анализа непрерывно возникающих все новых и новых твердых веществ. Хотелось бы выразить надежду и уверенность, что в конечном итоге уникальные качества ДР - универсального безэталоного инструментального химического метода - привлекут заинтересованное внимание как химиков-аналитиков, так и специалистов из других областей науки и практики, нуждающихся в получении сведений о фазовом составе самых разнообразных твердых веществ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-33087).

Литература.

1. В.В.Малахов. Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. №5. С. 1152 - 1156.
2. В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова.
Заводская лаборатория. 1996. Т. 62. №2. С. 1-9.

МЕТОДОЛОГИЯ И ТЕХНИКА ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ

В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова

*Институт катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск*

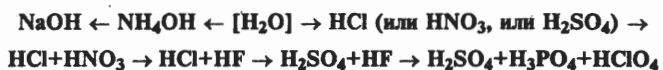
В настоящее время при фазовом анализе используют много различных физических, химических, физико-химических методов. Но сложный элементный и фазовый состав, особенности реальной структуры твердых веществ часто создают трудности при их анализе любыми методами. На практике преобладает комплексный подход, заключающийся в использовании взаимодополняющих методов на различных этапах и стадиях фазового анализа. Но такой подход вряд ли оптимален, поскольку процесс анализа неизбежно усложняется и замедляется. Безэталонный метод дифференцирующего растворения - метод ДР - предоставляет новые возможности для определения фазового состава многоэлементных многофазовых веществ. Хотя этот метод еще находится на начальной стадии своего развития, практика показывает, что с его помощью удается относительно быстро и эффективно решать многие задачи фазового анализа, в том числе и прежде неразрешимые. Теория, возможности и ограничения ДР описаны неоднократно [1]. В меньшей степени обсуждались методология, техника эксперимента и приборное оснащение этого метода.

Дифференцирующие растворители и динамический режим растворения.

Качественный состав растворителей для ДР определяется как химическими свойствами анализируемого вещества в целом, так и свойствами отдельных элементов из его состава, а также свойствами продуктов их взаимодействия с теми или иными растворителями. В то же время, концентрация компонентов и температура растворителя в сильной степени зависят от реальной структуры твердых фаз - дисперсности, типа и степени дефектности их кристаллической структуры. Чем ближе структура твердых фаз приближается к монокристаллической, тем требуются более жесткие условия их растворения, т.е. повышенные концентрации и температура растворителя. Начальные "мягкие" и конечные "жесткие"

ПЛ-6

значения этих параметров динамического режима растворения, как и закономерность их изменения во времени находят экспериментально, согласуясь, с одной стороны, с химическими свойствами и реальной структурой анализируемого вещества, а с другой - с метрологическими характеристиками соответствующего метода определения элементного состава образующегося раствора. В целом, при подборе условий ДР руководствуются теми же правилами, что и при выборе условий полного растворения пробы для ее элементного анализа. Такие условия обычно и являются искомыми жесткими. Но начинают процесс с относительно низких значений концентрации и температуры, проводя растворение, как правило, в режиме стехиографического титрования. Типичный набор растворителей, начиная с H_2O составляет следующий ряд:



Температура растворителя может изменяться в пределах 0 - 300 °С.

Основные правила разработки методик ДР состоят в следующем:

(1) процесс растворения не должен сопровождаться образованием осадков или газообразных продуктов, по крайней мере для элементов, фазовую принадлежность которых требуется определить;

(2) условия динамического режима, т.е. пределы изменения концентрации и температуры растворителя, не должны отражаться на метрологических характеристиках методов определения элементного состава образующегося раствора, либо корректно учитываться;

(3) изменение температуры и концентрации компонентов растворителя в пределах их заданных начальных и конечных значений целесообразно проводить двумя способами: (а) в режиме программирования по определенному закону, например, линейному, или же (б) методом стехиографического титрования. Способ (а) предпочтительно следует использовать при анализе веществ с заранее известным качественным фазовым составом, а (б) - с неизвестным.

При стехиографическом титровании (СТ) согласуют скорости изменения состава, концентрации и температуры растворителя со скоростями растворения элементов непосредственно в ходе растворения анализируемого

вещества. Если процесс растворения замедляется или прекращается, то повышают частоту и степень увеличения температуры растворителя и концентрации его компонентов. И, наоборот, когда процесс растворения по крайней мере одного элемента проходит со значимой скоростью, изменение температуры и состава растворителя уменьшают или полностью прекращают. Т.е. следят не за изменением, например, окраски индикатора, а за изменением скорости растворения элементов, в реальном времени воспроизводя на дисплее соответствующие кинетические кривые. СТ позволяет оптимизировать процесс последовательного растворения фаз, состав, содержание и скорости растворения которых заранее неизвестны. При СТ нет необходимости учитывать расход титранта (дифференцирующего растворителя) и знать соотношения, в которых реагируют растворитель и твердые фазы, поскольку вместо этого количественно определяют продукты их взаимодействия - переходящие в раствор элементы.

Техника и приборы.

Фазовый анализ методом ДР можно проводить в стационарном и проточном режиме растворения. Соответствующий реактор стационарного типа представляет собою емкость, заполненную растворителем в большом избытке по отношению к массе растворяемой навески анализируемого вещества. Для элементного анализа с определенной периодичностью отбирают пробы образующегося раствора. Стационарный способ позволяет получать кинетические кривые растворения элементов в интегральной форме. В проточном реакторе твердое вещество непрерывно реагирует с "чистым" растворителем, поскольку продукты растворения непрерывно выносятся из реактора. В этом случае кинетические кривые регистрируют в дифференциальной форме.

Проточный режим обладает рядом важных преимуществ перед стационарным: повышается чувствительность метода, минимизируется расход растворителей, становится более гибким управление процессом дифференцирующего растворения. Однако, стационарный режим позволяет использовать значительно большие навески твердых веществ, что является преимуществом при использовании ДР для концентрирования или препаративного выделения фаз из их смесей.

П.1-6

В настоящее время анализ проводят в основном с помощью СТЕХИОГРАФА - специального прибора для ДР, работающего в проточном режиме. Принципиальная схема СТЕХИОГРАФА включает емкости для компонентов растворителя, систему перистальтических насосов, с различной скоростью подающих по капиллярам компоненты растворителя в смеситель. Электронное устройство регулирует скорость потоков по заданной программе таким образом, что из смесителя объединенный поток подается в проточный реактор с постоянной объемной скоростью и непрерывно возрастающей концентрацией компонентов растворителя. В реакторе в изотермическом или программируемом температурном режиме проходит растворение анализируемого вещества, а образующийся раствор направляется непосредственно в детектор-анализатор - АЭС ИСП.

Стехиографические расчеты.

Стехиографические расчеты проводят с целью нахождения (а) химических формул индивидуальных фаз (качественный фазовый анализ) и (б) - содержания этих фаз в анализируемом веществе (количественный фазовый анализ). Исходными данными для расчетов служат кинетические кривые растворения элементов. При использовании стационарного режима расчеты проводят по параметрическим зависимостям, отражающим относительный переход в раствор во времени каждого двух элементов. В случае проточного режима для расчетов используют стехиограммы.

Метрологические показатели методик ДР в основном зависят от используемого детектора-анализатора элементного состава образующегося раствора. Для АЭС ИСП погрешность определения элементов, как правило, не превышает 5 % отн., а значения погрешности определения стехиометрических коэффициентов в формулах фаз и количественного содержания фаз не превышают 10 % отн.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-33087).

Литература.

1. В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова. Заводская лаборатория. 1996. Т. 62. №2. С. 1-9.

Компьютерные системы на основе банков данных по молекулярной спектроскопии для решения задач аналитической химии.

Лебедев К.С., Строков И.И., Киришанский С.П., Шарапова О.Н., Фролова Л.В.

Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск

В докладе рассматриваются созданные в последнее время в НИОХ СО РАН три компьютерные системы, предназначенные для решения структурно-аналитических задач по спектральным данным.

1. Информационно-аналитическая система по масс-спектрометрии с базой данных, содержащей более 50000 спектров органических соединений из отечественных и зарубежных источников. Система оказывает исследователю помощь при идентификации ранее описанных соединений; определении молекулярной массы, молекулярной формулы и крупных структурных фрагментов неизвестного соединения; построении на основе выявленной информации структурных изомеров и выборе наиболее вероятных гипотез о строении изучаемого соединения.

2. Информационно-поисковая система по ИК-спектроскопии. Эта система имеет структурированную по свойствам химических веществ базу данных, сформированную на основе известной зарубежной коллекции ИК-спектров SADTLER. База данных постоянно пополняется и к концу 1996 года будет содержать более 70000 спектров. Особенно эффективно использование системы для идентификации веществ по ИК-спектрам и получения справочной информации о наличии в базе данных соединений, удовлетворяющих заданному набору спектральных и/или физико-химических признаков.

3. Комплексная система решения структурных задач на основе банков данных по различным видам спектров. Отличительной особенностью этой системы является возможность автоматического определения строения изучаемого соединения по предъявленному набору спектров. Информационную основу системы в настоящее время составляют базы данных по масс-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрам, а также сформированные машинным путем таблицы спектро-структурных корреляций ^{13}C ЯМР.

Системы реализованы на IBM PC и доступны широкому кругу пользователей.

**СПЕКТРЫ ФРАГМЕНТНЫХ СОСТАВОВ СТРУКТУР КАК
ИНСТРУМЕНТ УСТАНОВЛЕНИЯ И ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СТРОЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

В.Н.Пиоттух-Пелецкий

Новосибирский институт органической химии СО РАН

В практике решения одной из массовых задач качественного анализа - установления строения соединений по спектральным данным компьютерными средствами особое внимание уделяется способам представления и обработки структурной информации. Общепринятое представление структур в виде молекулярных графов достаточно универсально, но малоприемлемо для решения задач сопоставления структур с точки зрения оценки их подобия. Кроме того, спектральное проявление часто бывает характеристичным не для всего молекулярного графа, но лишь для отдельных фрагментов структуры. С другой стороны, универсальность зачастую не может обеспечить простоту и адекватность алгоритмической реализации необходимых процедур манипулирования структурной информацией.

В докладе рассматривается новый способ представления химических графов в виде "спектров фрагментных составов" и на примере ИК спектров обсуждаются возможности его применения при решении типичных задач качественного анализа с использованием соответствующих баз данных. Под термином "спектры фрагментных составов" подразумевается исчерпывающее перечисление всех неизоморфных связанных структурных фрагментов графа химической структуры (от двухвершинных до некоторого заданного размера). Спектры фрагментных составов, построенные для соединений определенных классов или для всей базы данных, могут быть использованы для решения различных задач типа "структура-свойство". Например, на основе спектрального подобия исследуемого спектра и спектров из базы данных можно анализировать соответствующие структуры (спектры их фрагментных составов) с точки зрения нахождения набора гипотетических фрагментов, присутствующих в исследуемом соединении [1]. Разработаны алгоритмы построения спектров фрагментных составов и программный

комплекс для разбиения структур на фрагменты, регистрации фрагментов и формирования прямых и инвертированных списков фрагментов, соответствующих структурам соединений [2].

Одним из приложений разработанного подхода к представлению структурной химической информации стало исследование взаимосвязи спектрального подобия (на примере ИК спектров) со строением отбираемых в результате спектрального поиска соединений. Для каждой структуры из базы данных, содержащей более 11000 ИК спектров и структур, построены полные списки содержащихся в них фрагментов размером от 2 до 7 вершин (вершины - атомы углерода и гетероатомы). Всего для структур базы данных выявлено более 57000 разнообразных фрагментов размером от 2 до 7. Каждая структура, содержащая в среднем около 20 вершин, представлена списком присутствующих в ней фрагментов (в среднем около 90 фрагментов на структуру). Имея спектры фрагментных составов структур, мы получили возможность анализировать селективность ИК спектров по отношению к отдельным фрагментам, сопоставляя частоты встречаемости фрагментов в структурах поискового ответа и в среднем во всех структурах базы данных. В соответствии со статистической моделью [3], неслучайность NR появления фрагмента в x из 10 структур поискового ответа может быть представлена как:

$$NR = 1 - P(N) / P(10x),$$

где $P(N) = 10!(x)^N (1-x)^{10-N} / N! (10-N)!$ - вероятность того, что при случайном выборе структур из БД в выборке из 10 структур окажется N структур, содержащих фрагмент, относительная частота встречаемости которого в спектрах фрагментных составов структур равна x .

Имея характеристику неслучайности фрагмента в структурах поискового ответа, мы получаем возможность единообразно оценивать и сопоставлять друг с другом селективность различных фрагментов с близкими значениями неслучайности, абстрагируясь от относительных частот в выборке и во всей базе данных. Таким образом, процедура формализованной оценки структурного подобия в результатах поиска ИК-спектральных аналогов сводится к отбору и сопоставлению фрагментов, имеющих неслучайность выше

ПЛ-8

определенного порога, из спектров фрагментных составов всех найденных структур.

Эксперимент, проведенный на случайной выборке, содержащей результаты 254 поисков для спектров, присутствующих в базе данных и исключаемых при анализе из поискового ответа, показал, что с помощью описанного подхода можно распознавать в среднем до 50% фрагментов исследуемой структуры, причем во многих случаях объединение выявленных фрагментов в соответствии с их перекрывающимися частями позволяет статистически значимо распознавать крупные структурные блоки. Среди выявляемых таким образом фрагментов могут оказаться и ложные, однако проводить анализ структурного подобия в терминах фрагментных составов гораздо проще, чем вручную анализировать полные структуры. Опыт показал, что выявление присутствующих в исследуемом соединении фрагментов может быть более надежно обосновано при совместном анализе ИК и других видов молекулярных спектров, например, ЯМР-¹H и ¹³C.

Еще одним аспектом возможного применения спектров фрагментных составов структур-результатов поиска ИК-спектральных аналогов является верификация соответствия ИК спектра структуре исследуемого соединения [4]. Такая задача возникает при наличии у исследователя гипотезы о строении исследуемого соединения, а также при пополнении базы данных информацией об ИК спектрах и структурах соединений, получаемых из различных, не всегда надежных, источников. Сопоставление спектров фрагментных составов гипотетической структуры и структур, отобранных в БД по ИК спектрам в результате поиска спектральных аналогов позволяет верифицировать спектро-структурное соответствие и получать количественную оценку степени его надежности.

При решении обеих задач - установления строения исследуемого соединения по его ИК спектру и верификации спектро-структурного соответствия для окончательной проверки однозначности решения мы можем прибегнуть к построению гипотетических структур исследуемого соединения на основе фрагментных составов структур его ИК-спектральных аналогов. Для этого используется генератор изомеров, исходными данными для которого

служат структурные формулы частично перекрывающихся фрагментов и брутто-формула соединения [5]. Каждому сгенерированному соединению присваивается условный вес, равный сумме весов содержащихся в нем фрагментов - исходных компонент выявленного фрагментного состава. Единственность решения с максимальной суммой весов и его совпадение с исходной гипотезой о строении исследуемого соединения может служить критерием корректности спектро-структурного соответствия или однозначного решения задачи установления строения. Рассматриваются примеры конкретных задач, решенных с помощью данного подхода.

Обобщая результаты исследования, можно констатировать, что предложенный подход обеспечивает спектроскопистов и химиков новым представлением информации о структуре химических соединений. На его основе появляется возможность количественно оценивать степень структурного подобия и применять получаемые оценки при решении задач типа "структура-свойство"; частным случаем таких задач является задача установления или подтверждения строения органических соединений на основе данных ИК спектроскопии.

Автор выражает благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за поддержку данной работы (грант 93-07-04727).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н.Пиоттух-Пелецкий, Т.Ф.Богданова, Б.Г.Дерендяев
Ж. Структ. Хим. - 1996. - 2. - С. 368-378.
2. В.Н.Пиоттух-Пелецкий, А.К.Румянцев, В.И.Смирнов, Б.Г.Дерендяев
Сиб. Хим. Ж. - 1993. - 3.- С. 65-73.
3. Dayringer H.E., Pesyna G.M., Venkataraghavan P., McLafferty F.W.
Organic Mass Spectrometry - 1976. - v.11. - P. 529-542.
4. Т.Ф.Богданова, В.Н.Пиоттух-Пелецкий, К.С.Чмутина
материалы данной конференции.
5. С.Г.Молодцов, В.Н.Пиоттух-Пелецкий, Т.Ф.Богданова, Б.Г.Дерендяев
материалы данной конференции.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

В.К.Чеботарев, Ю.К.Краев, И.В.Воронкина
Алтайский государственный университет, г.Барнаул

Вершиной исследовательской работы является возможность теоретического расчета - прогноза. В области прогнозирования использования аналитических реагентов в титриметрических методах анализа в последнее время перешли от использования стихийных элементов прогнозирования до разработки основ теории прогнозирования при использовании реакций осаждения, комплексобразования [1-3] и кислотно-основных реакций [4,5].

Прогнозирование в различных титриметрических методах анализа позволяет предварительно за короткое время не проводя никаких экспериментов определить оптимальные условия и метрологические характеристики методик.

При титрование индивидуальных веществ:

1. Определить возможность использования данного реагента для индивидуального титрования различных веществ.
2. Раскрыть полные возможности уже известных реагентов и новых.
3. Выявить возможности направленного синтеза реагентов исследуемого класса с нужными аналитическими свойствами.
4. Определить оптимальные границы (интервалы) концентраций титранта и определяемого компонента.
5. Определить возможную ошибку определений.
6. Значительно сократить время на исследование различных титрантов.

При титрование многокомпонентных смесей:

1. Определить возможность использования любого реагента для титрования двух- и многокомпонентных смесей.
2. Раскрыть полные возможности уже известных реагентов и новых в титриметрии смесей веществ.
3. Определить избирательность титрований, т.е. мешающие компоненты.
4. Раскрыть возможности определения многокомпонентных смесей в реальных объектах анализа.
5. Определить возможные ошибки определений.
6. Вести направленный синтез реагентов с нужными свойствами для определения многокомпонентных смесей.
7. Определить возможности маскировки мешающих компонентов.
8. Рассчитать ряды прочности (последовательность осаждения) всех компонентов, дающих труднорастворимые или прочные комплексные соединения.

9. Сократить время исследований возможности использования различных реагентов.

В качестве критерия прогнозирования при индивидуальных титрованиях предложена степень протекания индивидуальной реакции (С%), которая показывает процент прохождения аналитической реакции в точке эквивалентности. Для расчета С% (реакции осаждения) в реальных условиях с учетом концентрации определяемого компонента и титранта предложено уравнение:

$$C = 100 - \frac{S(nM_{\text{опр}} + mM_{\text{тит}})}{M_{\text{опр}} \cdot M_{\text{тит}}} \% \quad (1), \text{ где}$$

$S_{\text{нпам}}$ -растворимость труднорастворимого соединения или равновесная концентрация определяемого компонента в т.э., M -молярности определяемого компонента и титранта, n и m коэффициенты равные зарядам определяемого компонента и титранта.

Теоретически и практически определена пороговая степень протекания реакции при которой скачок на кривой титрования еще фиксируется $C=99,8\%$. Исходя из $C=99,80\%$ выведено уравнение для минимальной концентрации определяемого компонента и титранта:

$$M_{\text{опр}} = \frac{mS_{\text{нпам}}}{nS_{\text{нпам}} - 0,002 \cdot M_{\text{тит}}} \quad (2)$$

Исходя из уравнений (1-2) и зная константы равновесия реакций соединений, образующихся в процессе титрования, можно сделать прогноз возможности использования реагента в титриметрических определениях индивидуальных веществ любым методом.

На примере диэтилдитиофосфата никеля спрогнозировали его возможности как потенциметрического титранта. Ранее он использовался лишь для потенциметрического определения меди (II) [6]. Исходя из опубликованных значений произведений растворимости диэтилдитиофосфатов элементов [7] и нами определенных потенциметрическим методом, опираясь на теорию аналогий было сделано предположение, что будут индивидуально титроваться ионы элементов, дающих наименее растворимые сульфиды (Hg(II), Hg(I), Ag, Tl(III), Cu(I), Pd(II), Bi, Sb(III), возможно Pb). По уравнению (1) рассчитали С % всех перечисленных ионов с диэтилдитиофосфатом никеля в т.э. при концентрациях $M_{\text{опр}} = M_{\text{тит}} = 0,1$ (табл.1).

Произведения растворимости и степени протекания
реакций с диэтилдитиофосфатом

MeRn	ПР [7]	С, %	ПР	С, %
HgR ₂	$1,15 \cdot 10^{-32}$	100,0°	$1,41 \cdot 10^{-31}$	100,0
HgR	-	-	$4,82 \cdot 10^{-16}$	100,0
AgR	$1,30 \cdot 10^{-16}$	100,0	$1,23 \cdot 10^{-15}$	100,0
TlR ₃	-	-	$2,23 \cdot 10^{-33}$	100,0
CuR	$1,10 \cdot 10^{-16}$	100,0	$6,27 \cdot 10^{-11}$	99,95
PdR ₂	$6,91 \cdot 10^{-18}$	99,99	$4,27 \cdot 10^{-20}$	100,0
BiR ₃	$1,04 \cdot 10^{-22}$	99,99	$8,54 \cdot 10^{-21}$	99,98
SbR ₃	-	-	$45,90 \cdot 10^{-19}$	99,95
PbR ₂	$7,50 \cdot 10^{-12}$	99,63	$1,00 \cdot 10^{-12}$	99,81

*С>99,99%=100,0

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что индивидуально будут титроваться все ионы при С=99,8% и выше (кроме иона Pb²⁺). Возможность определения многокомпонентных смесей можно подтвердить используя степень протекания реакций реагента с двумя компонентами, которая показывает процент протекания реакции с первым компонентом на момент начала реакции со вторым компонентом и рассчитывается по уравнению (3) Тананаева [8] при пороговой степени протекания до С=99,5%, при которой на кривой титрования фиксируется два скачка, С* = $K \cdot 100 / K^* I_X(3)$, $K = \frac{ПР^n_{MRM}}{ПР^m_{MRB}}$, где К - константа равновесия реакции перехода более растворимого или менее прочного комплексного соединения в менее растворимое или более прочное.

В уравнении (3) не учитываются концентрации определяемых компонентов и титранта. Если свести С*% в табл.2, расположив их по горизонтали и по вертикали в порядке последовательности протекания реакций определяемых компонентов с титрантом, то из горизонтальных строк получим полную информацию об избирательности реакций и возможности титрования двухкомпонентных смесей. Так, определению серебра мешают Hg²⁺ (С=91,45%) и Hg²⁺ (71,88%), остальные не мешают и титруются с двумя скачками. Если второй компонент двухкомпонентной смеси титруется с двумя скачками с третьим компонентом, то титруется трехкомпонентная смесь, т.е. Ag⁺ - Tl³⁺ - Pd²⁺, Ag⁺ - Cu⁺ - Bi³⁺ и т.д. титруются с тремя скачками. Данные табл.2 полностью подтвердились экспериментом.

Таблица 2

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей
с диэтилдитиофосфатом никеля

	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Tl ³⁺	Cu ⁺	Pd ²⁺	Bi ³⁺	Sb ³⁺	Pb ²⁺
Hg ²⁺	-	62,09	91,45	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg ₂ ²⁺	62,09	-	71,88	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag ⁺	91,45	71,88	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl ³⁺	100,0	100,0	100,0	-	99,11	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu ⁺	100,0	100,0	100,0	99,11	-	91,53	100,0	100,0	100,0
Pd ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	91,53	-	100,0	100,0	100,0
Bi ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	-	98,28	100,0
Sb ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	98,28	-	70,59
Pb ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	70,59	-

Результаты полученные по литературным данным практически подтвердились только частично. Так, серебру мешает медь, из чего был сделан вывод, что данные потенциометрического определения Pb более достоверны. Возможно прогнозирование маскировки мешающих ионов, для чего используются условные произведения растворимости, дающие степень протекания более 99,5%. Таким образом, с помощью прогнозирования, если имеются полные, исчерпывающие данные о титранте, определяемом компоненте и о сопутствующих компонентах, то возможно полностью спрогнозировать методику определения с ошибками определения и оптимальными условиями.

Литература

1. Чеботарев В.К., Чеботарева А.И., Иванова З.И.//Тез. докл. научн.-техн. конф. по методам анализа. Свердловск, 1972, С.126-127.
2. Чеботарев В.К., Артюхова Н.Н., Крутикова Г.О., и др.//Тез. докл. II Всесоюзной конф. по электрохимическим методам анализа, Томск, 1995, С 108-113.
3. Чеботарев В.К., Краев Ю.К., Воронина И.В.//Тез. докл. II Всесоюзной конф. "Математич. методы "ЭВМ в анал. химии". Москва 1991. С.152.
4. Худякова Т.А., Арбатский А.П., Тарасова Т.Н.//Зав. лаб., 1983, Т.49 №5. С.912.
5. Худякова Т.А., Арбатский А.П. Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа. М.:Химия, 1988.-с31-42.
6. Бусев А.И., Иванютин М.И.//Журн. аналит. химия. 1956. Т. IIN5. С.523
7. Каковский А.И.//Тр. ин-та горного дела. 1956. т.3, С.255.
8. Тананаев Н.А.//Журн. приклад. химии - 1939. Т.12. №6. -с.944-948.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИ АРБИТРАЖНЫХ И СЕРТИФИКАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ

В. Н. Музгин, А. А. Пупышев

Уральский государственный технический университет,
Екатеринбург

Рассмотрено современное состояние теории и аналитические возможности индуктивно-связанной плазмы в атомно-эмиссионном спектральном (ICP-AES) и в масс-спектрометрическом (ICP-MS) анализе новых материалов, объектов окружающей среды и контроле высокoeffективных технологий производства, а также переработки и утилизации промышленных отходов. Проведено сравнительное сопоставление основных аналитических характеристик рассмотренных методов - достигаемые пределы определения, диапазон линейности градуировочных графиков, величина погрешности анализа, экспрессность и др. Обсуждено влияние операционных и аппаратурных параметров, эффективности использования пробы и плазмы, матричных и ионизационных помех, наложений спектральных линий и изобар, фона и солевого эффекта на результаты анализа.

Показаны причины улучшения аналитических характеристик в ICP-MS по сравнению с ICP-AES и обсуждены возможные пути их дальнейшего повышения и возникающие при этом проблемы.

Обсуждены результаты по применению масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ELAN-5000 для целей арбитражного и сертификационного анализа различных материалов. При аттестации стандартных образцов чистого железа (С-1а), железных окатышей (Р 10-а), ферромolibдена (Ф8), никелевого сплава (Н 15-6) определяли от 12 до 20 элементов, что позволяет включить в свидетельство на стандартные образцы дополнительные сведения о содержании неаттестуемых элементов и повысить точность аттестации образцов. Уникальные возможности метода ICP-MS продемонстрированы при сертификации особо чистого карбоната стронция, обогащенного по Sr-88. Было установлено содержание 70 элементов при их содержании на уровне $n \cdot 10^{-3} - 10^{-7} \%$. Обсуждаются результаты участия арбитражной лаборатории в международном эксперименте IМЕР-6 по анализу образцов синтетической и природной воды, а также проблемы определения Ag, Au и платиноидов в меди, медных сплавах и медьсодержащем сырье.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Любочко В.А.

*Институт химии и химико-металлургических процессов, Красноярск
АО "Институт технической физики", Красноярск*

Известные методы прямого элементного и фазового анализа порошковых материалов не обеспечивают необходимой чувствительности, представительности пробы и точности измерений, а в большинстве случаев имеют оценочный характер, поэтому для точного количественного анализа используются методы с предварительной подготовкой растворов [1,2]. Существенными недостатками данного метода анализа являются трудоемкость, работа с вредными растворителями, загрязняющими окружающую среду, длительная пробоподготовка, большие затраты энергии на проведение одного анализа. Значительные трудности возникают при проведении элементного анализа природных или технологических материалов, содержащих органические соединения, которые на стадии пробоподготовки могут привести к значительным ошибкам.

Поиску новых возможностей для проведения прямого анализа порошковых материалов, в первую очередь, содержащих благородные и тяжелые металлы посвящена настоящая работа.

При прямом элементном анализе порошковых материалов в плазменных спектральных источниках можно выделить три основные проблемы, которые ограничивают возможности улучшения метрологических характеристик, отмеченных выше. Первая проблема связана с введением порошкового материала в плазму, его разлетом из-за образования реактивных струй и электризации. Вторая проблема связана с неполнотой испарения частиц в плазме, вследствие недостаточного времени контакта макрочастиц порошкового материала с плазмой. Третья проблема связана с возбуждением атомов, точнее с соотношением интенсивности излучения атомов и фона, который для большинства плазменных систем при атмосферном давлении обусловлен рекомбинацией электронов на ионах. Данные системы работают в квазиравновесных условиях, когда электронная температура незначительно выше газовой и выполняются условия ЛТР (ЧЛТР). Кроме того, заметный вклад в образование фона в таких системах могут давать неполностью испаренные макрочастицы, нагретые до высокой температуры. С одной стороны, для полной атомизации нужна высокая поступательная температура плазмы, что могут обеспечить

различные разряды при атмосферном давлении, но при этом в разрядах высокая концентрация электронов, которая приводит к высокому уровню рекомбинационного излучения. С другой стороны, в низкотемпературной плазме при пониженном давлении, где практически отсутствует рекомбинационное излучение, атомизация порошковых материалов проблематична.

Комплекс этих проблем решается при использовании нового способа атомизации вещества [3]. Суть данного способа заключается в том, что плазма, создаваемая электрическим разрядом, вводится в вещество, а точнее в полость, стенками которой является само атомизируемое вещество. Простейшим примером такого введения плазмы в вещество может служить цилиндрическая таблетка, изготовленная из порошкового материала методом прессования, с осевым отверстием, капилляром. Если такую таблетку поместить, например, в положительный столб тлеющего разряда, то получится комбинация тлеющего разряда и разряда в капилляре таблетки из порошкового материала. Такая комбинация разрядов получила название комбинированный тлеющий разряд (КТР) [4,5]. Очевидно полное решение первых двух проблем: таблетка из порошкового материала находится в непосредственном контакте с плазмой, атомизация происходит с внутренней поверхности капилляра, время контакта макрочастиц порошка с плазмой не ограничено. Кроме того, таблетка из порошкового материала имеет более низкую теплопроводность, что обеспечивает незначительные потери энергии при атомизации внутри капилляра и исключается контакт плазмы, имеющей высокую газовую температуру, со стенками. Атомизация порошкового материала обеспечивается за счет более высокой плотности тока в капилляре, что позволяет получить достаточно высокую температуру плазмообразующего газа (~3000 К) при относительно небольших токах, порядка одного ампера. При необходимости, для испарения и атомизации труднолетучих веществ, возможно получение температуры порядка 5000 К.

Испарение и атомизация вещества за счет прямого нагрева не является самой эффективной. Наиболее распространенные в природе элементы находятся в оксидной форме. Их испарение и атомизация в восстановительной среде будет происходить с минимальными затратами электрической энергии. Без приготовления растворов можно обеспечить полное испарение порошкового материала, в том числе оксидов, имеющих высокую температуру кипения, со скоростью порядка 1-10 г/мин, что достаточно для решения любых аналитических задач, связанных с необходимостью иметь большую представительность пробы.

Исследование комбинированного тлеющего разряда и комбинированного разряда (КР) при атмосферном давлении проводилось на автоматизированном аналитическом комплексе, в который входят плазменные спектральные источники

КТР и КР, спектрограф СТЭ-1, автоматизированные источники питания система регистрации на базе фотоэлектрической приставки "Пульсар 7000", форвакуумный насос, баллоны с газом, блок электрофизических измерений, персональный компьютер IBM 386 DX и принтер Epson LQ - 100.

Проведены измерения поступательной, вращательной и электронной температуры плазмы на выходе из капилляра. Поступательная температура измерялась термопарами, вращательная температура измерялась по электронно-колебательно-вращательному спектру молекул ОН. Для измерения электронной температуры использовался метод относительной интенсивности линий, принадлежащих одному и тому же элементу.

Обнаружено резкое уменьшение газовой температуры на выходе из капилляра от 3000 К до 1500 К при рабочем давлении 1315,8 Па в аргон-кислородной смеси (4:1) и общем расходе $2 \cdot 10^{-6}$ м³/с. Одновременно наблюдается рост электронной температуры до 17400 К, что обеспечивает хорошее возбуждение атомов анализируемых элементов.

Измерения концентрации электронов показали, что она на несколько порядков ниже ($10^{12} \cdot 3 \cdot 10^{12}$ см⁻³), чем в разрядах низкого давления, что обуславливает низкий уровень фона, отсутствие реабсорбции излучения и штарковского уширения линий. За время накопления сигнала при фотографической регистрации порядка десяти минут фон практически не проявляется.

Осуществлена градуировка спектрального источника КТР при фотографической регистрации в диапазоне $1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-3}$ % по золоту и платине. При фотоэлектрической регистрации проведена градуировка прибора по благородным металлам (Au, Ag, Ir, Os, Pt, Pd, Rh, Ru) и тяжелым металлам (Cu, As, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb) в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ %.

Использование различных плазмообразующих газов, создающих восстановительную, окислительную или инертную среду, позволяет решать практически любые аналитические задачи: обеспечить высокую чувствительность $10^{-7} - 10^{-8}$ % для решения задач геохимии и анализа особо чистых веществ, представительность пробы до 10 г и более для прямого экспресс-анализа порошковых материалов на благородные металлы, воспроизводимость спектральных определений от долей процента при содержаниях элементов порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ % и порядка 10 % при содержаниях $10^{-5} - 10^{-7}$ %. Время проведения экспресс-анализа, включая подготовку пробы, 10 мин.

Значительные погрешности при определении содержания элементов в порошковых материалах на различных плазменных спектральных источниках возникают из-за несоответствия состава стандартного образца составу исследуемого материала, а также влияния элементов, находящихся в различных соединениях (по

сравнению с образцом) на свойства плазмы. Разработана методика подготовки стандартных образцов для элементов, находящихся преимущественно в природных материалах в элементной форме. Для элементов, которые находятся в природных или технологических материалах в различных соединениях, разработана методика определения содержания с учетом фазового состава пробы.

Кроме новых возможностей при элементном анализе порошковых материалов появляется дополнительная возможность проводить фазовый анализ при помощи плазменных спектральных источников КТР и КР. Известные методы фазового анализа: рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный и термографический не обеспечивают необходимой чувствительности по содержанию соединений элементов и имеют ограничения по кругу определяемых соединений.

Характер испарения элементов и последовательность их поступления из пробы определяются термодинамическими свойствами химических соединений, в которых они присутствуют. Спектральный фазовый анализ проводился при линейном увеличении температуры пробы, это позволяет разделить отличающиеся летучестью соединения. Метод позволяет идентифицировать соединения при их различии в температурах разложения и испарения от 100 К и выше. Чувствительность по концентрации составляет 10^{-3} % при фотоэлектрической и 10^{-5} % при фотографической регистрации. Получены кинетические кривые (зависимость интенсивности линий от времени) для следующих элементов и их соединений: Au, Ag, Pt, Ca, Fe, Cu, As, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb.

Таким образом, созданы принципиально новые спектральные приборы для элементного и фазового анализа, открывающие новые возможности для определения количественного и качественного состава порошковых материалов.

1. Спектроскопические методы определения следов элементов. Под. ред. Д. Вайнфорднера. М.: "Мир", 1979, 494 с.
2. Спектральный анализ чистых веществ. Под. ред. Х.И. Зильберштейна. Санкт-Петербург: "Химия", 1994, 336 с.
3. Любочко В.А. Способ атомизации вещества. Заявка на изобретение № 96105100, приоритет от 27 марта 1996 г.
4. Любочко В.А., Бойко Ю.В., Задонская Н.В., Лузина Т.А. "Устройство для спектрального анализа". Заявка № 93038531, решение о выдаче патента от 30.05.95.
5. Любочко В.А., Белоусова Н.В., Беянина Е.М., Бойко Ю.В., Лузина Т.А., Маликов В.В. "Устройство для спектрального анализа" Заявка на изобретение № 95102854, приоритет от 7 марта 1995 г.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ В АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Щелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Косяков В.И.

Институт неорганической химии СО РАН, г.Новосибирск

Концентрирование примесей позволяет сравнительно просто решить ряд проблем, характерных для анализа высокочистых веществ. Кроме снижения пределов обнаружения примесей (C_{\min}), концентрирование позволяет унифицировать инструментальную часть анализа и использовать для анализа разных объектов единый набор образцов сравнения, снижает остроту вопроса о матричных влияниях. Для веществ, давление паров которых при сравнительно низких температурах ($<300^\circ \text{C}$) составляет 1-10 мм.рт.ст, а также для веществ, образующих летучие химические формы, один из наиболее эффективных методов концентрирования - отгонка основы пробы. Преимущество отгонки перед другими методами отделения основы, в частности, перед широко распространенной экстракцией, заключается в возможности достижения высоких коэффициентов концентрирования и простоте процесса. Отгонку основы пробы часто удается осуществлять за одну стадию, без предварительного растворения пробы. Содержание примесей в контрольном опыте при этом ниже, чем при использовании других способов концентрирования.

Мы разработали новые методики концентрирования примесей отгонкой основы пробы в высокочистых олове, кадмии, цинке, теллуре, ртути, селене, мышьяке, сурьме, тетрагидриде кремния. В отличие от традиционного варианта предложено проводить процесс в системе, содержащей не одну, а две и более конденсированных фаз. Так, кадмий, олово, ртуть и цинк отгоняются в присутствии собственного оксида, олово - в присутствии оксида и дихлорида. Дополнительные конденсированные фазы, химически взаимодействуя с примесями, способствуют их концентрированию и могут служить коллектором примесей. Процедура концентрирования хорошо сочетается с такими инструментальными методами анализа концентрата, как твердотельная масс-спектрометрия и атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС).

Отметим, что простота, дешевизна и отличные метрологические характеристики АЭС анализа с концентрированием примесей отгонкой основы пробы часто делают этот метод незаменимым при отработке новых технологий очистки материалов и сертификации готовой продукции.

В таблице на примере анализа высокочистого теллура пределы обнаружения примесей, обеспеченные предлагаемыми методиками, сравниваются с возможностями современных наиболее чувствительных прямых инструментальных методов анализа - масс-спектрометрией с тлеющим разрядом (CDMS) и искровой масс-спектрометрией (ИМС).

Предварительные данные о возможном поведении примесей в процессе концентрирования могут быть получены при исследовании физико-химической модели, учитывающей основные особенности процесса. В основу наших моделей положено квазиравновесное приближение, т.е. мы ограничиваемся рассмотрением термодинамических аспектов процесса отгонки основы. При конкретных расчетах, как правило, приемлемы также допущения о равенстве коэффициентов активности примесей единице и о существовании только одной формы примеси в газовой фазе. Модель представляет собой дифференциальное уравнение баланса примеси во всех фазах системы и описывает изменение состава фаз в зависимости от доли испарившегося вещества основы пробы, выбранной в качестве координаты процесса [1].

С помощью моделей определен набор термодинамических свойств исследуемой системы, существенно влияющих на поведение примесей: давление различных молекулярных форм примеси над ее конденсированными фазами, стабильными при температуре процесса (например, над чистой жидкой примесью и ее твердым оксидом) и энергии Гиббса реакций взаимодействия примеси с дополнительными конденсированными фазами основного вещества.

Моделирование позволило решать задачу классификации примесей на теряемые и остающиеся в концентрате для заданных параметров процесса и задачу определения зависимостей содержания примеси в различных фазах от координаты процесса. Результаты моделирования позволяют делать вывод

Таблица. Сравнение пределов обнаружения примесей в высокочистом теллуре.

C _{мин.} %масс.	Метод анализа			
	С концентрированием примесей отгонкой основы пробы		Прямые методы	
	АЭС	ИМС	GDMS	ИМС
n-10 ⁻⁵	Ir, Ta, W	Au	-	-
n-10 ⁻⁶	Hf, La, Ca, Nb	Bi, Na, Al, Ca, Cd, Ga	-	Si, Pt, W, Zn, Ru, In, Pb, Tl, Os, Hf, P3Э, Mo, U, Th, Bi, Au, Ge, Ir, Re, Ga, Ni, Ti, Cr, Rh, Zr, C, O, Co, Fe, Sr, Rb, Br, Se, As
n-10 ⁻⁷	Al, Ba, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mo, Ni, Pd, Pb, Pt, Sb, Sc, Sn, Ti, V, Zn	K, W, Ba, Cr, Sn, Ti, Y	Li, Be, B, F, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Hf, W, Re, Os, Ir, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U	Sc, Mn, V, K, Cl, N, Li
n-10 ⁻⁸	Ag, Au, Be, Bi, Cd, Cr, Ga, Mn	Fe, Hf, Ir, Mg, Mo, Zr, Mn, Ni, Pb, Pt, Se, P3Э, Zn	Sc, Ti, V, Nb, Ru	Al, Mg, Na, F, B, Be
n-10 ⁻⁹	-	Ag, Rh, Sr, Be, Co, In, Li, V	-	-

об эффективности процесса концентрирования в данной физико-химической системе, выбрать оптимальную систему, анализировать возможности целенаправленного изменения условий процесса для сохранения примеси в концентрате.

Рассматриваемую задачу можно решить и с использованием известных программ расчета термодинамических равновесий в многофазных системах (см., например, [2]), моделируя процесс в открытой системе дискретной последовательностью закрытых систем. Решение ее в этом случае сводится к составлению уравнений материального баланса при небольшом изменении координаты процесса и расчету условий термодинамического равновесия после такого изменения. Очевидно, что описание процесса с помощью дифференциального уравнения предпочтительнее вследствие его простоты, возможности получения аналитических решений для некоторых частных случаев, удобства исследования влияния изменения параметров процесса на результаты концентрирования.

Опыт показывает высокую вероятность правильного прогноза поведения примесей, однако окончательное заключение о возможности концентрирования примеси, имеющей летучие формы в данной системе, целесообразно делать на основании эксперимента. В методах концентрирования, предполагающих растворение пробы, необходимые данные можно получить использованием приема "введено - найдено". Примеси при этом в заданной концентрации вводятся в раствор анализируемого вещества. При отсутствии стадии растворения правильность анализа должна быть подтверждена независимым методом (как правило, мы использовали метод атомной абсорбции). Микропримеси в твердое вещество вводили по специально разработанным методикам.

Литература.

1. В.И.Косяков, И.Р.Шелпакова. Термодинамическая модель процесса концентрирования примеси отгонкой элемента-основы в присутствии его оксида. //Высокочистые вещества. 1996. N 1. С.11-18.
2. Н.А.Ватолин, Г.К.Моисеев, Б.Г.Трусов. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 301 с.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОГО РАЗРЯДА МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.А.Пупышев, А.К.Лудак, В.Н.Музгин

Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)

г. Екатеринбург

Спектрометры с индуктивно-связанной плазмой в последние годы интенсивно внедряются в практику работы многих аналитических лабораторий. К настоящему времени уже накоплено много экспериментального материала по изучению спектро-аналитических характеристик данных плазменных источников, применяемых в атомно-эмиссионной и атомно-флуоресцентной спектрометрии, а также масс-спектрометрии. Однако в опубликованных работах практически отсутствуют модели, позволяющие систематизировать и обобщать накопленные обширные экспериментальные данные, давать возможность прогнозировать оптимальные основные методические условия анализа, эффективно обучать аналитиков. Данная работа направлена на преодоление этих затруднений путем создания термодинамической модели термохимических процессов в плазме индуктивно-связанного разряда (ICP).

Для решения задачи использован метод термодинамического моделирования, заключающийся в анализе поведения сложных термодинамических систем, моделирующих реальный процесс или установку, на основе расчета их полного равновесного состава. При расчете состава многокомпонентной плазмы индуктивно-связанного разряда были приняты следующие основные допущения: аналитическая зона ICP на оси разряда находится в состоянии локального термодинамического равновесия; компоненты модельной квазиравновесной термодинамической системы распределены равномерно по объему плазмы; давление 0,1013 МПа; исходный состав рабочего тела численно равен массовой скорости (г/мин) введения основных составляющих рабочего тела: аргона и аэрозоля анализируемого раствора; степень двукратной ионизации элементов

незначительна; экстракция ионов в регистрирующую систему из ICP даст представительную пробу ионов плазмы.

Равновесный состав рассматриваемых модельных термодинамических систем определяли с использованием программы расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия АСТРА.4 с банком термодинамических свойств ИВТАНТЕРМО. Отсутствующие в банке характеристики ионов F^+ , Cl^+ , I^+ , Br^+ , S^+ и P^+ были рассчитаны нами на основе их сумм по внутренним состояниям. При моделировании ограничивали температурный диапазон 6000-9000 К, что соответствует разнообразным оценкам и измерениям температуры ICP. Расчеты выполнены для различной степени смешения аргонных потоков в плазменной горелке (от 0 до 100 %) и эффективности распылительных систем, как в варианте использования пневматических, так и ультразвуковых распылителей. Это определяет различные молярные соотношения воды и аргона $M(H_2O)/M(Ar)$ в плазме разряда и, соответственно, в модельной термодинамической системе: от 0,005 до 0,3. Содержание аналита в анализируемом растворе задавали на уровне 1-10 мкг/мл.

В первую очередь был выполнен расчет состава многокомпонентной плазмы при введении 70 определяемых элементов, определена их степень ионизации $\delta(Me)$ и проведено сопоставление найденных значений $\delta(Me)$ с данными работы [1], полученными по уравнению Саха для температуры $T=7500$ К и концентрации электронов $n_e=10^{15}$ см⁻³. Наши расчеты показали, что концентрация электронов в модельной плазменной системе должна быть ниже на полпорядка и приближаться к значению 1.10^{15} см⁻³ только в случае максимально возможного соотношения $M(H_2O)/M(Ar)$ (ультразвуковой распылитель, отсутствие смешения в горелке пробоподающего потока аэрозоля с другими потоками аргона). Значения степени ионизации определяемых элементов по нашим расчетам несколько превышают $\delta(Me)$, предсказанные в литературе. Особенно это проявляется для трудноионизируемых элементов. В зависимости от значения $\delta(Me)$ в ICP все элементы можно разделить на 3 основные группы: легкоионизируемые (потенциал ионизации $E(Me)<7$ эВ, $\delta(Me)>90$ %), среднеионизируемые ($E(Me)=7-11$ эВ; $\delta(Me)=10-90$ %) и трудноатомизируемые ($E(Me)>11$ эВ;

$\delta(\text{Me}) < 10\%$). Обращает внимание, что в области $E(\text{Me})$ от 8 до 12,5 эВ для разных элементов, имеющих очень близкие потенциалы первичной ионизации (например, для Hg, P, I и S $E(\text{Me}) = 10,44-10,56$ эВ) значения $\delta(\text{Me})$ отличаются на 24%. Это объясняется существенными различиями в соотношении сумм по состояниям атомов и ионов данных элементов. Высокая эффективность монообразования легкоионизируемых элементов должна обеспечивать их близкие молярные пределы обнаружения (ПО), в то время как для средне- и трудноионизируемых элементов значения ПО в первую очередь должны определяться $\delta(\text{Me})$.

Возможность рассчитать парциальное давление ионов $p(\text{Me}^+)$ определяемых элементов в аналитической зоне ИСР позволяет перейти к сопоставлению экспериментальных и расчетных значений ПО в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Поскольку молярные ПО элементов обратно пропорциональны парциальному давлению ионов измеряемых изотопов данного элемента в аналитической зоне ИСР, то, следовательно, при условии постоянной чувствительности масс-спектрометра ко всем массам, произведение $\text{ПО} \cdot p(\text{Me}^+)$ должно быть постоянной величиной. В противном случае это произведение должно зависеть от массы изотопа определяемого элемента $m(\text{Me}^+)$, т.е. выразить функцию чувствительности масс-спектрометра к определяемым массам.

Сопоставление произведений $\text{ПО}_3 \cdot p(\text{Me}^+)$ (здесь ПО_3 - экспериментальные значения молярных пределов обнаружения элементов, а $p(\text{Me}^+)$ рассчитаны при условии введения в термодинамическую систему фиксированного содержания аналита) с массами изучаемых изотопов выявило монотонную и очень сильную зависимость. Кривая $[\text{ПО}_3 \cdot p(\text{Me}^+)] = f[m(\text{Me}^+)]$ показывает, что значение функции чувствительности промышленных квадрупольных масс-спектрометров, используемых обычно в приборах ИСР-МС, различается для легких и тяжелых элементов (от Li до U) на 3,5 порядка. Расчеты функции $[\text{ПО}_3 \cdot p(\text{Me}^+)] = f[m(\text{Me}^+)]$, выполненные в диапазоне температур 6000-7500 К, обнаруживают достаточно близкие зависимости. Некоторый разброс точек для разных элементов обусловлен, по-видимому, тем, что значения ПО_3 обычно определяются в оптимальных для каждого элемента условиях, в то время как в наших расчетах приняты

унифицированные методические условия определения. Получение конкретной экспериментально-расчетной зависимости $[PO_3^*p(Me^+)] = f[m(Me^+)]$ свидетельствует как о справедливости принятых допущений квазиравновесной модели, так и о нереализованных возможностях приборов ICP-MS.

Подавление ионизации атомов аналита в ICP обычно экспериментально наблюдают при введении в анализируемый раствор достаточно большой концентрации матричного элемента (более 0,1 г/л). Для моделирования данного явления нами выполнены расчеты составов плазм ICP в присутствии матричных элементов (до 0,4 М) с различными потенциалами ионизации. Расчеты показывают, что матричные элементы с $E(Me) < 7-8$ эВ вызывают существенное увеличение концентрации электронов в разряде (в 1,3 раза), в то время как трудноионизируемые элементы практически не вызывают изменения n_e . Расчетами также показано, что степень подавления ионизации аналита существенно зависит от потенциала его ионизации, концентрации легкоионизируемых элементов, температуры плазмы и соотношения $M(H_2O)/M(Ar)$. Теоретически изучено влияние на ионизацию кобальта матричных солей, содержащих элементы с резко различными потенциалами ионизации: NaCl, MgCl₂, NH₄F, NH₄Br, NH₄Cl. Полученные многочисленные наглядные и систематизированные результаты по матричным влияниям в ICP достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Изучено образование в ICP оксидных и гидроксидных молекулярных ионов в зависимости от температуры разряда, состава плазмы и свойств аналита (La, U, Zr, C, Ba, Si). Достигнуто хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Проведенные расчеты и сопоставления с экспериментальными данными позволили рекомендовать оптимальные режимы моделирования для дальнейшего изучения термодимических процессов в ICP.

ЛИТЕРАТУРА

1. Houk R.S. // Anal. Chem. -1987. -V.58. -P.97A.

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ
ВОЗМОЖНОСТЕЙ РАДИОЧАСТОТНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА КАК
ИОННОГО ИСТОЧНИКА ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Сапрыкин* А.И., Беккер И.С., Дитце Х.-И.

Центральный отдел химического анализа (ZCH) Исследовательского центра Юлих,
52428 Юлих, Германия. Институт Неорганической Химии СО РАН, Новосибирск.

Масс-спектрометрические методы, основанные на использовании тлеющего разряда (GDMS) в качестве источника ионов для анализа твердых образцов, становятся все более популярными. Преимущество этих методов по сравнению с широко используемой в аналитической практике масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) состоит в возможности с их помощью проводить многоэлементный анализ твердых материалов без предварительной химической подготовки образцов: вскрытия, растворения и разбавления. Использование радиочастотного тлеющего разряда (rf-GDMS) позволяет напрямую анализировать полупроводниковые и непроводящие материалы: стекла и керамики.

Наиболее эффективным является rf-GDMS в сочетании с масс-анализаторами типа Маттауха-Герцога или Нира-Джонсона, обеспечивающими разрешение $m/\Delta m \geq 10^3$, что позволяет решить большинство проблем, связанных с интерференцией образующихся в плазме тлеющего разряда молекулярных ионов (оксидов, гидридов, артидов и т.д.) с аналитическими ионами определяемых элементов.

В докладе будут обсуждены физические принципы, конструктивные особенности радиочастотного (13.56 МГц) ионного источника для масс-спектрометров высокого разрешения и основные аналитические характеристики rf-GDMS метода на примере анализа полупроводниковых материалов (GaAs, SiC) и керамики.

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ АБСОЛЮТНОГО МЕТОДА
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ригин В. И.

Институт КАТЭКНИИуголь
Красноярск

Развитие естественных наук, особенно медико-биологического комплекса, расширяющееся использование "высоких технологий", обостряющаяся необходимость охраны окружающей среды привели к своего рода взрывному увеличению числа подлежащих химико-аналитическому контролю объектов. Аналитическая служба из необходимого, но тривиального звена технологической цепи превратилась в непосредственного участника проектирования, осуществления и контроля технологического процесса. Современные наукоемкие производства немислимы без развитой аналитической базы. С каждым годом возрастает влияние химико-аналитической информации на принятие решений общегосударственных и международных масштабов.

По мере накопления знаний о влиянии микропримесей на природные и технологические процессы, на свойства веществ, на поведение живых организмов растет потребность в определении микроколичеств элементов и их соединений. Ставится задача определения некоторых элементов в количествах, исчисляемых фемто- и даже аттограммами на фоне больших количеств других элементов, как правило, мешающих определению. Разрабатываются методы детектирования единичных атомов, в отдельных случаях предел обнаружения уже удалось снизить до нескольких десятков атомов в объеме измерительной ячейки. Резко возросли требования к точности определения микроэлементов - если 30-40 лет назад содержания элементов на уровне 10^{-4} % и ниже определяли в лучшем случае полуколичественно, то сейчас ряд отраслей промышленности ставит задачу определения содержаний 10^{-6} - 10^{-10} % с относительным стандартным отклонением не более 0.1.

Микроколичества элементов чаще всего определяют спектрометрическими методами, обеспечивающими высокую детектирующую эффективность и хорошую воспроизводимость результатов при сравнительно простом аппаратурном оформлении. Эти методы принадлежат к числу относительных методов анализа, в которых эталонирование прибора и построение градуировочной характеристики составляют первый и обязательный этап инструментальных измерений. Градуировка, наряду с чисто метрологическими задачами, должна учесть уровень помех,

возникающих из-за взаимодействия определяемого элемента с компонентами пробы, с используемыми реагентами и с материалом измерительной ячейки, а также от перекрывания аналитического сигнала с сигналами от сопутствующих элементов. Наиболее надежной считается градуировка прибора по аттестованным стандартным образцам состава. Эти образцы готовят из материала, однотипного с анализируемым, по технологии, обеспечивающей максимальное приближение состава образца среднему составу анализируемого материала, и определяют содержания интересующих элементов в полученном материале несколькими независимыми методами в разных лабораториях, не связанных между собой. Предполагается, что при этом учитываются все погрешности, вызываемые различием форм нахождения определяемого элемента в образце и в анализируемом материале, колебаниями гранулометрического состава, различиями способов пробоподготовки и другими факторами, а усредненные значения найденных содержаний элементов соответствуют их истинным значениям.

Однако, изготовление и аттестация стандартных образцов даже сравнительно однородных материалов обходятся крайне дорого, и доступный ассортимент таких образцов очень беден, особенно аттестованных по содержаниям микроэлементов. Стандартные образцы многих материалов, особенно биологических, невозможно изготовить из-за их разложения при хранении. Полностью воспроизвести качественный и количественный состав объекта невозможно в принципе. Так, разбавление анализируемой воды чистой дистиллированной обязательно сдвигает равновесие диссоциации присутствующих в ней соединений. Для твердых образцов невозможно добиться идентичного распределения одного компонента в другом, одинакового соотношения кристаллических форм и других параметров. Синтетические образцы могут служить лишь приближением к анализируемому объекту, независимо от того, имеем ли мы дело с минеральным объектом или с тканями живых организмов.

Перечисленные факторы свидетельствуют о настоятельной необходимости разработки методов анализа, для рутинного использования которых не требуются аттестованные стандартные образцы.

Эта задача составляет ядро одной из ключевых проблем аналитической спектроскопии - проблемы создания абсолютного метода анализа, в котором результат рассчитывают по величине непосредственно измеренного аналитического сигнала либо с помощью теоретически найденного фактора пересчета, либо с по-

мощью теоретического уравнения, связывающего величину аналитического сигнала с содержанием определяемого элемента в анализируемой пробе. Концепция абсолютного метода спектрометрического анализа была выдвинута Уолшем² и Львовым³ применительно к атомно-абсорбционной спектрометрии, эта концепция в течение ряда лет активно обсуждается на всех конференциях по аналитической спектрометрии.

В полном объеме проблема абсолютного метода спектрометрического анализа неразрешима принципиально. Очевидно, что такой метод осуществим только при полном отсутствии помех определению со стороны всех сопутствующих элементов при любых соотношениях элементов в пробе. Необходима абсолютная чистота используемых реактивов. Сама величина аналитического сигнала зависит от множества факторов, не поддающихся теоретическому учету, которые к тому же непредсказуемо меняются от прибора к прибору: геометрия и гидродинамика системы подачи пробы, вид и форма измерительной ячейки, характеристики монохроматора и регистратора, качество изготовления и степень запыленности оптики и т.д. Следует отметить, что в основе физико-химических уравнений, связывающих величину аналитического сигнала с концентрацией элемента в пробе, лежат упрощающие допущения, которые в ряде случаев могут оказаться неприемлемыми для реальных объектов.

Практической альтернативой абсолютному методу спектрометрического анализа, по нашему мнению, может служить метод, позволяющий получать надежные результаты при анализе широкого класса разнородных объектов с помощью прибора, градуированного по чистым соединениям определяемых элементов⁴.

Погрешности анализа, требующие градуировки прибора по стандартным образцам состава, возникают в основном из-за влияния сопутствующих элементов. Если определяемый элемент отделить от всех сопутствующих, точнее, от всех мешающих определению, то его конечное определение автоматически отвечает вышеуказанному предложению - для него необходим прибор, градуированный по чистым соединениям определяемого элемента.

Таким образом, задача разработки приближенно-абсолютного метода анализа сводится к задаче выделения определяемого элемента (количественного или достаточно строго субстехиометрического) из анализируемой пробы и отделения его от мешающих определению сопутствующих элементов. Подобный вариант

аналитического метода представляет наибольший интерес в тех случаях, когда выделение, концентрирование и определение элемента совмещаются в единой гибридной методике, где повышенные затраты времени на одной стадии анализа компенсируются ускорением или упрощением других стадий⁵. Дополнительным преимуществом служит то, что регистрацию аналитического сигнала, получаемого в отсутствие помех, можно проводить прибором малой разрешающей силы, а иногда и бездисперсионным методом, вплоть до бумажной линейной колориметрии.

Для выделения определяемых элементов пригодны самые разные методы: простая термическая отгонка (ртуть), отгонка после химической обработки (бор, вольфрам), сочетание отгонки с газовой хроматографией (тяжелые металлы), жидкостная экстракция (свободная сера), электролитическое выделение (ртуть, свинец, мышьяк) и т. д. Практически интересны методы, основанные на разложении силикатно-карбонатных и органических проб фторидами инертных газов с удалением матрицы в виде летучих соединений⁶⁻⁸.

Приближенно-абсолютные спектрометрические методы привлекательны для массового анализа, поскольку существенно снижают стоимость аналитического контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гражулене С.С., Попандопуло Ю.И., Карандеев В.К. // Журн. аналит. химии, 1988, т. 43, с. 389.
2. Walsh A. // Spectrochim. acta, 1955, v. 7, p. 108.
3. Львов Б.В. // Инж. - физ. журн., 1959, т. 2, с.56.
4. Rigin V.I. // Fresenius' Z. Anal. Chem., 1989, B. 335, S. 15.
5. Zolotov Yu. A. // Analyst, 1978, v. 103, p. 56.
6. Rigin V.I. // J. analyt. atom. Spectrom., 1990, v.5, p. 407.
7. Rigin V.I. // Analyt. Chim. Acta, 1990, v. 231, p. 85.
8. Rigin V.I. // Analyt. Chim. Acta, 1993, v. 283, p. 895.

**ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА РУД,
МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

В.Г. Цимбалист, Г.Н. Аношин, А.А. Васильева, Н.П. Голованова
Аналитический центр ОИГГМ СО РАН, Новосибирск

В докладе обобщен опыт работы авторов в течение более 20 лет. Рассмотрены проблемы и задачи при определении кларковых содержаний (микроконцентрации - $n \times 10^{-6}$ - $n \times 10^{-8}\%$) золота, серебра и платиноидов при проведении геохимических исследований, а также определение благородных металлов (БМ) в пробах, содержащих рудные концентрации при оценке месторождений. При этом анализировались пробы весьма разнообразные по минеральному составу: силикатные породы в основном ультраосновного характера, сульфидные, хромитовые, полиметаллические руды, молибдениты и т.д. Каждая из перечисленных групп требует различного подхода при анализе. Универсальной схемы не существует. В общем случае определения БМ возможны только комбинационными методами, включающими обязательную стадию концентрирования. Наибольшие трудности возникают при определении элементов платиновой группы (ЭПГ) в силу их физико-химических особенностей.

Стадия разложения пробы с целью количественного извлечения ЭПГ в раствор, по-видимому, самая трудная и ответственная. В докладе приведены результаты исследований и особенности вскрытия различных образцов разными методами: обработкой кислотами, сплавлением и низкотемпературным спеканием с окислительной смесью, жидкостное фторирование. Рассмотрены достоинства и недостатки каждого способа и возможность их использования для конкретных проб. Из многих анализируемых объектов хромиты - один из наиболее трудных при разложении. Предложен принципиально новый подход для разложения хромитов - механохимическая активация при сверхтонком измельчении с последующим выщелачиванием БМ кислотами.

Концентрирование БМ. Обсуждаются вопросы группового выделения и концентрирования металлов, полнота извлечения, селективность. Особое внимание уделено экстракции, поскольку этот способ концентрирования отличается от других методов своей эффективностью, простотой и быстротой выполнения. Кроме того, важным преимуществом при

определении кларковых содержаний является относительно малая опасность загрязнения и потеря за счет сокращения длительных операций соосаждения, фильтрования, выпаривания. Учитывая состояние металлов в солянокислых растворах, полученных после разложения проб, был изучен ряд азотсодержащих экстрагентов, эффективных для ЭПГ. Был выбран первичный ароматический амин - алкил(октил)анилин (АА). Исследованы зависимости: кислотность раствора, концентрация металла и экстрагента, соотношение водной и органической фаз, влияние макроосновы. Показано, что при экстракции из реальных растворов, сложных по составу, в органическую фазу переходят часть цветных металлов и железо, находящиеся в растворе в виде анионов. Влияние этих металлов на дальнейшее определение ЭПГ устраняется легкостью их реэкстракции из экстракта соляной кислотой (2М НСl). Однако экстракция палладия в присутствии большого количества меди, железа и др. уменьшается. С целью количественного извлечения палладия одновременно с другими БМ исследовано применение смеси АА с серусодержащими экстрагентами: АА с диэтилгексилдитиофосфорной кислотой (ДЭГДФК) и АА с сульфидами нефти. Установлено, что концентрирование ЭПГ экстракцией при анализе молибденитов невозможно. Молибден экстрагируется также АА и разрушает его. В связи с этим изучена возможность предварительного сорбционного отделения ЭПГ от макроосновы сорбцией. В качестве сорбентов опробованы: полимерный тиоэфир, сорбенты ряда Полиорге (синтезированных и изученных в ГЕОХИ РАН). Выбран полимерный тиоэфир, который количественно извлекает одновременно Pt, Pd, Ru, Rh, Au, Ag.

В случае определения золота и серебра для их концентрирования выбраны экстрагенты: на золото - соли четвертичного аммониевого основания в хлоридной или бромидной форме или сульфиды нефти; на серебро - ДЭГДФК или изопропилметилтиокарбоминат (ИПМТК). Для совместного извлечения золота и серебра в один экстракт выбрана смесь ИПМТК и сульфида нефти.

Методы определения концентрации БМ в концентрате.

Предпочтение отдавалось атомно-абсорбционному методу, который позволяет проводить измерения концентраций непосредственно в экстракте. В зависимости от определяемых содержаний использованы разные варианты: беспламенная атомизация и пламя. На всех этапах измерения подобраны оптимальные параметры. Для этого изучены зависимости

ПЛ-16

аналитического сигнала от условий термической обработки при беспламенной атомизации, режимов распыления экстракта в пламени воздух-ацетилен-толуол. Исследованы взаимные влияния, влияния "третьих" элементов и способы их подавления; влияние концентрации экстрагента на величину сигнала и т.д. Сочетание двух способов атомизации позволяет определять БМ в широком интервале содержаний от $n \times 10^{-8}\%$ до $n \cdot 10^{-2}\%$.

Использовался также атомно-эмиссионный метод по способу "вдувание - просыпка". В этом случае экстракт озольали, смешивали со спектральным буфером и вводили в плазму дуги. Установлено отсутствие взаимных влияний БМ до 100 кратного избытка каждого.

Также показана возможность определения БМ в анализируемых объектах в концентрате - сорбенте ренгенофлуоресцентным методом.

Эталонные растворы органические готовились двумя способами: 1. получение исходного раствора экстракцией (концентрация определяемого элемента 1000 мкг/мл) с последующим разбавлением до рабочих концентраций; 2. получение рабочих концентраций экстракцией из разбавленных водных растворов (для разных точек градуировочного графика). Ход графиков совпадает для двух способов; выбран менее трудоемкий - первый. Установлена высокая стабильность органических растворов, что позволяет использовать их практически до полного расходования и исключает необходимость приготовления эталонов для каждой партии анализируемых проб.

Метрологические характеристики методов.

Правильность экстракционно-атомно-спектральных методов подтверждена анализом стандартных образцов и методом "введено - найдено".

Пределы обнаружения, %: Pt, Ru - 1×10^{-6} ; Pd, Rh - $1-2 \times 10^{-7}$; Au, Ag - $1-2 \times 10^{-8}$ атомно-абсорбционным методом; при атомно-эмиссионном окончании $5 \times 10^{-7}\%$ для всех металлов.

Погрешность методик зависит от определяемых содержаний, характера образца и лежит в пределах 10 - 30 %.

**РАЗРАБОТКА АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПЛАТИНОИДОВ В
ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА ОСНОВЕ
ДВУСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА И ФОТОДИОДНОЙ МАТРИЦЫ**

С.Б.Заякина, Г.Н. Аношин, П.А.Герасимов

Аналитический центр ОИГГМ СО РАН, Новосибирск

Одновременное экспрессное определение золота, серебра и платиноидов в различных объектах при проведении геолого-геохимических исследований является крайне важной и необходимой задачей. С одной стороны это связано с расширением поисковых работ на благородные металлы в России ввиду их валютной ценности. С другой стороны благородные металлы вследствие их химической инертности являются тонкими индикаторами различных геолого-геохимических процессов.

В последнее время все большее внимание аналитиков привлекают плазменные источники возбуждения спектров (дуговые и высокочастотные плазмотроны), имеющие высокие аналитические характеристики: надежную стабильность параметров плазмы, низкие пределы обнаружения, слабое влияние основы.

Особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно в твердой фазе. Экспериментальная установка включает двухструйный плазмотрон, дифракционный спектрограф средней дисперсии, регистрация спектров ведется с помощью многоканального анализатора спектральной информации МАСИ-10, на основе фотодиодной матрицы, который отцифровывает полученные оптические сигналы и передает их для дальнейшей обработки в ЭВМ. Работа МАСИ поддерживается пакетом прикладных программ, который реализует следующие возможности:

- настройку прибора МАСИ на оптимальный режим работы,
- регистрацию спектров, их визуализацию, обработку и хранение на диске;
- калибровку прибора по длинам волн;
- построение градуировочных графиков определяемых элементов по заданному набору спектральных линий,

- расчет концентраций определяемых элементов, статистическую обработку результатов измерений, выдачу результатов анализа в табулированном виде.

Программное обеспечение (ПО) атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих частей:

1. Модуль регистрации спектральной информации.
2. База данных зарегистрированных спектров.
3. Модуль калибровки по длинам волн.
4. База данных аналитических спектральных линий элементов.
5. Модуль построения градуировочных графиков.
6. Программы определения концентраций и статистической обработки результатов измерения.

Спектр плазмы дуэструйного плазмотрона существенно отличается от спектра дуги постоянного или переменного тока, что существенно ограничивает возможности использовать для расшифровки спектра имеющиеся атласы и таблицы спектральных линий. В связи с этим нами проведена большая работа по составлению базы данных по аналитическим линиям всех благородных металлов. Мы использовали широко известные таблицы спектральных линий Гаррисона, Зайделя, Калинина, Русанова, Арнаутова, а также таблицы спектральных линий Бауманса, Андерсона, Форстера и Парсона, где указаны наиболее чувствительные аналитические линии элементов в аргоновой индуктивно-связанной плазме, а также возможные наложения от других элементов. В обработанной нами базе данных для каждого определяемого элемента имеется порядка 15 -20 аналитических линий во всем используемом диапазоне длин волн, включая также наложения от сопутствующих элементов в рудах и горных породах. Наложения сопутствующих элементов могут существенным образом исказить результаты анализа. Для примера в таблице I приведены результаты анализа образцов сравнения, приготовленных на основе сульфидных пород, по нескольким линиям палладия, в скобках указано относительное стандартное отклонение для среднего результата по трем параллельным. Наложение линий железа на аналитическую линию Pd I 340,458 нм и никеля на Pd I 324,270 нм существенно влияет на результаты анализа. В дальнейшем, для палладия в качестве аналитической линии выбрана Pd I 342,124 нм, для которой получены более достоверные результаты.

Таблица 1

Сравнение результатов анализа по различным линиям палладия

Введено (г/г)	Найдено по разным линиям палладия		
	I 340.458 нм	I 342.124 нм	I 324.270 нм
162	228 (0.28)	163 (0.26)	188 (0.23)
970	934 (0.069)	972 (0.071)	945(0.075)

Для демонстрации возможностей программного обеспечения приводятся градуировочные графики и распечатки спектров исследуемой пробы. На рис.1 приведен вид спектра, который наблюдает аналитик на экране монитора в ходе проведения анализа. С помощью специальной подпрограммы имеется возможность выбрать определенный участок спектра и рассмотреть его в увеличенном масштабе (рис.2) Если это необходимо, оператор может вывести на экран в необходимом масштабе контур аналитической линии. Проведение аналитических определений, используя в качестве аналитического сигнала не интенсивность линии, определяемую как максимальное превышение над фоном, а площадь, ограниченную контуром спектральной линии, дает возможность существенно повысить аналитические характеристики метода: повысить надежность определений и снизить пределы обнаружения благородных металлов и платиноидов. В качестве примера на рис.3 приведен контур аналитической линии серебра Ag I 328.068 нм.

В результате проведенной работы по оптимизации условий возбуждения и регистрации аналитического сигнала, нами разработана методика определения золота, серебра и платиноидов в сульфидных породах. Получены пределы обнаружения (ppm или г/т) : Ag, Pd, Ru, Rh - $(1-4) \times 10^{-2}$, Au, Os - $(7-9) \times 10^{-2}$, Pt - 5×10^{-2} .

Градуировочные графики для этих элементов имеют хороший, концентрационный ход. Для примера на рис.4 приведен градуировочный график для серебра по линии Ag I 328.068, как видно, он имеет линейный ход на три порядка концентраций. Аналогичный ход имеют градуировочные графики для золота и платиноидов.

**ОБНАРУЖЕНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОЦЕНКА УРОВНЕЙ
СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-п-ДИОКСИНОВ
В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ГХ/МС.**

С.В.Морозов, Т.А.Асташева, А.И.Валков, В.Ф.Стариченко

**Новосибирский институт органической химии СО РАН, г.Новосибирск
Институт климатической и экспериментальной лимнологии СО РАН, г.Новосибирск**

Одной из глобальных экологических проблем в настоящее время является загрязнение объектов окружающей среды суперэкоотоксикантами, к которым относятся полихлорированные дибензо - п - диоксины (ПХДД) и родственные им соединения, среди которых наиболее опасным является 2,3,7,8 - ГХДД. Диоксины образуются в технологических процессах химической, целлюлозно-бумажной, металлургической и других отраслей промышленности, при сжигании отходов, особенно содержащих полихлорвинил и другие хлорорганические соединения, этилированного бензина, дизельного топлива и т.п. Кроме того, диоксины присутствуют в некоторых пестицидах и других промышленных химических продуктах.

Проблема оценки масштабов и степени загрязнения ПХДД и их аналогами территории Сибири, где сосредоточены крупные промышленные комплексы и заводы, весьма актуальна.

Сложность аналитического определения ПХДД связана с тем, что помимо высокой чувствительности (ПДК для воды 25 пг/л), селективности, избирательности и воспроизводимости необходимо подтверждение правильности идентификации и количественного определения.

В работе обсуждается разработанная авторами "Методика обнаружения, идентификации и оценки уровня содержания ПХДД в объектах окружающей среды". Методика реализована на ГХ/МС системе фирмы "Хьюлетт-Паккард", состоящей из газового хроматографа HP 6890A (кварцевая капиллярная колонка HP-1: 30 м • 0.25 мм • 0.25 мкм), масс-селективного детектора HP 5972A (чувствительность по ГХБ в режиме полного сканирования - 10 пг, в режиме регистрации индивидуальных ионов - 200 фг при соотношении сигнал/шум 10), аутосамплера, системы электронного контроля газовых потоков, автоматизированной системой обработки

данных "ChemStation" с библиотекой масс-спектров NIST CSD (62 тыс. соединений) на ПЭВМ HP Vectra 486.

Предел обнаружения индивидуальных изомеров ПХДД 20 пг/л для воды, 20 пг/кг для почвы и 0.2 - 2 нг/кг для пищевых продуктов. Погрешность измерения не превышает 50 %.

Общая схема пробоподготовки включает экстракцию различных матриц органическими растворителями с использованием, при необходимости, ультразвукового генератора, концентрирование, очистку на многослойной колонке с нейтральным, кислотным и щелочным силикагелем и очистку на колонке с окисью алюминия.

Наличие системы электронного управления газовыми потоками, ауто-сAMPLера и соответствующего программного обеспечения позволяет проводить идентификацию и количественный анализ ПХДД по заданным критериям в автоматическом режиме. Идентификация ПХДД проводилась в соответствии с международно признанной системой критериев контроля качества аналитических данных при определении ПХДД и критериями ЕРА, которыми являются: наличие синхронных пиков на масс-хроматограммах характеристичных ионов [для каждого изомера ПХДД выбирались четыре иона M^+ , $(M+2)^+$, $(M+4)^+$ и $(M-COCl)^+$], попадание всех пиков в соответствующие окна времен удерживания, отсутствие наложений на хроматографические пики, правильное соотношение площадей пиков характеристичных ионов, отношение сигнал/шум больше 3, эффективность экстракции от 40 до 150%.

Разработанная методика была использована для анализа объектов окружающей среды (питьевые, поверхностные и сточные воды, почвы) и пищевых продуктов (молоко) некоторых районов Новосибирской области и Алтайского края, выбросов установок сжигания органических отходов и кубовых остатков производства хлорфенолов (г. Кемерово). Одновременно с ПХДД проводился анализ на ПХБ.

Для экспрессного оперативного контроля разработана методика анализа объектов окружающей среды на содержание ПХДД, реализованная на хроматографе "Модель 3700" с электронно-захватным детектором, кварцевой

ПЛ-18

капиллярной колонкой собственного изготовления (50 м • 0.22 мм • 0.3 мкм, фаза SE - 54) и автоматизированной системой обработки данных "ChromStar" с пределом обнаружения 3 нг/мл.

Разработанные методики позволяют проводить исследования по оценке масштабов и степень загрязнения территории Сибири ПХДД и их аналогами. В результате проведения таких работ накапливаются данные для:

- установления зон загрязнения и уровней содержания ПХДД и их аналогов в объектах окружающей среды;
- выявления диоксиногенных технологий и производств;
- оценки риска воздействия диоксинового фактора на здоровье населения;
- разработки мер по защите природной среды и населения от ПХДД и их аналогов;
- создания системы локального мониторинга ПХДД и их аналогов в наиболее загрязненных районах Сибири.

В область аккредитации аккредитованного Испытательного аналитического центра НИОХ СО РАН входит идентификация и определение уровней содержания ПХДД в объектах окружающей среды.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Сичко А.И., Кобелева Т.А., Никонова Л.Г., Тоболкина В.А., Быкова В.В.,
Скрещцова Н.А., Наговицина Л.В., Наговицина Н.В., Насырова И.А.,
Угрюмова Т.А., Шаповалова Е.М., Балобанов Ф.К., Сусликова А.А.

Государственная медицинская академия

Тюмень

Электронные спектры поглощения широко применяются для идентификации органических соединений, так как они дают достоверную информацию о структуре вещества, позволяют подтвердить наличие в молекуле лекарственного препарата функциональных групп.

Для качественного определения соединений, имеющих близкую химическую структуру и поглощающих свет в одной области спектра, недостаточно двух общепринятых характеристик: положения максимума (λ_{max}) и интенсивности (ϵ) поглощения. Ряд авторов для более надёжной идентификации анализируемых веществ предлагают применять ещё и такие оптические параметры как полуширина поглощения ($\Delta\nu_{1/2}$), интегральная интенсивность ($\int \epsilon(\nu) d\nu$), сила осциллятора (f). Указанные характеристики нами были определены с целью идентификации лекарственных соединений производных индола, пурина, p -аминобензойной кислоты, гидразина, имидазола, фурана, сложных эфиров карбоновых кислот, гидрированных пяти- и шестичленных азотсодержащих циклов, а также соединений, в состав которых входят меркапто- и тиоксогруппы.

Положение максимумов, интенсивность поглощения и значение оптических характеристик зависит от концентрации ионов водорода. Поэтому изучение спектров поглощения в УФ - области исследуемых лекарственных препаратов проводили при различном значении рН среды (2 и 12), с целью получения ионизированной и молекулярной формы вещества. Для вычисления полуширины полосы поглощения измеряли расстояния в шкале длин волн, между точками спектральной кривой, в которых интенсивность поглощения равна половине максимальной.

Интегральную интенсивность, характеризующую полную энергию поглощенную системой рассчитывали с использованием величины $\Delta\nu_{1/2}$ и ϵ .

Этот параметр применяли для нахождения силы осциллятора, определяющей вероятность электронного перехода между двумя состояниями и тип перехода.

Оптические характеристики УФ - спектров поглощения
лекарственных веществ

Спектрофотометрируемая форма	λ_{max} , нм	ϵ	$\Delta\nu_{1/2}$	$\int \epsilon(\nu) d\nu \times 10^8$	f'
1	2	3	4	5	6
Физостигмина салицилат					
Ионизированная	241	18404	4878	0,95	0,41
	301	6534	3902	0,27	0,12
Молекулярная	234	11993	8204	1,05	0,45
	298	6452	4917	0,34	0,15
Эргометрина малеат					
Ионизированная	311	8278	6115	0,54	0,23
Молекулярная	309	9007	5952	0,57	0,25
Стрихнина нитрат					
Ионизированная	254	12883	5088	0,70	0,30
Молекулярная	255	12863	5404	0,74	0,32
Андроксон					
Ионизированная	356	22460	5675	1,35	0,58
Молекулярная	445	24900	5543	1,47	0,64
Диазолин					
Ионизированная	284	19892	4976	1,05	0,45
Молекулярная	286	20902	5387	1,20	0,52
Ацетилцистеин					
Ионизированная	233	5760	6189	0,38	0,16
Цистеин					
Ионизированная	236	8360	7359	0,65	0,28
Мерказолил					
Ионизированная	244	12400	5207	0,69	0,30
Молекулярная	251	15400	5696	0,93	0,40
Меркаптопурип					
Ионизированная	310	18700	3094	0,62	0,27
	231	11400	9689	1,17	0,51
Молекулярная	325	18600	3632	0,72	0,31

		Тетурам			
Ионизированная	260	24900	8013	2,10	0,91
		Тиацетазон			
Ионизированная	341	29000	5647	1,74	0,75
Молекулярная	321	38950	4835	2,00	0,86
		Метисазон			
Ионизированная	375	17000	8890	1,60	0,69
Молекулярная	353	20100	4698	1,00	0,43
		Азотиоприн			
Ионизированная	280	13310	5659	0,80	0,34
Молекулярная	285	14420	6352	0,97	0,42
		Аллопуринол			
Ионизированная	250	5036	2931	0,16	0,07
Молекулярная	226	6397	2927	0,20	0,09
	257	5172	3173	0,17	0,08
		Рибоксин			
Ионизированная	249	11266	4494	0,54	0,23
Молекулярная	254	12875	5100	0,70	0,30
		Теобромин			
Ионизированная	272	11171	4924	0,58	0,25
Молекулярная	275	10089	4373	0,47	0,20
		Теофиллин			
Ионизированная	270	12486	4315	0,57	0,25
Молекулярная	275	8720	3251	0,30	0,13
		Этаден			
Ионизированная	281	14070	6788	1,01	0,44
Молекулярная	287	8794	3704	0,35	0,15
		Алпрессин			
Ионизированная	210	29889	4753	1,51	0,65
Молекулярная	218	48841	2947	1,53	0,66
		Анестезин			
Ионизированная	225	11563	4963	0,61	0,26
	279	4129	5468	0,24	0,10
Молекулярная	283	12554	5845	0,78	0,33

ПЛ-19

		Дикаин			
Ионизированная	227	17147	4663	0,85	0,37
	312	14741	5424	0,86	0,37
Молекулярная	221	8122	5212	0,45	0,21
	305	19554	5388	1,12	0,48
		Новокаинамид			
Ионизированная	220	10545	5977	0,67	0,29
Молекулярная	272	16089	5847	1,00	0,43
		Новокаин			
Ионизированная	225	11457	5419	0,66	0,28
	289	8729	6143	0,57	0,25
Молекулярная	284	16912	6174	1,11	0,48
		Анабазина гидрохлорид			
Ионизированная	259	3364	3197	0,11	0,48
Молекулярная	261	1936	3809	7,80	0,034
		Гигроний			
Ионизированная	227	25404	4102	1,11	0,48
Молекулярная	226	25154	4318	1,16	0,50
		Диоксоний			
Ионизированная	226	26171	4318	1,20	0,52
Молекулярная	226	24473	2470	0,64	0,28
		Меллектин			
Ионизированная	227	19343	6180	1,28	0,55
Молекулярная	222	28739	6587	2,00	0,87
		Пирилен			
Ионизированная	219	6252	6,215	0,41	0,18
Молекулярная	219	11151	6,832	0,81	0,35
		Пиперазина адипинат			
Молекулярная	210	468	2882	0,40	0,006
		Пирумекани			
Молекулярная	210	12385	4418	0,58	0,25
		Пирроксан			
Ионизированная	207	24007	7891	2,00	0,87
	231	12951	4550	0,63	0,27

Молекулярная	211	21405	5771	1,31	0,57
	230	13505	4416	6,50	0,27
Ганглерон					
Ионизированная	260	10117	5310	0,57	0,25
Молекулярная	260	10117	4683	0,50	0,22
Дибазол					
Ионизированная	269	9500	2396	0,24	0,10
Молекулярная	243	5475	3053	0,18	0,08
	279	7400	3274	0,26	0,11
Ксантинола никотинат					
Ионизированная	267	12250	4709	0,61	0,26
Молекулярная	270	10875	4673	0,54	0,23
Феникаберан					
Ионизированная	307	15000	8085	1,29	0,56
Молекулярная	299	22400	6083	1,45	0,63

Величины рассчитанных оптических характеристик ионизированной и молекулярной форм исследуемых соединений, приведенные в таблице, отличаются друг от друга, что свидетельствует о разной энергии электронных переходов в кислой и щелочной средах. Величины полуширины полосы поглощения имеют достаточные значения, что обуславливает высокую воспроизводимость и точность определения. Значение интегральной интенсивности полос поглощения лекарственных веществ составляют $0,16 \cdot 10^8$ - $7,80 \cdot 10^8$ и показывают полное количество энергии, затраченной на электронные переходы. Сила осциллятора полос спектров поглощения находится в пределах 0,006 - 0,910, это подтверждает существование разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронных переходов при поглощении света исследуемыми соединениями.

Полученные данные показывают, что величины молярного показателя, полуширины полосы поглощения, интегральной интенсивности и силы осциллятора позволяют различать вещества с близкой химической структурой. Поэтому данные оптические характеристики можно использовать для отличия исследуемых лекарственных препаратов от полупродуктов синтеза и соединений сходных по химическому строению с анализируемыми веществами.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ . СОСТОЯНИЕ , ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ

О.В.Шуваева

Институт неорганической химии СО РАН

Аналитическая химия водных экосистем переживает в настоящее время период бурного развития, что обусловлено огромной потребностью в достоверной аналитической информации об их реальном состоянии благодаря существенному воздействию на окружающую среду и человека. В рамках настоящего обзора рассматриваются природные воды, которые включают пресные и морские (океанические) воды. В изучении процессов, связанных с загрязнением окружающей среды, особая роль принадлежит микроэлементам, главным образом металлам, которые являются одновременно и компонентами жизненно важных биологических систем и продуктами техногенного происхождения.

Аналитическая процедура определения содержания элементов в водах является многостадийной и включает: пробоотбор, пробоподготовку, инструментальный анализ. На первый взгляд вода представляется достаточно простым объектом анализа, однако с позиции элементного состава является очень сложной системой, включающей различные элементы в концентрациях, отличающихся друг от друга в десятки тысяч раз. Для вод различной природы соотношения макро- и микрокомпонентов могут различаться весьма существенно. Для морских вод содержание микроэлементов Си, Mn, As, Ag, Со, Zn и Hg сравнимо с пресными; для Sb, Cr, Pb, Cd и РЗЭ концентрации различаются в 10-100 раз, в то же время содержания Са, Mg, Na, К, Сl и Br в морских водах превышают таковые в пресных в десятки тысяч раз. Сложный элементный состав природных вод приводит к проявлению эффектов взаимных влияний, искажающих результаты анализа. Другой важной особенностью, присущей природным объектам вообще и водам в частности, является многообразие форм нахождения элементов. Состояние элементов в природе-результат сложных взаимодействий органических и неорганических веществ. Металлы в водах могут находиться в виде растворенных ионов, взвешенных частиц, лабильных и стабильных комплексов, при этом различаются также формы связывания элементов, включающие ионные и ковалентные соединения. При определении содержания элементов в природных водах необходимо учитывать все

возможные формы нахождения и связывания, в противном случае результат анализа может оказаться ошибочным.

Одной из наиболее сложных проблем анализа природных вод является динамичный характер состава, предъявляющий особые требования к технике отбора, консервации, хранения и транспортировки проб. Отбор проб воды следует рассматривать как стадию, в значительной степени определяющую правильность последующего анализа, причем ошибки, допущенные в процессе отбора проб, не могут в дальнейшем быть исправлены даже самым квалифицированным аналитиком. Поэтому требования к отбору, консервированию и хранению проб воды строго регламентированы соответствующими нормативными документами.

Содержание большинства микроэлементов в природных водах отвечает диапазону концентраций от мкг/л до мг/л (ppb - ppm). Однако возможности инструментального анализа как правило ограничены, прямое определение на уровне ppb и ниже возможно при использовании масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТА ААС). Применение других методов анализа для определения следов элементов требует предварительного концентрирования. В практике анализа природных вод распространено абсолютное концентрирование путем упаривания, хотя при этом возникает проблема взаимного влияния элементов благодаря одновременному концентрированию микро- и макроэлементов. Относительное концентрирование с применением экстракции, сорбции, соосаждения, электрохимического выделения и генерации летучих соединений позволяет не только снизить пределы обнаружения аналитов, но и в значительной степени устранить межэлементные влияния за счет разделения определяемых и мешающих компонент.

Для целей элементного анализа вод пригоден весь арсенал аналитической техники, используемый в современной практике определения следов. Целесообразность применения того или иного метода зависит от решаемой задачи и определяется чувствительностью анализа, требованием многоэлементности, допустимой погрешностью определения, временными затратами и стоимостью анализа.

Благодаря высокой экспрессности атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный методы широко применяются для рутинного анализа природных вод. Главной проблемой электротермического определения микроэлементов является

устранение матричных влияний, которая решается благодаря выбору подходящих модификаторов, снижения температуры атомизации путем введения водорода в защитный газ, использованию пиропокрытий для получения более высоких температур на стадии озоления (минерализации). Как правило, чувствительность ЭТА ААС на 2-3 порядка выше, чем пламенной ААС, однако нельзя не учитывать тот факт, что межэлементные и матричные эффекты, риск систематической погрешности и случайная погрешность анализа для пламенной ААС существенно ниже. Поэтому представляют интерес исследования, направленные на снижение его пределов обнаружения за счет увеличения коэффициента использования атомного пара путем совершенствования конструкции распылителя, применения охлаждаемых атомных ловушек и вольфрамовой спирали. В сочетании с генерацией летучих соединений метод ААС позволяет определять ряд элементов (As, Sn, Pb, Te, Se, Ni) на уровне 10 нг/л и даже ниже. Атомно-флуоресцентная спектроскопия в сочетании с лазерным возбуждением обеспечивает пределы обнаружения до 1 нг/л.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с различными источниками возбуждения спектров широко применяется в анализе вод благодаря возможности одновременного определения широкого круга элементов, причем безусловное предпочтение отдается индуктивно связанной плазме (ИСП АЭС). К сожалению возможности ИСП-АЭС прямого обнаружения низких концентраций элементов ограничены, хотя предварительное концентрирование и сочетание с ультразвуковым распылителем позволяет снизить пределы обнаружения на 1-2 порядка. Простота и доступность дуговой АЭС делают ее пригодной для определения микроэлементов в природных водах в сочетании с дистилляционным концентрированием, причем дуговой плазматрон обеспечивает более воспроизводимые результаты по сравнению с дуговым разрядом благодаря отсутствию сильного дестабилизирующего влияния электрического поля. Менее распространены в качестве источников возбуждения для АЭС микроволновая плазма (МРП) и FANES (сочетание термической атомизации и нетермического возбуждения), обеспечивающий чувствительность определения на уровне ЭТА ААС во многоэлементном варианте.

Из масс-спектрометрических методов анализа природных вод несомненное предпочтение отдано индуктивно-связанной плазме в качестве источника ионов, позволяющей проводить прямое определение микроэлементов на уровне 1 мкг/л и ниже. Одна из наиболее серьезных проблем ИСП МС связана с матричными и

межэлементными эффектами, которые особенно существенны при прямом анализе вод с высокой минерализацией (морских и океанических); применение разбавления позволяет минимизировать эти эффекты при одновременном снижении чувствительности. Наиболее эффективно использование электротермического атомизатора или проволоочной петли, которое снижает фон и повышает коэффициент использования паров за счет ввода сухой пробы, варьирование программы атомизации уменьшает матричные и межэлементные влияния.

Одной из наиболее важных проблем микроэлементного анализа природных вод является достоверность полученной аналитической информации, которая в значительной степени определяется метрологическими параметрами применяемого инструментального анализа и прежде всего его правильностью. Как правило количественный анализ связан с применением калибровочных образцов, только метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением является безэталоновым, однако его реализация связана с решением проблем другого рода. При калибровании метода должно обязательно выполняться условие идентичности образцов сравнения анализируемому образцу по составу, в противном случае необходимо убедиться в том, что различие в составе не приводит к искажению результатов анализа. В наибольшей степени этому условию отвечают стандартные образцы состава. Создание подобных образцов - очень сложная и трудоемкая задача, стандартные образцы состава дороги, поэтому в аналитических лабораториях широко применяются унифицированные методы анализа, основанные на применении упрощенных стандартных образцов. Унификация, однако, не упрощает, а усложняет саму процедуру создания методики анализа. При оценке правильности метода в анализе вод решающая роль принадлежит межлабораторному эксперименту, включающему несколько независимых аналитических методов, основанных на различных физических принципах.

Таким образом, современный химик-аналитик, занимающийся исследованиями в области аналитической химии природных вод, имеет в своем распоряжении достаточный арсенал инструментальных методов, пригодных для определения микроэлементов, среди которых значительная роль принадлежит атомно-спектральным методам. Однако следует крайне критично оценивать возможности инструментального анализа для решения конкретной аналитической задачи, принимая во внимание не только низкие пределы обнаружения, но и потенциально возможные источники систематических погрешностей.

**ОПЕРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРОДУКЦИИ
РАСТЕНИЕВОДСТВА**

Григорьев Ю.С., Прокушкин А.С., Пахарькова Н.В., Абакумова Н.В.,

Бучельников М.А.

Красноярский государственный университет

В настоящее время оценка загрязнения окружающей среды (воды, почвы и воздуха) производится главным образом на основе результатов химического анализа. Однако, из-за огромного числа видов самих загрязняющих веществ, источников их выбросов, а также сложности и высокой стоимости анализов организовать эффективный экологический мониторинг только средствами аналитической химии практически нельзя. Это невозможно еще и потому, что химико-аналитический контроль исключает комбинированный характер действия загрязнителей, когда влияние каждого из них может дополнять, усиливать или подавлять друг друга.

Между тем, многие из перечисленных трудностей удается преодолеть, если в традиционную схему экологического контроля ввести методы биологического анализа. Эти методы основаны на регистрации суммарного токсического действия на биотест сразу всех или многих из компонентов загрязнения и, таким образом, позволяет быстро и с минимальными затратами оценить, является ли анализируемая проба загрязненной или нет. После процедуры биотестирования дорогостоящему химическому анализу подвергаются лишь те немногие образцы, которые вызывают сомнения относительно их экологической безопасности.

К сожалению, несмотря на столь важное достоинство, биологические методы контроля загрязнения окружающей среды пока лишь ограниченно используются для решения практических задач. Это вызвано тем, что среди известных и утвержденных методов для биомониторинга может быть применено очень малое число приемов, позволяющих быстро и точно оценить величину токсического действия пробы на тест-организм. Среди них можно назвать систему Микротокс, использующую в качестве удобного для регистрации показателя состояния биотеста - фотобактерий - интенсивность их свечения. Однако этот метод, несмотря на его оперативность и ряд других положительных качеств, нельзя считать универсальным из-за присущей ему, как и всем биообъектам, специфичности реагирования на отдельные загрязнители, а также затруднительности его применения при работе с окрашенными и мутными средами.

Свободным от последнего недостатка является метод регистрации относительного показателя (ОП) замедленной флуоресценции (ЗФ) хлорофилла, который разрабатывается нами на кафедре экологии КрасГУ для быстрого определения токсического действия различных веществ на растительные организмы. Данный показатель, представляющий собой величину отношения интенсивностей двух компонент затухания свечения, не зависит от мутности и цвета анализируемой среды, формы и объема используемого биотеста и связан только с его физиологическим состоянием. С помощью разработанного нами автоматизированного фитотоксиметра ОП ЗФ может быть измерен в течении нескольких минут сразу у двенадцати образцов.

Степень действия тестируемых сред на микроводоросль хлорелла оценивали через величину условно названного нами "коэффициента токсичности" (КТ), который вычисляли по формуле:

$$КТ = 1 - (ЗФб/м)опыт / (ЗФб/м)контр.,$$

где (ЗФб/м)контр. и (ЗФб/м)опыт-отношение быстрой и медленной компонент ЗФ в контрольных (с водой) и опытных (с токсикантом) образцах. Расчет концентрации вещества производился автоматически на основе сравнения КТ опытных и, используемых в каждом измерении, нескольких эталонных растворов.

Исследования показали, что токсическое действие (КТ) растворов многих пестицидов, а также ряда других фитотоксических веществ повышается практически пропорционально росту логарифма их концентрации. Линейность сохраняется в диапазоне до двух порядков.

Одним из первых метод и аппаратура были успешно испытаны и внедрены на Нижне-Куранахской золотоизвлекательной фабрике (Якутия) для количественного экспресс-анализа цианидов непосредственно в пульповых растворах до и после их нейтрализации по сульфатной технологии. Чувствительность метода составила 0,1 мг CN/л, при точности анализа-10%, и его длительности, включая время на пробоподготовку, не более 10 минут. Столь же высокая эффективность данной разработки была показана на Многовершинной ЗИФ (Хабаровский край), работающей по хлоридной технологии нейтрализации циан-ионов. При этом было установлено, что качество обезвреживания стоков фабрики можно контролировать как по содержанию цианидов, так и по избытку в них "активного" хлора. И, наконец, данный биологический метод позволяет оперативно обнаруживать в воде формальдегид в концентрациях превышающих 0,1 мг/л и таким образом проводить анализ стоков ЗИФ, использующих это соединение для нейтрализации цианидов.

Значительные усилия были затрачены нами на разработку приемов оперативного биотестирования сточных вод промышленных предприятий г.Красноярска и края на микроводорослях. Благодаря созданию оригинального по конструкции многокуветного культиватора и выбору оптимальных условий выращивания водорослей стало возможным ограничить время хронического токсикологического эксперимента одними сутками. За это время удается получить до 3-4 поколений клеток тест-организма и обеспечить его высокую чувствительность к тяжелым металлам (ТМ), составляющую (в мг/л): ионы меди - 0,01, кадмия - 0,02, кобальта - 0,04, никеля - 0,1. Несколько худшие результаты, но на порядок быстрее получаются при определении токсического эффекта ТМ методом регистрации ОП ЗФ. В целом выполненные исследования показали, что с наибольшей эффективностью эти биотесты могут быть использованы для определения степени экологической опасности стоков целлюлозно-бумажного производства, а также предприятий цветной металлургии.

Принимая во внимание высокую чувствительность метода к некоторым гербицидам, нами была предпринята попытка оперативного выявления их остатков непосредственно в продукции растениеводства. Для решения этих задач в качестве тест-объекта была использована водоросль хлорелла, а исследуемых образцов - морковь и картофель. Исследования показали, что высокая чувствительность метода, полученная на чистых растворах прометрина и симазина (0,3 и 0,9 мкг/л, соответственно) не подтвердилась в модельных экспериментах, в которых растворы данных гербицидов вносились в клеточный сок, выделенный из корнеплодов моркови и клубней картофеля. В этих условиях линейная зависимость между КТ и концентрацией гербицидов нарушилась. Причиной тому - значительное влияние самого сока на показатели ЗФ водоросли, четко регистрируемое в отсутствии или при малых концентрациях гербицидов. Фоновая "токсичность" сока была особенно высокой у картофеля и имела при этом значительные сортовые различия.

С целью нейтрализации мешающего действия физиологически активных компонентов клеточного сока были проведены эксперименты по снижению концентрации конечных продуктов окисления фенольных веществ (хинонов, семихинонов, фенолят-анионов). Эти постоянно присутствующие в растении соединения характеризуются как важный фактор в неспецифических реакциях устойчивости растений и обладают высокой токсичностью для живых организмов. Среди использованных методов наибольшей эффективностью, в случае моркови, обладает диэтилдитиокарбамата натрия - ингибитор полифенолоксидазы. Добавка этого соединения в выделенный сок позволяет полностью (для моркови)

или частично (для картофеля) подавить его фитотоксичность. В результате можно оперативно обнаруживать остатки сим-триазиновых гербицидов в клубнях моркови, если их содержание в соке превышает 1 мкг/л.

К сожалению столь высокий результат не был достигнут для клубней картофеля. Вместе с тем обнаруженная нами высокая сортовая специфичность в его фитотоксичности дала основание предположить, что используемый методический прием может быть применен для тестирования устойчивости (иммунитета) клубней картофеля к поражению фитопатогенами. Высказанное предположение полностью подтвердили результаты микробиологических опытов, продемонстрировавших тесную связь между степенью подавления введенной в клубень фитотоксичности и величиной действия сока на водоросль хлореллу. Кроме того столь же тесная корреляция была обнаружена между КТ экстрактов фенольных соединений и самим соком. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о реальной возможности проводить экспрессную оценку устойчивости клубней картофеля к болезням. В результате можно не только характеризовать качество произведенной растениеводческой продукции, но и снизить ее потери за счет первоочередного использования наименее устойчивой и трудносохраняемой части урожая.

Весьма успешной оказалась и наша попытка использовать метод регистрации ОП ЗФ хлорофилла для оперативного мониторинга степени воздействия загрязнения воздушной среды на растения городской черты. С его помощью были обнаружены существенные отклонения в состоянии внешне не поврежденных деревьев сосны, а также ряда других древесных пород, произрастающих в районах г.Красноярска с повышенным уровнем техногенного загрязнения атмосферы. Полученные данные указывают на перспективность использования этой разработки для оперативного установления вокруг промышленных центров зон повреждения лесных участков, начиная с самых ранних его стадий.

Большую практическую значимость для интегральной, недорогой и масштабной оценки уровня загрязнения воздушного бассейна городов, мест отдыха населения, санитарных зон промышленных предприятий имеют результаты использования разрабатываемого метода и аппаратуры в работах по "активной" лишеноиндикации. На примере г.Красноярска было показано, что лишайники, которые являются признанными индикаторами чистоты атмосферы, после 3 недель нахождения в наиболее загрязненных районах города имели показатели своей "жизнедеятельности" в 10 раз более низкие, чем в пригородной зеленой зоне.

**РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ
ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С
НИЖНИМ ПРЕДЕЛОМ ОБНАРУЖЕНИЯ 0,1 МКГ/Л**

А.А.Ефремов, А.И.Рубайло

Институт химии природного органического сырья СО РАН,
г. Красноярск

Проблема охраны окружающей среды, порожденная развитием современной цивилизации, имеет в настоящее время первостепенное значение. Введение в оборот большого числа органических и неорганических веществ, ранее отсутствовавших в биосфере, привело к такому уровню химизации жизни человека и изменению биосферы, который представляет реальную угрозу существования самого человека. В связи с этим весьма актуально резкое снижение вредных выбросов в окружающую среду, для чего требуется контроль за уровнем загрязнения химическими веществами воздуха, воды и почвы на уровне 10^{-5} - 10^{-10} %.

В настоящее время существует несколько методик определения фенольных соединений в воде, принципиальные стороны которых различаются методом концентрирования и методом детектирования малых количеств таких соединений. Так, фотометрическое определение фенольных соединений с 4-аминоантипирином [1] в соответствии с ГОСТ 2874-82 не дает истинного содержания индивидуальных фенольных соединений, и согласно международному стандарту ИСО 6439 эту величину называют "фенольный индекс" [2].

Селективный анализ фенольного загрязнения воды, выполняемый газохроматографическим методом согласно ИСО 8165 [2] с предварительным концентрированием экстракцией фенольных соединений диэтиловым эфиром и детектированием индивидуальных соединений пламенно-ионизационным детектором, также имеет два существенных недостатка:

1. Большие потери фенольных соединений вследствие заметной растворимости эфира в воде.
2. Нижний предел обнаружения фенола согласно ИСО 8165 составляет 10 мкг/л.

В данной работе представлена более совершенная методика определения индивидуальных фенольных соединений методом газо-жидкостной хроматографии, которая исключает недостатки методик ИСО 6439 и ИСО 8165.

Питьевая вода, забираемая из открытых водоисточников, может содержать фенол, крезол, гваякол, тимол, ксиленол, гидрохинон, резорцин, нафтол и другие как результат пирогенного разложения топлива, древесины и горючих сланцев, а также вследствие их попадания в водоисточники с бытовыми и сточными водами ряда промышленных предприятий. Кроме

того вода, предназначенная для нужд населения и поступающая на насосные станции городов, подвергается хлорированию, в результате чего образуются хлорпроизводные фенолов, которые также относятся к приоритетным токсикантам. Согласно СанПиН допустимые концентрации приоритетных фенольных соединений составляют: для фенола - 1,0 мкг/л; для крезолов - 4,0 мкг/л; для трихлорфенола - 4,0 мкг/л; для пентахлорфенола - 10,0 мкг/л; для гидрохинона - 200,0 мкг/л [3].

Известно, что нижний предел чувствительности пламенно-ионизационного детектора на органические соединения составляет в лучшем случае 5-10 мг/л. Тогда при концентрировании примесей, имеющихся в питьевой воде, в 1000 раз (из литра воды сконцентрировать в 1 мл эфира) нижний предел обнаружения примесей будет равен 5-10 мкг/л.

Для надежного и воспроизводимого фиксирования фенольных соединений на уровне предельно допустимых концентраций и ниже необходим более чувствительный детектор, чем пламенно-ионизационный. Для этого может быть с успехом использован детектор электронного захвата (ДЭЗ), чувствительность которого к галогенсодержащим соединениям на 2-3 порядка выше. В связи с этим содержащиеся в воде хлорфенолы после предварительного концентрирования в 100-1000 раз легко детектируются ДЭЗ с исходной концентрацией 0,1 мкг/л и ниже.

Нами проведены исследования по определению наиболее оптимальных условий хроматографического разделения хлорфенолов - дихлорфенола, трихлорфенола и пентахлорфенола. Эффективность разделения хлорфенолов исследовалась на шести различных колонках из стекла длиной от 0,5 до 2,0 м с сорбентами: полисорб-1; SE-30; XE-60; OV-17; OV-225; OV-210, нанесенные на инертон-супер. Установлено, что наилучшее разделение хлорфенолов наблюдается на колонке OV-225, причем критерий селективности K_s для пар дихлорфенол-трихлорфенол и трихлорфенол-пентахлорфенол на колонке 0,5 м с 3% OV-225 составляет 0,5-0,8. Оптимальными условиями их разделения является температура колонки 150 °С, расход газа-носителя - 40-50 мл/мин.

Что касается фенола, крезола, гидрохинона и других фенольных соединений, не имеющих в своем составе галогенов, то для их детектирования с применением ДЭЗ необходимо проводить их хлорирование или бромирование.

Известно, что реакция бромирования фенольных соединений протекает достаточно быстро и количественно с использованием в качестве бромлирующего агента бромной воды или бромид-броматной смеси [4]. Нами установлено, что реакция бромирования фенола, крезола, нафтола, гидрохинона и резорцина протекает в эфире бромид-броматной смеси в присутствии серной кислоты количественно (остаток фенольных соединений после реакции бромирования не превышает 0,5-1,0 % от взятого количества) за 0,5 часа с образованием соответствующих бромпроизводных (наиболее вероятно образование трибромпроизводных по аналогии с фенолами). После завершения реакции бромирования в реакционную смесь добавляют $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для удаления избытка брома и полученный раствор хроматографируют с использованием той же колонки с применением ДЭЗ.

С помощью такого перевода фенольных соединений в их бромпроизводные нижний предел обнаружения снижается при концентрировании проб воды 0,5 л в 1 мл эфира до 0,05-0,1 мкг/л анализируемой воды.

Для извлечения фенольных соединений из питьевой воды кроме экстракционных методов успешно применяются адсорбционные методы (твердофазная экстракция). В качестве адсорбентов для твердофазной экстракции фенольных соединений применяют пористые полимерные сорбенты, силикагели, синтетические углеродные сорбенты, активированные угли,

Нами проведены исследования по определению эффективности извлечения фенольных соединений из воды с применением концентрационных патронов со следующими сорбентами: полисорб-1; силикагель марки КСК; диапак; активированный уголь марки БАУ. В качестве десорбирующего агента были использованы метанол, диэтиловый эфир, ацетонитрил.

Установлено, что степень извлечения индивидуальных фенольных соединений из воды максимальна в случае применения активированного угля марки БАУ и составляет 74,4-100 % (см. таблицу), причем для

Таблица

Степень извлечения (R) фенолов из 0,5 л воды и относительные стандартные отклонения S_r при $n=4$ (концентрационный патрон 55мм×11мм БАУ, зернение 0,25-0,50 мм, скорость прокачки воды 25 мл/мин.)

Вещество, значение ПДК, мкг/л	Концентрация фенолов (ед. ПДК)					
	0,1		1,0		10,0	
	R, %	S_r	R, %	S_r	R, %	S_r
Фенол, 1,0	100,0	0,05	97,0	0,03	97,5	0,04
Крезол, 4,0	95,5	0,03	94,0	0,04	93,8	0,05
Дихлорфенол, 4,0	85,1	0,06	86,0	0,05	80,9	0,06
Трихлорфенол, 4,0	82,2	0,04	88,4	0,05	74,4	0,06
Пентахлорфенол, 10	82,4	0,04	86,3	0,05	77,0	0,06

обеспечения полной десорбции фенольных соединений необходимо не более 20 мл диэтилового эфира.

Литература.

1. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод, М., Химия, 1984.
2. Г.С.Фомин, А.Б.Черкис. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам, М., Геликон, 1992.
3. СанПиН 4630-88, Минздрав СССР, М., 1988.
4. В.Лейте. Определение органических загрязнителей питьевых, природных и сточных вод, М., Химия, 1975.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЗОТРОПНО ПОГЛОЩАЮЩИХ СВЕТ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В.А.Ананьев

Кемеровский госуниверситет, Кемерово

Закон Бера устанавливает линейное соответствие между концентрацией примеси и обусловленной ею оптической плотностью. При этом обычно подразумевается, что рассматриваются образцы, в которых примесь ориентационно - разупорядочена, например, жидкие растворы. В литературе указывается, что для примеси ориентационно упорядоченной в твердой фазе измерения необходимо проводить в поляризованном свете на образцах, специальным образом ограниченных и ориентированных относительно луча анализирующего света. Такое усложнение эксперимента необходимо для того, чтобы обеспечить изотропное поглощение света образцом. Определение же концентрации анизотропной примеси по закону Бера, исходя из поглощения неполяризованного света, должно приводить к ошибкам, которые, например, для аксиально-анизотропной примеси в одноосном кристалле могут быть весьма значительными [1]. В настоящей работе рассматривается простая методика определения концентрации примеси, ориентационно - упорядоченной в твердой фазе, из спектров оптического поглощения в неполяризованном свете, не требующая сложной предварительной подготовки образцов.

Поглощение света анизотропным центром характеризуется тензором молярного коэффициента поглощения (МКП) с главными значениями $\varepsilon(i)$, где $i = x, y, z$ - направления моментов дипольного перехода. Для удобства примем, что для изотропной матрицы ось z совпадает с направлением луча анализирующего света (случай 1), а для одноосного кристалла с оптической осью (случай 2). Оси x и y лежат в плоскости ей перпендикулярной. Если направления моментов дипольного перехода в анизотропном центре не совпадают с указанными выше, необходимо рассматривать эффективные значения.

При этих условиях оптическая плотность в неполяризованном свете, обусловленная поглощением примеси, - A следующим образом зависит от ее содержания - N в образце (случай 1):

$$2 \cdot 10^{-A} = 10^{-\varepsilon(x)N} + 10^{-\varepsilon(y)N} \quad (1)$$

Для случая 2 :

$$-(A+A_0)_{10} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-s(x) N - 1K} + (\alpha - 1/2) 10^{-s(y) N - 1K} + (1 - \alpha) 10^{-s(z) N - 1K/m} \quad (2)$$

где A_0 - фоновое поглощение матрицы в отсутствие примеси; K и K/m - главные значения тензора коэффициента поглощения матрицы; m - степень анизотропии поглощения с/о света; $\alpha = (\cos^2 \theta + 1)/2$; θ - угол между направлением луча анализирующего света и оптической осью; l - толщина образца.

Как видно, уравнение (1) является частным случаем уравнения (2). Таким образом, решения полученные для последнего легко распространить на случай 1 при следующих условиях: собственное поглощение матрицы отсутствует и $\alpha = 1$. Поэтому в дальнейшем будет анализироваться только уравнение (2).

Из выражения (2) следует, что оптическая плотность в неполяризованном свете, обусловленная поглощением примеси ориентационно-упорядоченной в твердой фазе, зависит от:

- собственного поглощения матрицы;
- ориентации образца относительно луча анализирующего света;
- степени анизотропии поглощения света матрицей и примесью;
- и не является линейной функцией содержания последней в образце.

Очевидно, что имеющиеся рекомендации по использованию поляризованного света и определенной огранки образцов и их ориентации относительно луча анализирующего света направлены на выделение одной из компонент тензора МКП. Таким образом, многофакторный эксперимент замещается на однофакторный. Анализ уравнения (2), аналогичный проведенному в [2], показывает, что такой подход не является оптимальным, так как небольшие неточности в огранке и выставлении образцов должны приводить к значительным ошибкам в определении концентрации примеси. В то же время, при некоторых условиях можно использовать данные многофакторного эксперимента для определения концентрации примеси без проведения сложных расчетов.

Разложим экспоненты в обеих частях уравнения (2) в ряд Тейлора. При малых значениях оптической плотности, обусловленной поглощением примеси, $-A(\min)$ можно пренебречь всеми членами ряда, кроме двух первых. Тогда

$$-1K + A_0 + A(\min)/N = 10 \left\{ \frac{s(x)}{2} + (\alpha - 1/2) s(y) - \alpha s(z) \right\} + s(z) \quad (3)$$

При отсутствии собственного поглощения матрицы уравнение (3) приводится к виду:

$$A(\min)/N = s(x)/2 + (\alpha - 1/2) s(y) + (1 - \alpha) s(z) \quad (4)$$

В области больших оптических плотностей - $A(\max)$ двумя первыми слагаемыми в правой части уравнения (2) можно пренебречь. Следовательно:

$$A(\max) = s(z) N - \lg(1 - \alpha) \quad (5)$$

Если собственным поглощением матрицы можно пренебречь, то:

$$A(\max) = s(\min) N - \lg b(\min) \quad (6)$$

где $s(\min)$ - минимальное из главных значений тензора МКП; $b(\min)$ - сомножитель перед экспонентой, в которую входит $s(\min)$.

Из уравнений (3), (5) и (6) следует, что между содержанием примеси в образце и оптической плотностью в неполяризованном свете, обусловленной ею, имеется линейное соответствие в области малых и больших ее значений. При этом коэффициенты пропорциональности можно рассматривать как эффективные коэффициенты экстинкции. Таким образом, указанные выше уравнения представляют собой математическое описание модифицированного закона Бера. Оценим границы его применения.

В области малых оптических плотностей появление ошибки - γ связано с тем, что вместо всего ряда Тейлора, в который разлагаются экспоненты, принимаются в расчет только два первых слагаемых. Очевидно, что наибольшую погрешность будет вызывать такое ограничение для наибольшей из компонент тензора МКП - $s(\max)$. Для определения величины возможной ошибки, примем во внимание значение третьего члена ряда. Тогда

$$\gamma \geq b(\max) \{ N s(\max) \ln 10 \}^2 / A \quad (7)$$

Отсюда

$$\{ A \gamma [b(\max) \ln(10)]^{-1} \}^{1/2} \geq s(\max) N \quad (8)$$

Исходя из уравнения (8) для различных значений компонент тензора МКП был определен диапазон оптических плотностей, в которых возможно применение уравнения (3). Анализ показал, что он зависит от степени анизотропии поглощения света примесью и ориентации образца относительно светового луча, при этом наличие собственного поглощения матрицы приводит к сужению этого диапазона, причем при некоторых значениях оптической плотности, обусловленной матрицей, применение уравнения (2) для определения концентрации примеси становится некорректным.

В области больших оптических плотностей при отсутствии собственного поглощения матрицы, ошибку определения концентрации по приближенному уравнению (6) можно оценить из выражения:

$$1 + \gamma \geq b(\min) 10^{-\epsilon(\min)N + A(\max)} \quad (9)$$

Сказанное выше о природе факторов, влияющих на границы этого диапазона, справедливо и в данном случае. Наличие собственного поглощения матрицы приводит к тому, что границы области $A(\max)$ расширяются и при некоторых значениях A_0 занимают весь диапазон оптических плотностей.

Исходя из вышесказанного, можно предложить следующую методику определения концентрации примеси ориентационно-упорядоченной в твердой фазе. На первом этапе необходимо определить зависимость оптической плотности в неполяризованном свете от толщины образца с заданной концентрацией примеси и определенным образом ориентированного относительно луча света. Затем определить границы оптических плотностей, в которых выполняется модифицированный закон Бера, и для них рассчитать эффективные значения коэффициентов экстинкции, которые в дальнейшем и использовать для определения концентрации примеси. Предложенная методика иллюстрируется на примере одноосных кристаллов нитратов натрия и калия, содержащих различные примеси.

1. Афанасьев В.А., Ковдратова Г.А. // Журн. аналит. химии, 1995, Т.50, № 8, С.879

2. Афанасьев В.А., Мисляин М.Б. // Журн. прикл. спектроскопии, 1992, Т.57, №5-6.

**ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА
АТТЕСТАЦИИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ, АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДИК
И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

Владимирова Л.И., Константинов С.В. и Павлинский Г.В.

НИИ прикладной физики при Иркутском госуниверситете.

Обеспечение высокого качества и единства измерений в аналитической службе является одной из важнейших задач. На ее решение направлены усилия ряда международных (ЕВРОХИМ) и отечественных (ВНИИСО) организаций. Практическая реализация этих усилий связана с аккредитацией специализированных служб при обязательной предварительной аттестации используемых ею средств измерения и аналитических методик.

Аттестация является трудоемким и времязатратным процессом. Поэтому весьма рациональным представляется привлечение к ее проведению современных средств вычислительной техники.

Предлагаемое нами программное обеспечение включает в себя пакет программ, позволяющих осуществлять:

- аттестацию средств измерения;
- аттестацию аналитических методик;
- аттестацию стандартных образцов;
- текущий статистический контроль качества аналитических измерений.

Аттестация стандартных образцов (СО) в свою очередь предполагает:

- исследование однородности монолитных и дисперсных СО;
- аттестацию СО для контроля стабильности градуировочных характеристик;
- установление значений аттестуемых характеристик СО как при наличии государственных стандартных образцов (ГСО) близкого состава, так и при их отсутствии;
- исследование стабильности химического состава СО при его длительном хранении.

Предлагаемый пакет программ обеспечивает соблюдение всех требований ГОСТ'а к процедурам аттестации и к конечной документации, получаемой в результате ее проведения.

СБОР ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ И КОНТРОЛЬ ИХ КАЧЕСТВА.

Пакет программ может быть использован для аттестации различных характеристик стандартных образцов, а также любых нестандартных средств измерения и различных аналитических методик. При этом предполагается занесение в память ЭВМ необходимых исходных данных с клавиатуры и последующий вызов этих данных при обращении к различным режимам аттестации. Внутренний редактор позволяет контролировать и исправлять неверно введенную информацию.

Однако, наиболее эффективно использование предлагаемого пакета программ при работе на аналитическом комплексе, стикованном с ЭВМ, когда исходные данные для аттестации формируются непосредственно по результатам выполнения анализа. Такое решение позволяет устранить промежуточные процессы вывода результатов измерений из аналитической установки и занесения их с клавиатуры в ЭВМ в качестве исходных данных для проведения аттестации. Кроме того, при этом оказывается возможным предусмотреть соблюдение ряда статистических критериев (рандомизация измерений, учет случайных выбросов, оценка значимости расхождений и . . .) и оперативное внесение коррекций при формировании исходного массива.

Примером такой организации процесса аттестации является использование программного обеспечения, специально адаптированного к рентгенофлуоресцентному аналитическому комплексу СРМ-25/ЭВМ. Программное обеспечение ориентировано при этом на IBM-совместимые персональные компьютеры. Пакет программ стикован с программами выполнения анализа и управления работой аппарата. Для учета возможной аппаратурной нестабильности предусмотрен статистический контроль за его работой с использованием контрольного образца. Данные о результатах анализа контрольного образца хранятся в памяти ЭВМ и могут быть использованы при оценке стабильности долгосрочной работы аппарата. Результаты анализа отдельных проб выносятся на экран дисплея и при наличии грубых промахов предусмотрена возможность проведения повторных измерений.

АЛГОРИТМ АТТЕСТАЦИИ.

Начальным этапом аттестации является аттестация нестандартизованных средств измерения. Нормированные значения оценок сходимости и воспроизводимости результатов измерений сопоставляются с гостированными нормами точности, установленными в конкретной области.

Аттестация аналитической методики выполняется после аттестации средств измерения и предусматривает реализацию двух вариантов:

1) по сопоставлению результатов анализа стандартных образцов с аттестованными содержаниями в них анализируемых элементов; 2) по сопоставлению результатов анализа производственных проб, выполненного аттестуемой методикой и какой-либо аттестованной химической методикой. Полученные при этом показатели точности сопоставляются с допустимыми их значениями.

При аттестации средств измерения и в обоих вариантах аттестации аналитической методики предполагается получение не менее 50 (и не более 100) усредненных результатов измерения аттестуемых характеристик.

После аттестации средств измерения и аналитической методики становится возможной аттестация стандартного образца, то есть надежное установление величины массовых долей формирующих его элементов. Программным обеспечением предусмотрена возможность: исследования гомогенности материала монолитных и сыпучих СО (для чего в пакет программ включены статистические программы планирования эксперимента по схеме многофакторного дисперсионного анализа); аттестации стандартного образца для текущего контроля стабильности градуировочных характеристик средств измерения; аттестации стандартного образца при наличии ГСО и при его отсутствии; аттестации стабильности химического состава стандартного образца.

В результате работы аттестационных программ на печать может быть выведена документация о результатах аттестации, соответствующая требованиям ГОСТ'а. При работе на рентгенофлуоресцентном аналитическом комплексе на печать могут быть также выведены результаты длительного статистического контроля работы аппаратуры с подробной информацией о контролируемых пределах и автоматических рекомендациях о возможности продолжения анализа (в графическом и текстовом режиме).

Предлагаемый пакет программ внедрен на комбинате "Магnezит" (Челябинская обл.).

Сравнительная метрологическая оценка методик эмиссионного спектрального анализа авиационных масел на содержание продуктов износа

В.Г. Дроков, В.П. Зарубин, А.Д. Казмиров, В.Н. Морозов, Ю.Д. Скудаев, А.М. Подрезов
НИИ прикладной физики при Иркутском госуниверситете,
АООТ "Авиакомпания Байкал" г.Иркутск

Известно применение эмиссионного спектрального метода анализа для определения концентрации изношенных частиц металлов в авиационных маслах [1]. По величине концентрации и скорости ее изменения судят о степени изношенности узлов двигателя.

С целью достижения единства измерений, повышения достоверности результатов диагностики и обоснованности выводов ведомственными институтами гражданской авиации были нормированы средства измерений и методики спектрального анализа масла [2,3].

Однако, достаточно часто возникает ситуация, когда двигатели снимаются с эксплуатации по параметру "стружка в масле", в то время как нормативное превышение концентрации металла в масле отсутствовало [4].

Разборка двигателей показала, что характер разрушения деталей не был внезапным и некоторое время существовали интенсивные источники загрязнения, которые, однако, не были обнаружены спектральным методом. В связи с этим нами проведена сравнительная оценка точностных характеристик используемых в ГА методик ЭСА и разрабатываемого нами сцинтилляционного метода ЭСА [5]. Измерения проводились в штатных условиях диагностической лаборатории авиационно-технического комплекса "Авиакомпания Байкал".

Ввод пробы в разряд испарением из канала угольного электрода.

Использовали квантометр МФС-5 с генератором дуги АРКУС. Для изготовления образцов сравнения (ОС) порошки окислов Fe_2O_3 и Cu_2O (рассматривались только два элемента) истирали в течении 5, 30 и 90 минут. При этом были получены распределения частиц по размерам с максимумом 5 мкм, 10 мкм и 20 мкм. Размер частиц определялся с помощью микрорентгеноспектрального анализатора САМЕВАН-SX-50.

Прежде всего следует отметить большую величину стандартной погрешности измерений и слабую корреляцию сигнала с концентрацией элементов в ОС. По этим причинам не удалось установить статистически значимых зависимостей величины сигнала от марки масел и размеров частиц порошка окислов. По этим же причинам изменения

параметров градуировочных графиков, связанные с этими же вариациями, оказались статистически неразличимыми и выглядели как случайные, распределенные равномерно относительно средней величины. Все это дало основание усреднить результаты по всем комплектам ОС и пользоваться единой усредненной градуировочной характеристикой. На концентрациях свыше 4 г/т наблюдается загиб градуировочного графика.

Получено относительно большое содержание Fe и Cu (от 2 г/т до 3.5 г/т) в "холостом" опыте, вносимое, в основном, угольными электродами, и совпадающее с интервалом содержаний этих элементов в работающем масле.

Доверительный интервал для Fe и Cu в рабочем интервале содержаний, вычисленный для среднего из 10 параллельных единичных измерений, составил 35-40 %. Отсюда следует, что для снижения погрешности в \sqrt{n} раз, с целью получения приемлемой точности, следует выполнить n серий состоящих из 10 параллельных единичных измерений каждая. Естественно, что достоверность такого результата будет не высокой, а принимаемое решение о состоянии двигателя ненадежным. Кроме того необходимость выполнять десятки параллельных измерений делает эту методику неприемлемо трудоемкой.

Ввод проб в разряд с помощью вращающегося угольного электрода.

Содержание эксперимента сохранено то же, что и для предыдущей методики. Градуировочный график оказался линейен в широком диапазоне содержаний, до 10 г/т для Cu и до 20 г/т для Fe. Его наклон зависит от типа масла, увеличиваясь в 5 раз в ряду масел МС-4.5→СМ-8П→БЗ-В, и от размера частиц порошка окислов, уменьшаясь обратно пропорционально их крупности. Изменчивость параметров градуировочного графика накладывает жесткие требования на условия изготовления и использования ОС, соответствие основы и гранулометрического состава ОС и проб. Относительная стандартная погрешность единичного измерения снизилась в сравнении с предыдущей методикой в несколько раз. В соответствии с этим доверительный интервал единичного определения содержания составил 35-45%. Результат, взятый как среднее из нескольких параллельных, по точности и трудозатратам теперь удовлетворяет требованиям норм [2]. Кроме того становится возможным использовать в несколько раз более длительный обжиг электродов с целью снижения содержания определяемых элементов в них, которое, как оказалось, вносит основной вклад в результат "холостого" опыта.

Значение предела обнаружения, вычисленного по [6] для меди оказалось равным - 2.0 г/т, что соответствует, фактически, нормативным показателем для двигателей находящихся в эксплуатации.

Ввод распыленного масла в СВЧ разряд

Измерения проводились на лабораторном макете сцинтилляционного спектрометра, в котором в качестве диспергирующего прибора использовался полихроматор от МФС-7, а в качестве спектрального источника света - СВЧ плазматрон циклонного типа [5]. При этом измерялось число сцинтилляционных импульсов N , соответствующее числу зарегистрированных за экспозицию частиц, и их суммарная площадь S в единицах пропорциональных интенсивности излучения. Обе измеряемые величины использовались в качестве аналитических параметров.

Задачей эксперимента являлось оценка точности и предел обнаружения металла в масле. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Расчет минимального различимого отлчия содержаний металлов в масле для сцинтилляционного метода анализа.

Масло	Аналит. параметр	Cu			Fe		
		$A_{хол}$ г/т	V_{const}	m_{min} г/т	$A_{хол}$ г/т	V_{const}	m_{min} г/т
МГД-Д(М1)	N	0,4	0,06	0,1	0,9	0,13	0,7
	S		0,06	0,1		**	-
МС-8П(М2)	N	0,3	0,03	0,04	1,4	0,11	0,8
	S		0,03	0,04		**	-
СМ-4,5(М3)	N	0,1	0,04	0,02	0,3	0,14	0,3
	S		0,06	0,03		0,14	0,3
БЗ-В (М4)	N	0,1	0,06	0,03	0,7	0,08	0,3
	S		0,06	0,03		0,13	0,5

Среднее от М1 до М4: $\bar{m}_{min Cu}=0,05$ г/т, $\bar{m}_{min Fe}=0,5$ г/т.

Выводы

Сравнение описанных выше методик определения содержания металлов в авиационных маслах показывает, что результаты полученные традиционными методами на штатном оборудовании авиакомпания (испарение пробы из угольного электрода и ввод пробы в разряд методом вращающегося электрода) должны использоваться крайне

осторожно для прогноза состояния двигателей. Это связано с тем, что предел обнаружения даже сравнительно лучшей методики (метод вращающегося электрода) лежит фактически на границе предельно допустимых содержаний металлов в работающих маслах. Отсутствие запаса по точности не позволяет отследить развивающуюся неисправность двигателя и снижает надежность принимаемых по результатам анализа решений. Кроме того, сильная зависимость наклона градуировочных графиков от размеров частиц делает проблематичным правильное градуирование метода, поскольку наперед неизвестно распределение частиц по размерам в анализируемом образце.

С другой стороны, точностные возможности сцинтилляционного метода анализа с запасом удовлетворяют требованиям, приведенным в [2]. Отметим, что результаты получены на экспериментальном лабораторном макете и могут быть значительно улучшены при доработке аппаратуры регистрации сигнала и методического обеспечения

Литература.

1. Практическая диагностика авиационных газотурбинных двигателей. Под. ред. Степаненко. М., Транспорт, 1985.
2. Методические указания по изготовлению и метрологической аттестации стандартных образцов концентрации продуктов изнашивания для градуировки установки типа МФС при диагностировании авиадвигателей (на основе окислов). ГосНИИ ГА, М., 1993.
3. Методика периодической метрологической аттестации установок типа МФС-3, МФС-5 на предприятиях гражданской авиации. ГосНИИ ГА, М., 1993.
4. Дроков В.Г., Ермаков А.А., Зарубин В.П. и др. О возможности прогнозирования состояния авиационных двигателей по концентрации металлических примесей в авиамаслах. В кн: Энергодиагностика. т.3, М., 1995.
5. Дементьев В.Я., Дроков В.Г., Зарубин В.П. и др. Плазменный сцинтилляционный спектрометр для определения микропримесей металлов в смазочных маслах и спецжидкостях. В кн: Энергодиагностика., т.3, М., 1995.
6. Спектральный анализ чистых веществ. Под. ред. Х.И.Зильберштейна. Л., Химия, 1971.

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ TJA, UNICAM, TEI, SPECTRACE (Практика и опыт INTERTECH Corp.)

Д.Г. Миклин, кхн.

Intertech Corporation, Москва

Современное развитие аналитики характеризуется усложнением решаемых задач (ростом контроля качества, работой в режиме реального времени) и необходимостью комплексного подхода к их решению.

В этой ситуации изменяются и становятся более жесткими критерии выбора фирмы-поставщика аналитического оборудования. Идеальной организацией, занимающейся подобной деятельностью, является компания, способная обеспечить всесторонний подход к решению задач, стоящих перед аналитической лабораторией. Понятие комплексности включает подбор и поставку собственно приборов; полное сервисное и методическое обслуживание поставляемого оборудования; создание и поставку "под ключ" различных систем мониторинга, работающих в режиме реального времени; способность решать самые сложные задачи, стоящие перед заказчиком, включая полную разработку и создание аналитической системы точно в соответствии с его запросами, а также подготовку совместно с заказчиком нормативно-метрологической документации для поставляемого оборудования или в целом для системы контроля качества.

INTERTECH Corporation - инжиниринговая компания, специализирующаяся на комплексном решении подобных задач. INTERTECH является эксклюзивным представителем ряда лидирующих приборостроительных компаний, специализирующихся в производстве оборудования для нужд мониторинга окружающей среды. Среди этих компаний можно назвать **Thermo Jarrel Ash**, **UNICAM** и **TN Spectrace** (оборудование для контроля почв, вод, пищевых продуктов), **Thermo Environmental Instruments** (системы мониторинга атмосферного воздуха и промышленных выбросов), **Thermo Separations Products** (жидкостные хромато-графы, системы определения содержания ртути в воде методом холодных паров, системы анализа нитрозаминов - применяются при анализе различных объектов окружающей среды), **GasTech** (системы контроля атмосферы рабочего места). Важным направлением работы является проектирование и строительство лабораторий и систем мониторинга (стационарных и мобильных) под ключ в соответствии с требованиями заказчика.

INTERTECH Corporation специализируется на работе со странами СНГ и Восточной Европы и имеет 15-летний опыт работы на этом рынке. Основа политики компании - полная сервисная и методическая поддержка всего поставляемого оборудования. На территории СНГ компания имеет три технических представительства - в Москве, Красноярске и Алма-Ате. В этих представительствах работает более двадцати квалифицированных специалистов. Практически все поставляемое оборудование сертифицировано ГОССТАНДАРТОМ России.

ТЕОРИЯ МНОГОСТАДИЙНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ПРОБЛЕМА КОСВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ ПАОВ В ОЧИЩЕННОЙ ВОДЕ И ВОДНЫХ СРЕДАХ.

Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Мамаева В.А.

Томский политехнический университет

В работе обобщены и систематизированы результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных главным образом авторами, в области адсорбционных процессов на ртутных электродах ограниченного объема в инверсионной вольтамперометрии (методе ИВА), одном из наиболее высокочувствительных и доступных электрохимических методов исследования и анализа. Проанализированы данные по влиянию скорости образования адсорбционного слоя, и поверхностных химических стадий на кинетику многостадийного электродного процесса. Показана важная роль поверхностных химических стадий, обеспечивающих или ингибирующее влияние на величину предельного тока, или каталитический эффект, или то и другое вместе. Уделено внимание вопросам практического использования адсорбционных процессов в ИВА для контроля суммарного содержания ПАОВ в воде.

Теоретически проанализированы различные возможные случаи образования адсорбционного слоя на электродах ограниченного объема. Наиболее типичным является случай, когда доставка (диффузия) примесной органики в поверхностный слой электрода является единственной замедленной стадией: скорость же собственно адсорбции достаточно велика. Решение краевой задачи нестационарной диффузии, выполненное одним из нас, при этом имеет вид:

$$\Gamma = k\Gamma_{\infty}C_i^0[1 - \xi(\lambda\sqrt{t})] \quad (1)$$

где k - коэффициент пропорциональности; C_i^0 - исходная концентрация адсорбируемого вещества;

$$\text{В (1):} \quad \xi(\lambda\sqrt{t}) = \exp\left(\frac{D_i}{k^2\Gamma_{\infty}^2}t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{D_i t}{k\Gamma_{\infty}}\right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{Когда} \quad \sqrt{\left(\frac{D_i t}{k\Gamma_{\infty}}\right)} \geq 3.16, \text{ функция} \quad \xi(\lambda\sqrt{t}) \approx \frac{\Gamma_{\infty}k}{\sqrt{\pi D_i}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (3)$$

$$\text{Таким образом, при выполнении условия (3):} \quad \Gamma = k\Gamma_{\infty}C_i^0 \left[1 - \frac{\Gamma_{\infty}k}{\sqrt{\pi D_i}} \frac{1}{\sqrt{t}}\right] \quad (4)$$

На основе (4), оценивая поверхностную концентрацию адсорбируемого вещества при данном потенциале из ЭКК, но в разные промежутки времени t , можно оценить k - коэффициент пропорциональности или константу адсорбционного равновесия, а также значение коэффициента диффузии адсорбируемого вещества, D_i .

ПЛ-27

Если диффузия ПАОВ в поверхностный слой электрода и собственно адсорбция ПАОВ идут с соизмеримыми скоростями, тогда решение краевой задачи нестационарной диффузии в предельных случаях выглядит следующим образом:

$$\text{при } \frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D_1}} \leq 0.04, \quad \Gamma \approx kC_1^0 t \quad (5)$$

$$\text{при } \frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D_1}} \geq 3.16, \quad \Gamma \approx C_1^0 \frac{2\sqrt{D_1 t}}{\sqrt{\pi}} \quad (6)$$

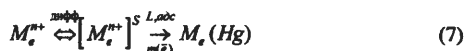
Анализ выражений (5) и (6) достаточно простой и мы его здесь приводить не будем.

Отметим лишь, что при малом значении t , когда $\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D_1}} \leq 0.04$, поверхностная концентрация адсорбируемого вещества не зависит от диффузионных параметров процесса адсорбции и

наоборот. Когда $\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{D_1}} \geq 3.16$, то есть по мере увеличения t и связанное с этим увеличение

градиента концентрации и толщины диффузионного слоя, поверхностная концентрация естественно начинает зависеть от диффузионных параметров системы. Ценность выражений (4)–(6) заключается в том, что они позволяют оценить характер замедленной стадии процесса адсорбции и его параметры. Последние используются для количественной оценки влияния адсорбции ПАОВ на величину аналитического сигнала.

Рассмотрим следующую схему электродного процесса:



Для этой схемы удастся получить простое выражение для тока на электрод, когда $\theta = \text{const}$ и $t \leq 10 - 15 \text{с.}$:

$$i = zFSD_{\text{адс}} \circ k_s (1 - \theta) C_{\text{адс}}^0 \quad (8)$$

С помощью (8) мы оценивали степень заполнения θ , при этом величину $\circ k_s$ находили из кулонометрических измерений.

Согласно (8), начальное значение тока на электрод при $t \leq 10 - 15 \text{с.}$ не зависит от t и строго пропорционально исходной концентрации деполаризатора в растворе.

Для средней концентрации восстановленной формы получено выражение:

$$C_{\text{р,ср}} = \frac{4 \exp\left[-\alpha \frac{ZF}{RT} (\varphi - \varphi_0)\right] \Gamma}{3(\pi D_R)^{1/2}} k_s t^{3/2} - k_s \frac{\exp\left[-\alpha \frac{ZF}{RT} (\varphi - \varphi_0)\right] \Gamma t}{D_R} \quad (9)$$

На основе (9) рассмотрены новые способы оценки константы скорости электрохимической реакции при стандартном потенциале k_s и поверхностной концентрации адсорбируемого соединения Γ .

Используя эти закономерности, для разработки косвенного метода контроля суммы ПАОВ в очищенной воде мы использовали эффект ингибирования в результате адсорбции ПАОВ. В качестве стандарта ПАОВ мы предложили использовать тройные смеси их, как правило, состоящие из катионогенных, анионогенных и нейтральных соединений. Такой

стандарт, согласно нашим данным, наиболее правильно и полно информирует о наличии валового содержания примесей ПАОВ в воде. В качестве тройных смесей изучены различные смеси ПАОВ: цетилпиридиний хлорид, тетраэтиламмоний хлористый, гуamat натрия, - ПАОВ катионного типа; оксизетиловый спирт; синтанол ОП-10,- ПАОВ нейтрального типа; додецилсульфат натрия, лаурилсульфат, сульфанола,- ПАОВ анионного типа.

Сущность методики косвенного определения суммы ПАОВ в очищенной воде заключается в следующем. В анализируемую пробу воды (10 мл питьевой, тридистиллированной или после электродиализной очистки) вводят 0,1 мл 0,5 М Na_2SO_4 . Полученную смесь очищают 5 мин. от растворенного кислорода с помощью инертного газа (аргона, азота). Затем при потенциале $\varphi = 0,6$ В (отн. н. к.э.) в течение 60 с. проводят электролиз и снимают " $i - \varphi$ " кривую методом инверсионной вольтамперометрии на ртутном пленочном электроде. После этого в анализируемый раствор делают добавку стандартного раствора деполяризатора и снова проводят электролиз в тех же условиях. Измеряют величину аналитического сигнала и по градуировочному графику определяют суммарное содержание ПАОВ в анализируемой воде. Правильность результатов анализа подтверждалась методом "введено - найдено". Используя этот способ можно контролировать содержание суммы ПАОВ в воде до $\geq 1 \cdot 10^{-9}$ г./мл.

Электрохимический анализ ВТСП-материалов и цианидных полимеров

Н.Ф.Захарчук, Н.С.Борисова

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Твердые вещества сложного состава и строения - чрезвычайно непростые объекты для исследования и анализа. Понимание свойств, проявляемых твердыми материалами, приходит через измерение физических характеристик образца, которые в случае гетерофазного состава являются интегральными. Поэтому корректная интерпретация этих физических характеристик требует знания как ключевых параметров состояния отдельных фаз (стехиометрии, реальной атомной и электронной структуры), так и природы примесных фаз, их содержания, зернистости, пространственного распределения, валентного состояния ионов не только в отдельных фазах, но и в отдельных узлах кристаллической решётки. Чем большим числом параметров состояния материала мы располагаем, тем более полным смыслом наполняются физические измерения и приходит понимание изучаемого явления. В этой ситуации приоритетность развития методов характеризации отдельных фаз сложного состава смесей очевидна, тем более, что возможности многих известных физических методов ограничены.

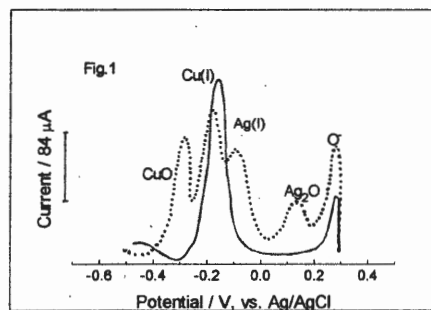
Одним из высокоинформативных подходов к исследованию и характеризации твердых тел является электрохимический анализ с использованием графитовых электродов, на поверхность или в состав которых вводится исследуемое вещество. В этом случае электрод обладает свойствами труднорастворимого вещества, но работает в области потенциалов графитового электрода. При поляризации такого электрода операции разделения и определения фаз или ионов, различающихся своей валентностью, совмещены во времени и пространстве. Это дает возможность не только идентифицировать и определять количество той или иной фазы и различать ионы переменной, в том числе и "необычной", валентности, но и, в ряде случаев, выявлять тонкие эффекты, связанные со структурными и электронными особенностями анализируемого образца. Такая комплексная информация особенно важна в тех случаях, когда структурные и электронные факторы определяют

функциональные свойства материала, а получение её другими физико-химическими методами затруднено, а порой и мало доступно.

На примере изучения фазового состава, структурных и электронных особенностей некоторых ВТСП-материалов и металлгексацианоферратов в комплексе с другими (химическими, физико-химическими и физическими) методами исследования в данной работе рассматриваются новые возможности метода вольтамперометрии твердофазных веществ в выявлении тонких изменений составов и электронных состояний, обуславливающих физические свойства твердых тел, что способствует развитию общих представлений в материаловедении сверхпроводящих систем и цианидных полимеров.

В сочетании с методами химического анализа и дифференцирующего растворения в гетерофазных образцах $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$ определены соотношения примесных и основной 123 фаз, их катионная и анионная стехиометрия, содержание в 123 фазе меди и кислорода в аномальных зарядовых состояниях. Показано, что высокий уровень химической неоднородности является реальным состоянием допированных керамических образцов системы Y-Ba-Cu-Ag-O, полученных твердофазным спеканием. Установлена пространственная неоднородность в катионном составе и содержании кислорода сверхпроводящей фазы, однофазной по данным рентгеновской дифракции. Эффект допирования серебром разупорядоченной 123 фазы с "орто-II" структурой связан с её доокислением и по механизму аналогичен соответствующему процессу в отсутствие допирующего элемента. Состав индивидуальной

сверхпроводящей фазы, а не брутто-формула однофазного образца, определяет характер изменения T_c и ширины (ΔT) критического перехода. Типичные вольтамперные кривые образца $YBa_2Cu_3O_{6.64}$ до (кривая —) и после (кривая ...) допирования серебром на фоне 0.1M HCl представлены на рис.1.



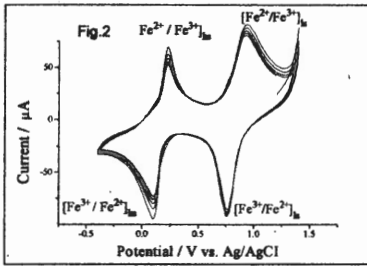
Показано, что кинетика электродных процессов в значительной степени определяется типом кристаллической и электронной структуры соединения. Системные исследования электрохимического поведения образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta$

≤ 1) позволили найти способ регистрации аналитических сигналов, характеризующих только электрохимические превращения ионов меди и кислорода, расположенных в позициях Cu(1)-O и Cu(2)-O. Это, в свою очередь, позволило следить за изменениями, происходящими в отдельных узлах кристаллической решетки 123 фазы. Показано, что реакция иодирования полупроводниковой тетрагональной $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ локализуется только в цепочках (как известно, именно они являются регуляторами концентраций носителей тока) и сопровождается реакцией: $\text{Cu}^+(1)\text{-O}^{2-} + 2\text{I}^0 + \text{Cu}^{2+}(1)\text{-O}^- + 2\text{I}^-$ с образованием сверхпроводящей ромбической-II фазы.

Электрохимический анализ слоистых фаз состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ показал, что когда $\delta > 0$ и фаза обладает свойствами высокотемпературного сверхпроводника, все ионы меди в соединении двухвалентны, висмут и кислород имеют смешанную валентность $\text{Bi}_x^{2+} + \text{Bi}_{1-x}^{3+}$ и $\text{O}_{6+2\delta}^{2-} + \text{O}_{2-\delta}^-$. Термообработка при 970°C сопровождается потерей кислорода ($\delta < 0$) вследствие реакций типа $[\text{Cu}^{2+}\text{-O}]^+ \rightarrow \text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2$ и $[\text{Bi}^{3+}\text{-O}]^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{2+} + 1/2\text{O}_2$. Уменьшение количества перокситонов (O) в элементарной ячейке и появление в ней ионов Cu^+ сопровождается переходом сверхпроводящей фазы в полупроводниковую.

Метод вольтамперометрии твердых веществ позволил уверенно решить дискуссионную проблему о степени окисления таллия в фазах типа $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, церия, тербия и празеодима в фазах типа 123. Электрохимические характеристики находятся в полной корреляции с магнитными и сверхпроводящими свойствами исследуемых материалов. Так, например, снижение критической температуры (T_c) перехода в сверхпроводящее состояние твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ сопровождается увеличением количества состояний окисления типа Pr^{4+} и уменьшением количества пирокситонов (O). В фазах состава $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ количество состояний типа Pr^{4+} параболически зависит от кислородной стехиометрии с минимумом при $\delta = 0.5$, когда празеодим имеет только одно состояние окисления Pr^{3+} . Измерение электрофизических характеристик показывает, что появление переменной валентности празеодима сопровождается возникновением беспорядка в позициях празеодима, локализацией носителей тока и релаксацией кислорода. В однофазных образцах твердых растворов замещения типа $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ состояния окисления тербия типа Tb^{4+} не обнаружены, но когда $x > 0.2$, в образцах присутствуют примесные фазы, содержащие четырехвалентный тербий.

Изучение Берлинской лазури и родственных ей цианидных полимеров становится всё более актуальным в связи с проявлением этими соединениями многих, весьма интересных свойств. Например, они электрохромны, активны в электрокатализе, служат в качестве электрохимических сенсоров и ионообменников, защищают металлы от коррозии. Все эти свойства обусловлены структурными и электронными особенностями вышеназванных полимеров. Через координационные связи с (CN)⁻ группой они образуют трёхмерную кубическую решётку из ионов $[M^{n+}(CN)_6Fe^{2+}]^{(4-n)-}$, заряженную отрицательно. Отрицательный заряд нейтрализуется какими-либо катионами (чаще катионами щелочных металлов), располагающимися в пустотах полимерной решетки. Именно канальная структура ферроцианидов позволяет исследовать процессы ионного обмена на границе раздела твёрдое тело / электролит. Другой особенностью кристаллической решётки металлгексацианоферратов является существование в ней мостиковых цианогрупп, связанных с одним атомом металла через углерод (низкоспиновая ls-связь), а с другой - через азот (высокоспиновая hs-связь). Вследствие этого атомы металла, расположенные в узлах решётки, являются химически неэквивалентными, и на вольтамперной кривой, например Берлинской лазури, возникают отдельные сигналы электрохимических превращений (рис.2) $[Fe^{3+}/Fe^{2+}]_h$ и $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]_h$, которые очень легко идентифицировать. Это позволяет



исследовать перенос зарядов в разных узлах кристаллической решётки. Поскольку цианидные полимеры, как правило, труднорастворимы и потому все электрохимические реакции происходят в твёрдой фазе, вещество во времени не расходуется (вольтамперные кривые стабильно

повторяются даже на шестидесятом цикле), то появляется возможность электрохимическими измерениями непосредственно “заглянуть” и в узлы, и в каналы кристаллической решётки, почувствовать её “дыхание” в процессе электрохимических воздействий на неё. Цианидные полимеры переходных металлов - это идеальные модельные вещества для изучения электродных процессов, происходящих в твёрдой фазе. В качестве примера приведены результаты исследования механизма замещения твёрдых растворов $(Cd_xFe_{1-x})_y[Fe^{2+}(CN)_6]_z$.

КОРРОЗИОННЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ: ТЕОРИЯ И СВОЙСТВА

М. А. Илющенко, В. А. Захаров, С. М. Калугина, О. С. Копылова, Л. В. Яковлева
НИИ Новых химических технологий и материалов при
Казахском государственном Национальном университете им. Аль-Фараби
Казахстан, 480012, Алма-Ата, Виноградова 95

Коррозионные электроды в условиях нулевого внешнего тока представляют собой новый класс неравновесных потенциометрических сенсоров, проявляющих псевдонернстовскую функцию к ряду окислителей и лигандам. По своим свойствам и теории они близки растворяющимся сенсорам, например, CN^- -селективному электроду на основе AgI . Основное отличие заключается в том, что у растворяющихся электродов обе сопряженные электрохимические реакции, в сумме составляющие электродный процесс, ионообменные, а у коррозионных - одна из них электронообменная.

1. Окислительные функции металлических коррозионных электродов

1.1. Серебряные коррозионные электроды в растворах

Fe^{3+} , Ce^{4+} , MnO_4^- и хинона

Ag -металлический электрод дает устойчивые, воспроизводимые псевдонернстовские катионные функции к сильным окислителям, не образующим блокирующих осадков на его поверхности. Для Fe^{3+} , Ce^{4+} и MnO_4^- наблюдалась крутизна электродных функций, близкая к 60 мВ/рОх, для хинона - 30 мВ/рОх. HNO_3 не влияет на окислительные функции Ag электрода до концентрации 5 моль/л. Влияние Red-форм соответствующих окислителей не отмечается ни для одной из окислительных функций в широкой области концентраций - в этом коррозионные электроды отличаются от равновесных редоксэлектродов.

Исследование коррозии Ag в растворах окислителей различной концентрации показало, что растворение Ag происходит с диффузионным контролем в случае Fe^{3+} и Ce^{4+} . При растворения хинона скорость коррозии была на 2-3 порядка ниже. В случае HNO_3 ток коррозии Ag становился сравнимым с током коррозии в растворах Fe^{3+} и Ce^{4+} лишь при концентрации HNO_3 3 моль/л в перемешиваемых растворах, при перемешивании скорость коррозии снижалась на 2 порядка. Переход от одной Ох- функции к другой при изменении концентрации конкурирующих окислителей происходил при выравнивании парциальных токов коррозии, вызванных действием этих окислителей.

Теоретическое обоснование окислительных функций коррозионных электродов было получено из предположения, что его стационарные

потенциалы и концентрационные зависимости характеризуются не термодинамическими параметрами суммарного электродного процесса, а кинетическими особенностями лимитирующих диффузионных стадий сопряженных парциальных электрохимических реакций. Теоретическое уравнение для окислительной электродной функции было получено из условия стационарности и уравнений диффузионной кинетики в условиях стационарной диффузии в виде

$$E = E'_{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left(a_{\text{ок}1} + \frac{2D_{\text{Me}} z^+}{n_{\text{ок}1} D_{\text{ок}1}} a_{\text{Me}} z^+ + \Sigma \frac{n_{\text{ок}j} D_{\text{ок}j}}{n_{\text{ок}1} D_{\text{ок}1}} a_{\text{ок}j} \right); \quad (1)$$

где

$$E'_{\circ} = E^{\circ}_{\text{Me}^{\circ}/\text{Me}} z^+ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{n_{\text{ок}1} D_{\text{ок}1}}{2D_{\text{Me}} z^+}; \quad (2)$$

Для Fe^{3+} -, Ce^{4+} - и MnO_4^- -функций получено хорошее совпадение экспериментальных величин стандартного потенциала, крутизны и коэффициентов селективности к конкурирующим окислителям и ионам Ag^+ с аналогичными параметрами, рассчитанными по уравнениям (1) и (2). При выводе этих уравнений было сделано допущение, что катодный процесс достигает предельного диффузионного тока. Анализ возможных стационарных состояний Ag-полиэлектрода, сделанный с помощью набора диаграмм Эванса, показал, что при нарушении этого условия окислительная функция коррозионного сенсора приобретает восприимчивость к Red-формам соответствующих редокспар, например Fe^{2+} . Влияние Red-форм заключается в смещении градуировочного графика окислительной функции параллельно самому себе, как и в случае равновесных редоксэлектродов, однако величина этого смещения зависит от того, насколько катодный процесс отклоняется от условия предельного диффузионного тока. Роль тока коррозии для коррозионных сенсоров во многом аналогична току обмена для обратимых электродов. Чем выше его величина, тем более устойчивы характеристики коррозионного сенсора и более воспроизводима его окислительная функция, а также выше селективность по отношению к посторонним окислителям.

1.2. Табличный коррозионный сенсор на растворенный кислород

Взаимодействие Tl с растворенным O_2 , приводящее к образованию растворимых продуктов, является частным случаем металлического коррозионного сенсора. Tl-сенсор проявляет хорошо воспроизводимую катионную O_2 -функцию с крутизной, близкой к 60 мВ/ $p\text{O}_2$ и стандартным потенциалом, отвечающим уравнению (2). При уменьшении

ионной силы раствора крутизна O_2 -функции увеличивается до значений около 70 мВ/р O_2 . Это связано с тем, что коррозионный процесс, протекающий с диффузионным ограничением в отсутствие индифферентного электролита, осложнен возникновением омической поляризации в диффузионном слое.

1.3. Ртутный и медный электроды в растворах собственных ионов в максимальной степени окисления

Hg и Cu электроды с заметной скоростью окисляются собственными ионами Hg^{2+} и Cu^{2+} , соответственно. Тем не менее оба электрода проявляют устойчивые и воспроизводимые электродные функции к этим ионам с крутизной около 30 мВ/р Me^{2+} . Однако, если стандартный потенциал Hg^{2+} -функции неравновесного Hg электрода совпадает со стандартным потенциалом обратимого электрода Hg/Hg_2^{2+} , то стандартный потенциал Cu^{2+} -функции медного электрода практически не отличается от расчетного термодинамического потенциала равновесного электрода Cu/Cu^{2+} и существенно отличается от стандартного потенциала равновесного электрода Cu/Cu^+ .

Поведение электрода Hg/Hg^{2+} хорошо укладывается в модель коррозионного сенсора. Взаимодействие Hg^{2+} и Hg с образованием Hg_2^{2+} протекает по электрохимическому механизму с диффузионным перенапряжением аналогично процессам коррозии, рассматриваемым на примере Ag-электрода.

Поведение Cu-электрода в растворах Cu^{2+} может быть объяснено только сильным торможением реакции $Cu - e^- \rightarrow Cu^+$ по сравнению с реакцией $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Однако это противоречит сложившимся в теоретической электрохимии представлениям о механизме электродных процессов на меди.

2. Сенсоры на окислители на основе халькогенидного стекла состава $Fe_2(Ge_{28}Sb_{12}Se_{60})_{98}$

Электроды, чувствительные к Fe^{3+} , были первыми электродами на основе халькогенидных стекол. Уже в первых исследованиях было отмечено, что эти сенсоры нельзя идентифицировать ни с окислительно-восстановительными электродами (они были нечувствительны к Fe^{2+}), ни с ионообменными (крутизна их Fe^{3+} -функций близка к 60 мВ/р Fe^{3+} , а не к 20 мВ/р Fe^{3+}).

Наши исследования показали, что помимо Fe^{3+} -функции халькогенидстеклянные электроды проявляют катионный окислительный отклик к Ce^{4+} , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, однако крутизна этих функций зависела от состава и концентрации фонового электролита и колебалась от 40 до 110 мВ/р Ox . Характер чувствительности к

Red-формам редокспар был точно таким же, как и в случае Ag-коррозионного электрода: до тех пор пока потенциалы коррозионного электрода были существенно ниже, чем потенциал равновесного редоксэлектрода в этом же растворе, коррозионный электрод был нечувствителен к Red-форме. По мере сближения потенциалов этих электродов у коррозионного электрода появлялась и постепенно усиливалась чувствительность к Red-форме, при дальнейшем снижении окислительного потенциала раствора, когда прекращался коррозионный процесс, поведение обоих электродов становилось идентичным.

3. Галогенидные функции металлического серебряного электрода

Металлические Ag-электроды, находящиеся в растворах, не содержащих достаточных количеств галогенидов серебра, не проявляют равновесных галогенидных функций. Однако оказалось, что эти функции появляются, если раствор галогенида в отсутствие фоновых электролита продавливать сквозь пористую серебряную массу. Особенностью подобного отклика является повышенный предел обнаружения - до 10^{-6} моль/л Cl^- , Br^- и I^- , а также гипернёрстовский наклон градуировочного графика - до 70 мВ/рХ. Нами было обнаружено, что галогенидные функции также появляются у Ag-вращающегося дискового электрода при скоростях вращения свыше 4000 об/мин.

Приведенные экспериментальные данные могут быть объяснены с точки зрения теории коррозионных сенсоров, когда предполагается, что псевдонёрстовские функции образуются за счет кислородной коррозии Ag в присутствии галогенид-ионов. Смешанный потенциал возникает за счет катодного процесса восстановления растворенного O_2 , протекающего в условиях предельного диффузионного тока, и анодного диффузионного процесса растворения Ag, на который накладывается процесс образования труднорастворимого AgX . В перемешиваемых растворах ток кислородной коррозии Ag невелик и смешанный потенциал коррозионного сенсора неустойчив. В перемешиваемых растворах (как при движении сквозь поры, так и на вращающемся дисковом электроде) толщина диффузионного слоя уменьшается, коррозионный ток увеличивается и достигает величины, при которой побочные процессы уже не могут оказывать влияния на формирование потенциала на границе электрод/раствор. В этих условиях возникает устойчивая и воспроизводимая коррозионная галогенидная функция, крутизна которой также как и в случае Tl-коррозионного электрода, зависит от присутствия фонового электролита и при низкой концентрации последнего искажается омической поляризацией в диффузионном слое.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Радаев Е.Ф., Золотарь Р.Н., Маринина Г.И.

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

На кафедре аналитической химии Дальневосточного государственного университета в течение ряда лет проводятся систематические исследования модифицированных электродных систем с целью их использования в электрохимических методах анализа.

В потенциометрии при отсутствии внешней поляризации изучали модифицированные электроды (МЭ), представляющие собой титановые пластинки, покрытые оксидами олова, сурьмы, висмута пиролитически, гальванопиролитически, микролутовым оксидированием (МДО). Технологии приготовления разработаны в НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Институте химии ДВО РАН. Поведение МЭ исследовали на примере потенциометрической комплексометрии при титровании компонента обратимой электрохимической системы - железа (III).

Установлено, что все изученные МЭ дают аналитический сигнал в конечной точке титрования, в том числе полученные методом МДО и имеющие слабопроводящие оксиды. Наибольший сигнал порядка 150-160 мВ/мл получен для пиролитического олово-сурьмяного электрода, свидетельствующий о ярко выраженных электроаналитических свойствах данного электрода и для реакций комплексообразования, как и для окислительно-восстановительных реакций, показанных нами ранее. На примере пиролитического олово-сурьмяного электрода изучали процесс потенциалообразования при потенциометрической комплексометрии рядом методов - снятия кинетических, концентрационных, вольтамперных кривых, определения точки нулевого заряда (т.н.з.) - рН. Качественную оценку состояния поверхности проводили методом растровой электронной спектроскопии.

Зависимости потенциала от концентрации участников титрования E-pс характеризуются значениями коэффициентов корреляции, близкими к единице. Для железа (III) выявлены высокие значения угловых коэффициентов (60-90 мВ), обусловленные влиянием области пространственного заряда в полупроводнике для электрода такого типа. Потенциал электрода зависит также от концентрации комплексона III, хотя и в меньшей степени. Анализ поляризационных кривых олово-сурьмяного электрода в сравнении с платиновым в растворе обратимой редокс-системы железо (III)/железо (II) позво-

лил ориентировочно оценить величину тока обмена, сопоставимую для обоих электродов, что подтвердило аналогию в свойствах указанных электродов и их возможную взаимозаменяемость.

Методом определения т.н.з. (pH_0) в растворе нитрата натрия и в присутствии участников титрования установлен вклад в процесс потенциалообразования стадии адсорбции наряду с электронным обменом для железа (III).

С целью изучения селективных электродных систем в методах ИВА представляют интерес электроды, модифицированные хелатирующими органическими реагентами, дающими малорастворимые внутрикомплексные соли с определенными металлами.

Были изучены модифицирующие свойства антраниловой кислоты (АК) и рубеноводородной кислоты (РВК) в составе угольных пастовых электродов. Для объяснения процессов модифицирования и моделирования условий определения металлов были исследованы кислотно-основные и окислительно-восстановительные процессы реагентов и их комплексов на графитовых электродах.

Методами потенциометрического титрования и спектрофотометрии были определены константы основности и кислотности АК и РВК в водно-ацетонитрильной среде ($H_2O:АН = 1:1$). Показано, что введение апротонного растворителя исключает протонизацию АК даже в сильноокислых средах и снижает значение K_a от 10^{-3} в водной среде до 10^9 в среде $H_2O-АН$. Значение K_a РВК имеет порядок 10^{-10} .

Методами циклической вольтамперометрии при варьировании скорости развертки потенциала в широком диапазоне было изучено электрохимическое поведение АК и РВК в стандартных электролитах (H_2SO_4 , $NaCl$, $NaOH$) и среде универсального фосфатного буфера при pH 2-12. Было показано, что реагенты дают ярко выраженный пик окисления в области потенциала $\sim 1,0$ В. Точное значение потенциала зависит от pH среды и составляет $\sim 0,03$ В на единицу pH. Электроокисление протекает только при $pH < pK_{a_1}$, т.е. окисляются только молекулярные формы реагента. Процесс электроокисления идет к механизму димеризации (синтеза Кольбе). Вывод о механизме предложен из анализа выделенных и охарактеризованных продуктов электроокисления. Ток окисления АК и РВК зависит от концентрации реагентов в среднем с коэффициентом чувствительности 30 мкА на единицу рС. Зависимости тока окисления от рС при варьировании pH описаны соответствующими уравнениями регрессии.

Было исследовано электрохимическое поведение комплексов АК и РВК с ионами $Cu(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ в диапазоне pH 1-12 в среде вода-АН. Было показано, что

на графитовом электроде все комплексы проявляют электрохимическую активность, анодный пик окисления АК в присутствии металлов сдвигается катодно, что дало возможность определить порядок констант образования комплексов ($\Delta E_p \sim 0,4-0,5$ В).

Изучено электрохимическое поведение угольных пастовых электродов, модифицированных АК и РВК в стандартных электролитах и среде универсального фосфатного буфера. Было показано, что на фоновых кривых не наблюдается сигнала электрохимической активности реагента, введение в состав электрода модифицирующей добавки реагента (1% от массы электрода) вызывает увеличение перенапряжения кислорода на ~ 200 мВ в кислых средах, расширяя рабочую область потенциалов электрода.

Изучено поведение МЭ в режиме анодной ИВА в растворах солей Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II). Проведено сорбционное накопление и накопление при стационарном потенциале. Показано, что на анодной вольтамперограмме после накопления наблюдается ярко выраженный пик окисления комплекса. Определены пределы обнаружения металлов на изучаемых электродах: предельные концентрации лежат в области 10^3-10^7 моль/л в зависимости от электродной системы и кислотности среды.

Изучено электрохимическое поведение МЭ на основе титана, сформированных методом МДО и модифицированных хелатирующими реагентами. Исследована микроструктура поверхности полученных электродов методами электронной, растровой и Оже-спектроскопии. Определены условия использования этих электродных систем в методах ИВА.

Для изучения возможности определения электрохимически неактивных органических соединений применен метод катодной инверсионной вольтамперометрии с использованием медного амальгамного электрода и графитового электрода, модифицированного медью.

Исследовано поведение данных электродов в растворе диэтилдитиокарбамината натрия, антрахиновой кислоты, никотиновой кислоты, бензотриазола и 8-оксихинолина на фоне 0,01 М раствора Na_2SO_4 . Показано, что окисление меди на поверхности меди в присутствии органических веществ, образующих с ионами меди малорастворимые соединения, существенно сдвинуто в катодную область. При этом на электроде образуется пленка комплексного соединения меди. Вольтамперограммы восстановления для всех изученных веществ имеют две волны пикообразной формы, потенциалы которых зависят от природы веществ и величины произведения растворимости соединений меди с

лигандом. Пропорциональная зависимость тока восстановления от концентрации органических соединений значительно лучше выражена для второго пика.

Так как в присутствии комплексообразующих агентов медь окисляется и восстанавливается ступенчато с переносом по одному электрону, предположено, что на поверхности электрода могут образовываться осадки, содержащие как Cu(II) , так и Cu(I) . Поэтому при катодном восстановлении второй пик, отвечающий переходу $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$, значительно больше первого. Напротив, при поляризации УПЭЭ с добавками оксианионата и антрацилата меди (II) было найдено, что обе волны восстановления имеют практически одинаковую высоту.

Изучены условия накопления органических веществ в зависимости от потенциала электрода, pH растворов, времени предэлектролиза и концентрации реагентов. Показано, что концентрирование на модифицированных медью электродах гораздо успешнее проходит при добавлении в раствор меди (II) концентрацией $\leq 10^{-8}$ М. Достаточно низкий предел обнаружения (10^{-9} М) позволяет использовать данный метод для количественного определения органических веществ после хроматографического разделения.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А., Никитенков Н.Н., Хаханина Т.И.

Томский политехнический университет

Особое значение исследования по электрохимической активации растворов серной кислоты приобретают в связи с разработкой новых эффективных способов пробоподготовки для анализа, при определении металлов в сернокислых средах, в процессах электрохимического получения технологических сред для очистки полупроводниковых поверхностей и т.д.

Предложен возможный механизм образования электрохимически активных форм при электролизе растворов серной кислоты в области средних значений анодных потенциалов ($1,2B < \varphi_a < 2,2B$) с учетом предшествующей поверхностной химической реакции 1-го порядка и при $\varphi_a > 2,2B$, предложены критерии, подтверждающие этот механизм. Проведена экспериментальная проверка предложенного механизма.

Если допустить, что процесс выделения кислорода на платиновом аноде в интервалах потенциалов от 1,2 до 2,2 В определяется разложением адсорбированных молекул воды, то выражение для плотности тока примет вид:

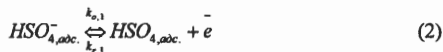
$$\frac{i}{2F} = k_{o,1} \cdot C_{H_2O,адс} \quad (1)$$

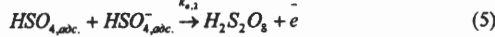
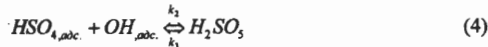
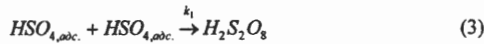
Критерием оценки адсорбции молекул воды на электроде может служить зависимость

$\frac{i}{2F} = f(C_{H_2O})$, где C_{H_2O} - объемная концентрация воды в растворе серной кислоты.

Экспериментально получена эта зависимость при потенциалах анода 1,6 и 1,8 В, условно ее можно разделить на три участка, на первом из которых (в области высоких концентраций серной кислоты) адсорбция молекул воды подчиняется уравнению Лэнгмюра, а в области малых концентраций серной кислоты адсорбция молекул воды описывается уравнением Генри и явно проявляется каталитический эффект, обеспечивающий так называемую экзальтацию предельного тока. Наиболее вероятно предположить, что виновником экзальтации являются побочные процессы с участием $O_{адс}$ и иона H^+ в приэлектродном слое. Средний участок является, по-видимому, промежуточным между этими двумя механизмами. Сложный характер полученной зависимости, по мнению авторов, можно объяснить с точки зрения существования в растворе гидратов различного состава, причем чем ниже потенциал анода тем влияние гидратов более ярко выражено.

При потенциале анода $\varphi_a > 2,2B$ на Pt аноде возможно протекание следующих реакций:





Приняв, что реакции (2) и (3) - основные, односторонние и идущие с соизмеримыми скоростями, или если считать, что реакция (3) идет быстро, а реакции (2) и (5) идут с соизмеримыми скоростями, получим:

$$\frac{i}{2F} = k_{o,1} \cdot C_{HSO_{4,адс.}} \quad (6)$$

Экспериментально получена зависимость концентрации ионов HSO_4^- от плотности тока при потенциале анода $\varphi_a = 2,3B$, подчиняющаяся уравнению Ленгмюра.

С учетом всех критериев, предложенных одним из авторов, и полученной зависимости можно предположить, что либо реакции (2) и (3) являются основными в этом процессе и идут с соизмеримыми скоростями, но реакция (2) - обратима, либо основными являются реакции (2) и (5), которые идут с соизмеримыми скоростями, причем реакция (2) - обратима, а реакция (3) идет достаточно быстро.

На основании полученных результатов предложена и проанализирована общая схема очистки поверхности полупроводниковых материалов в активированных растворах серной кислоты от кремний органики, примесей металлов и соединений хлора и брома. В процессе электролиза серной кислоты (φ_a) 2,2В при разложении монодсерной кислоты и перекиси водорода образуется молекулярный кислород (электрохимически активированный), который, адсорбируясь на поверхности полупроводникового материала по диссоциативному принципу, дает:



Образовавшийся атомарный кислород, обладающий свободной валентностью, как и другие атомы и радикалы, находящиеся на поверхности полупроводникового материала (H, RH, OH, NH и др.), являются, по мнению авторов, причиной многих превращений, в результате которых и осуществляется очистка поверхности твердого тела за счет десорбции примесей с поверхности в раствор.

Рассмотрены способы экспериментальной проверки этого подхода и способы оценки констант скоростей поверхностных химических реакций, за счет которых обеспечивается десорбция примесей.

Экспериментально изучена зависимость концентрации кислорода (которую определяли методом вольтамперометрии), от времени обработки поверхности кремниевых пластин, найдено оптимальное время обработки, рассчитана константа скорости:

$$k_B = \frac{1}{t} \cdot \frac{x_{O_2}}{a_{O_2}(a_{O_2} - x_{O_2})} \quad (8)$$

ПЛ-31

где x_{O_2} - концентрация O_2 , прореагировавшего к моменту времени t ; a_{O_2} - начальная концентрация O_2 .

Проведены исследования поверхностей и приповерхностных слоев пластин кремния, прошедших обработку электрохимически активированными растворами методом энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов. Сделана попытка определить понятие степени неоднородности (однородности) поверхности технологических пластин кремния и исследовано влияние электрохимически активированных растворов серной кислоты на степень неоднородности и состояние реальной поверхности кремния. Показано, что степень неоднородности приблизительно одинакова для пластин, обработанных в электрохимически активированной серной кислоте, в классических растворах для очистки, а также для необработанных пластин. Наиболее интенсивное изменение зоны поверхностных состояний происходит в течение первых 10 минут взаимодействия активированного раствора с поверхностью. Изменение параметров вторичной ионной эмиссии свидетельствуют о модификации реальной поверхности кремния в электрохимически активированных растворах серной кислоты. Эта модификация включает, с одной стороны, удаление с поверхности ряда металлических примесей, с другой, формирование оксидной пленки иной химической стехиометрии, чем на исходной поверхности. Механизм такой модификации можно сравнить с механизмом взаимодействия плазмы с поверхностью, поскольку активированные растворы серной кислоты содержат сильно возбужденные и ионизированные компоненты (атомы и радикалы).

НОВАЯ ЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ЭЛЕКТРО- ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

Ю.И. Иванов

Кемеровский госуниверситет, Кемерово

Известно более тридцати разновидностей индикаторного (рабочего) электрода, которые применяются в электроаналитической химии. Лучшими из них считаются стеклоуглеродные.

В вольтамперометрических методах анализа по аналогии с потенциометрией, как правило, используют электродные системы, состоящие из двух (трех) разнотипных электродов. Чаще всего в качестве электродов сравнения применяют донную ртуть, графитовый, хлорсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Вспомогательным электродом может быть платиновая, молибденовая или другая проволока, стержни из графита, стеклоуглерода и т.п.

Мы предлагаем еще одну электродную систему, базовая конструкция которой состоит из трех одинаковых электродов в виде стеклоуглеродных стержней, которые запрессованы при нагревании в тефлоновый корпус. К стержням специальным образом подсоединены токоотводы, каждый из которых заканчивается унифицированным гнездом. Подсоединение электродной системы к полярографу или другому электрохимическому прибору осуществляется через эти гнезда.

Принципиальной новизной является использование трех совершенно идентичных электродов в разном качестве. Любой из них может быть индикаторным электродом, или электродом сравнения, или вспомогательным электродом. Функционирует эта система в трехэлектродном режиме. Рабочей поверхностью является торец, на который выведены все три электрода.

Оригинальная технология изготовления сделала минимальными краевые дефекты на границе электрод/материал корпуса, которые так и остаются минимальными до полного износа электродов. Некоторое изменение технологии позволило разработать еще восемь модификаций системы повышенной чувствительности, у которых работает боковая поверхность электродов на длину от 3 до 12 мм.

Все модификации системы удовлетворительно работают в положительной и отрицательной областях напряжения поляризации от $-3,0$ В до $+3,0$ В и имеют малый остаточный ток. Как правило, потенциалы пиков определяемых веществ не соответствуют своим стандартным значениям и сдвинуты в отрицательную область на $0,6$ В.

Функционирование системы объясняется наличием в полярографе микропотенциостата, который через вспомогательный (третий) электрод, компенсирует большую часть тока ячейки. При удовлетворительной работе микропотенциостата плотность тока, текущего через электрод сравнения, становится столь малой, что уменьшение размеров этого электрода не скажется явным образом отрицательно на результатах измерений.

Микропотенциостаты серийных полярографов компенсируют большую, но постоянную часть тока ячейки. С ростом ионной силы фонового электролита в ячейке за счет добавок стандартных растворов определяемых веществ часто возникает ситуация, когда ток (его некомпенсированная часть) достигает такой величины, что электрод сравнения новой системы все-таки начинает поляризоваться. На практике это означает, что при работе с подобной системой потенциалы пиков будут варьироваться в пределах 0,1 В от измерения к измерению. Чтобы избежать больших ошибок при анализе, рекомендуется определять одновременно не более двух веществ из одной пробы.

Методики анализа, в которых используются ртутные, амальгамные, графитовые или другие индикаторные электроды, легко адаптируются к новой системе.

Если электроды системы замкнуть через токовыводы между собой, то получается стеклоуглеродный электрод с увеличенной в три раза рабочей поверхностью и малым остаточным током, который способен работать в качестве индикаторного электрода при потенциометрических измерениях. В частности, наши исследования показали возможность использования такого электрода для измерения рН в диапазоне от 4 до 8, что вполне устраивает биологов и медиков. На Кемеровском АО "Азот" ее использовали при определении сульфитов и сульфатов методом потенциометрического титрования. Таким же образом определяли ионы железа в ТГУ на кафедре аналитической химии.

На базе этой электродной системы может быть разработана принципиально новая класс нон-селективных электродных систем. Если селективную мембрану, изготовить в виде колпачка и надеть последний на торец электродной системы получится конструкция нон-селективного электрода, токопроводящая подложка которого выполнена из стеклоуглерода.

Но эта подложка выполнена из трех независимых электродов, которые можно замкнуть между собой внешним проводом и подсоединить к полярографу как единый индикаторный электрод. Внешний электрод сравнения также подсоединяют

к полярографу и ведут электролиз в обычном режиме. В процессе электролиза мембрана отсекает мешающие вещества, а прошедшие через мембрану ионы можно определить каким-либо вольтамперометрическим методом, разомкнув электроды системы и подключив их к полярографу в трехэлектродном режиме.

Все модификации новой системы отличаются от известных улучшенными эксплуатационными характеристиками, низкой себестоимостью и долговечностью. Пользователей в первую очередь привлекает отсутствие жидкостного электрода сравнения, компоновка электродов в одном корпусе и возможность работать с малыми объемами анализируемых веществ.

Система может найти, по нашему мнению, широкое применение в мониторинге окружающей среды. Например, при определении следов ртути, мышьяка и фенолов в поверхностной и сточной воде, алкогольных и других напитках. Если в общий корпус встроить еще три или четыре идентичных электрода, т.е. довести общее количество электродов до 6 или 7, то получается система, способная заменить системы со всеми известными на сегодня типами индикаторных электродов.

Конструкция такой системы состоит из двух частей - фторопластового корпуса, в который запрессованы 7 идентичных электродов, и специального электрического разъема из этого же материала, на котором закреплены токосъемные кольца из меди или латуни. Разъем жестко стыкуется с корпусом системы и в своей верхней части соединяется с электроприводом, который обеспечивает вращение всей конструкции в диапазоне от 5-ти до 10-ти тысяч оборотов в минуту.

Через токосъемные кольца посредством подпружиненных скользящих контактов электроды системы, используемые в качестве двух вспомогательных электродов и двух электродов сравнения подключают к полярографу и источнику поляризующего напряжения (ИПН), который выполнен по той же схеме, что и ИПН в полярографе. Три электрода, используемые в качестве индикаторных, подключаются к полярографу или ИПН через электронный коммутатор. Фактически получилась двойная трехэлектродная система, каждая из которых подсоединена к своей электрической цепи.

В зависимости от цели исследований многоэлектродная система в условиях реальных измерений работает как аналог: ртутного капаящего электрода; статического ртутного капельного электрода; электрода с твердой рабочей поверхностью; электрода с изменяемой рабочей поверхностью; вращающегося дискового электрода; вращающегося дискового электрода с кольцом и может быть ис-

пользована для изучения кинетики сложных электрохимических реакций, качественного и количественного анализа различных объектов.

Перечислим основные достоинства многоэлектродной системы, как следствия дискретной по своей сути связи между измерительной и дополнительной цепями в ячейке, осуществляемой посредством переключения идентичных индикаторных электродов системы из одной цепи в другую и обратно: 1) появилась возможность проводить электрохимическую очистку индикаторного электрода непосредственно в процессе регистрации вольтамперограммы; 2) появилась возможность хранить восстановленное вещество на электродах, отключенных от измерительной цепи, что позволяет получить несколько вольтамперограмм при одном электролизе; 3) оказалось возможным изменять форму вольтамперограмм за счет изменения потенциала в дополнительной цепи, скорости вращения электродной системы в анализируемом растворе и скорости переключения электродов из одной цепи в другую; 4) появилась возможность накладывать на индикаторные электроды импульсы тока, которые возникают за счет задаваемой разницы потенциалов в цепях при переключении электродов, что по своему аналитическому эффекту может быть сопоставимо с переменными токовыми методами анализа.

Семиэлектродная система позволяет быстро переходить от одного электрохимического метода к другому, что дает возможность получить дополнительную информацию об электрохимических реакциях, протекающих в исследуемом объекте. Ранее подобный переход от одного метода анализа к другому без длительной переналадки был невозможен.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

Н.Н. Аветисян, В.К. Чеботарев

Рубцовский индустриальный институт, г. Рубцовск

Применение дитиофосфатов в качестве титрантов для потенциометрического определения металлов весьма перспективно.

Растворимость дитиофосфатов металлов уменьшается с увеличением молекулярного веса реагентов. Разность потенциалов в точке эквивалентности также закономерно растет за счет удлинения прямой цепи нормальных дитиофосфатов. Используя этот факт, можно значительно повысить селективность потенциометрического титрования и определение многокомпонентных смесей, применяя в качестве титрантов дитиофосфаты с различным числом углеродных атомов в радикале.

Малая растворимость в воде и высокая прочность комплексных соединений дитиофосфатов с тяжелыми и цветными металлами позволяет разработать чувствительные методы потенциометрического определения металлов в производственных объектах.

Разработанные методики потенциометрического определения цинка, никеля, кадмия и меди апробированы на стандартных образцах и используются для определения никеля в серноокислом электролите никелирования, кадмия - в аммиачном электролите кадмирования, цинка - в аммиачном электролите цинкования, меди - в триэтаноламинном электролите при алмазообработке.

Результаты определения всех элементов отличаются хорошей точностью, методики анализа не уступают по чувствительности объемному комплексометрическому методу, которым пользуются для определения цинка, кадмия, никеля в электролитах. Они превосходят его по экспрессности, избирательности, точности, простоте выполнения анализа. Экспрессность предлагаемых методик анализа обусловлена сокращением времени, затрачиваемого на подготовку раствора для анализа и обработку данных титрования благодаря использованию ЭВМ. Применение потенциометрического титрования создает предпосылки для автоматизации химико-аналитического контроля промышленных электролитов.

Электролит кадмирования титровали динонилдитиофосфатом калия; электролит никелирования - дидецилдитиофосфатом калия; электролит цинкования - диундецилдитиофосфатом калия; триэтаноламинный электролит - диэтилдитиофосфатом никеля и дигептилдитиофосфатом калия.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ КАДМИЯ

Н.Н. Аветисян, В.К. Чеботарев, Ю.П. Киприна
Рубцовский индустриальный институт, г. Рубцовск

Производные дитиофосфорной кислоты являются серосодержащими органическими реагентами. Они интересны и перспективны в отношении их аналитического использования. Характерная особенность этих соединений - избирательное взаимодействие с сульфидобразующими ионами металлов, высокая устойчивость как самих реагентов, так и их комплексов в сильноокислых средах, образование прочных труднорастворимых внутрикомплексных соединений. В потенциометрическом анализе они использовались лишь эпизодически и без теоретического обоснования.

Потенциометрическим методом и методом линеаризации кривой титрования определены произведения растворимости десяти различных дитиофосфатов кадмия.

Показана возможность использования степени продвижения аналитической реакции в качестве критерия раздельного потенциометрического титрования ионов кадмия производными дитиофосфорной кислоты при сопоставимых концентрациях ионов в анализируемой смеси. Теоретические расчеты подтверждены практически.

Определены оптимальные условия потенциометрического определения кадмия высокомолекулярными производными дитиофосфорной кислоты. Для титрования использовались 0,05 М спиртовые растворы реагентов, устойчивые в течение 5 недель. Потенциометрические измерения проводились на рН-метре рН-121 в режиме милливольтметра. В качестве индикаторного электрода использовался серебряный, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Кадмий титруется всеми реагентами в интервале рН от 1,30 до 8,10, в пределах концентраций от 0,258 мг до 41,096 мг и выше в 25 мл раствора.

Анализ изомолекулярных серий растворов показал, что конечная точка титрования соответствует молярным соотношениям $Cd^{2+}:R^- = 1:2$ (R^- - ион дитиофосфата).

Относительная ошибка определений не превышает 1,0%. Методика апробирована на аммиакатном электролите кадмирования. Кадмий определяется с достаточной точностью.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОХРОМНЫХ ИНДИКАТОРОВ В АНАЛИЗЕ ФЛЮОРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.А. Бабкина, Л.И. Потапенко
АО "Сибцветметниипроект", Красноярск

В ГОСТ 7619.2-81 и ГОСТ 7619.3-81 "Шпат плавиковый. Методы химического анализа" при комплексонометрическом определении кальция фтористого применяют импортные реактивы: индикатор флуорексон и гидроксид калия.

Нами проведены систематические исследования по индикаторам выпускаемым отечественной промышленностью и применяемым при комплексонометрическом определении кальция в различных материалах.

Для опробования на флюоритовых продуктах были выбраны индикаторы, имеющие контрастные переходы в точке эквивалентности. К ним относятся: кальцели динатриевая соль (выделенная соляной кислотой в виде кислоты), калькон (хром сине-черный Б (В)), мурексид, метилтимоловый синий, тимолфталексон, магнезон, арсеназо 1, арсеназо 111.

Одновременно проверяли их возможности при титровании кальция трилоном Б в разных средах: гидроксиде натрия, аммиачном и хлоридно-аммиачном растворах. Исследования проводили на ГСО состава флюоритовых концентратов К-3 №1822-88, С-4 №1823-80, ГСО состава руды Кр-1 №2666-83, Яр-1 №2665-83 и пробах с установленным содержанием кальция.

Полученные результаты экспериментов показали, что наиболее удовлетворяют всем требованиям индикаторы: арсеназо 111 и тимолфталексон с применением их в аммиачной среде.

В этом случае получены стабильные результаты комплексонометрического титрования и нет затруднений в установлении точки эквивалентности. Переход окраски от голубой к красной для арсеназо 111 и от синей к серой для тимолфталексона.

Для флюоритовых руд и концентратов, содержащих цинк, магний, олово, барий, стронций более 0,3% необходимо введение маскирующих реагентов (например: цианид калия, сульфид натрия, 2,3-димеркаптопропанол, тиомочевина, фосфатный буфер) или применение способов их отделения.

В результате исследований разработана методика комплексонометрического определения кальция с индикатором арсеназо 111 в аммиачной среде для флюоритовых концентратов, содержащих не более 0,3% бария и стронция.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА В ВЫСОКОЧИСТОМ ГАЛЛИИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ ГЕНЕРАЦИИ ГИДРИДОВ

Н.Ф.Бейтель, О.В.Шуваева, В.А. Герасимов
Институт неорганической химии СО РАН г. Новосибирск

Для анализа высокочистого галлия используют, в основном, химико-атомно-эмиссионный метод анализа с экстракционным концентрированием примесей [1]. Подобный метод предусмотрен и ГОСТом на методы анализа галлия [2], при этом ряд технологически важных примесей, в том числе и теллур, определяются из отдельной навески другими методами, например, полнпрографическим.

Цель настоящего исследования — разработка атомно-абсорбционной (АА) методики определения Те в галлии. Для выделения и концентрирования Те перед его определением применяли технику генерации гидридов. В работе использовали АА спектрофотометр фирмы Перкин-Эльмер, модель 303; атомизатором служила электрически нагреваемая (800-1000°C) кварцевая трубка диаметром 10 мм. Генерация и транспортировка гидридов Те в атомизатор осуществлялась в газовой системе собственного изготовления, состоящей из реакционного сосуда, газожидкостного сепаратора, газометра для накопления гидридов в случае необходимости, системы кранов и трубок. Навеску галлия 100 мг растворяли в концентрированной HCl, устанавливали кислотность 2,5 М и вводили 4 мл раствора в реакционный сосуд вместе с восстановителем — 2 мл 5%-ного раствора NaBH₄ в 1%-ном растворе КОН. Газ-носитель — аргон, скорость потока 0,6-1,0 л/мин.

Проверка влияния основы показала, что наличие в растворе более 10 мг/мл галлия занижает аналитический сигнал Те. При меньшей концентрации галлия анализ можно выполнять по образцам сравнения, не содержащим основу. Отсутствие значимой систематической погрешности продемонстрировало на результатах опыта "авдано-найдено". Методика позволяет определять в галлии до $2 \cdot 10^{-5}\%$ Те, относительное стандартное отклонение не превышает 0,20.

1. Чанышева Т.А., Юдеевич И.Г., Шабурова В.П., Демидова М.Г.

Известия СО АН СССР, серия хим. наук, 1981, 2, с. 101-108

2. ГОСТ 13637.0-77 — 13637.9-77. Методы анализа галлия.

**ОСОБЕННОСТИ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ГОРОДОВ СИБИРИ
ПРОДУКТАМИ СГОРАНИЯ ТОПЛИВА НА ПРИМЕРЕ г. КЫЗЫЛА**

Беляев С. П., Хомушка Г. М., Шилина А. И.,

Моршина Т. Н., Бесчаснов С. П., Митрошков А. В.

Институт экспериментальной метеорологии, г. Обнинск

В докладе приводятся результаты обследования загрязнений воздушного бассейна конкретного города (г. Кызыл), однако физико-географические и метеорологические условия накопления в нижних слоях атмосферы в зимний период продуктов сжигания топлива в котлах ТЭЦ и в печах частного сектора характерны для многих городов и поселков Восточной Сибири при возникновении Сибирского антициклона.

В зимний сезон 94-95 г.г. были обследованы состав и мощность выбросов источников загрязняющих веществ (ЗВ), уровни накопления ЗВ в нижних слоях атмосферы, поля выпадений ЗВ на подстилающую поверхность (снег). Определялись как неорганические ЗВ (CO , CO_2 , SO_2 , NO_x , токсичные химические элементы, анионы неорганических кислот), так и органические ЗВ (в дымовых газах было идентифицировано около 200 ЗВ).

Сравнение экспериментальных данных и расчетов полей концентраций и осадка ЗВ, выполненных по стандартной методике расчета ОНД-86, показали их большое отличие (до 10^4 раз!). Основной причиной этого, на наш взгляд, является неучет в расчетах конденсации влаги в дымовых газах в условиях низких температур и вымывания летучей золы ледяной крупой. Оценочные расчеты по модернизированной методике дали результаты, не противоречащие экспериментам.

В печах частного сектора имеет место большой недожог топлива, приводящий к большим выбросам в атмосферу города продуктов его неполного сгорания: сажи, CO , органических соединений. Если NO , NO_2 , химических элементов частными печами выбрасывается меньше, чем котлами ТЭЦ, то сажи, CO , ПАУ, бензола и других токсичных органических соединений частными печами выбрасывается значительно больше, чем ТЭЦ, хотя топлива (каменного угля) сжигается меньше. Опасность выброса частных печей для здоровья горожан усугубляется тем, что многие ЗВ сорбируются на поверхности сажевых частиц, являющихся респираторными, причем концентрация канцерогенных ЗВ на таких частицах чрезвычайно высока (для ПАУ она достигает 30 г на 1 кг твердых частиц) а также тем, что они производятся непосредственно в приземные слои атмосферы.

Поля выпадений неоднородны по величине и составу. Вблизи ТЭЦ (до 4 - 5 км) выпадает летучая зола, выбрасываемая из труб ТЭЦ; в центральных районах города, удаленных от ТЭЦ, на снегу происходит более интенсивное накопление ПАУ.

СД-6

**ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА ОТРАВЛЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ
РЕГЕНЕРАЦИИ ПЛАТИНОИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ
АММИАКА**

БРЯЗГИНА С. И. ЧУДНОВ А. Ф.

Кузбасский государственный технический университет, г Кемерово

В последние годы в производстве неконцентрированной азотной кислоты наметилась тенденция к снижению степени окисления аммиака из-за возрастания в атмосферном воздухе механических и химических примесей (пыль, сернистые соединения, амины и др.), являющихся контактными ядами для катализатора (сетки из платина-палладий-рутениевого сплава).

Отравление и регенерацию катализатора оценивали на примере стандартного комплекта сеток, отработавшего в промышленном агрегате регламентированные 2160 часов, из которого до и после промежуточных регенераций через каждые 720 часов работы отбирались образцы 10x10 мм для анализа.

Были использованы электрономикроскопический (JSM-35), рентенофазовый (ДРОН-5), лазерный микроспектральный (ЛМА-10), и рентгенофотозлектроноскопический (VGESCA-3) методы анализа. Они показали, что стандартный способ регенерации катализатора соляной кислотой не позволяет полностью освободить катализатор от контактных ядов. Причем, обнаружены случаи частичного превращения активных форм катализатора в неактивные соединения типа сульфидов и хлоридов платины и палладия, которые стандартным способом регенерации не разрушаются.

В качестве регенерирующих растворов были проверены композиции на основе неорганических кислот, окислителей, смесей органических растворителей и окислителей с разными добавками. Наиболее рациональные показатели по технологическим параметрам и результатам опытных регенераций получены при использовании в качестве регенерирующего состава композиции из органических растворителей и окислителей в случае отравления катализатора маслом, кальцием и серой.

Таким образом, с помощью вышеуказанных аналитических методов можно оценить характер отравления катализатора в каждом конкретном случае и подобрать соответствующие условия его регенерации.

КОМПЬЮТЕРНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ СООТВЕТСТВИЯ ИК СПЕКТРА СТРУКТУРЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Т.Ф.Богданова, В.Н.Пиоттух-Пелецкий, К.С.Чмутина

Новосибирский институт органической химии СО РАН

В практике традиционного качественного анализа ИК спектроскопия используется при решении двух основных задач: идентификация соединения по совпадению "отпечатков пальцев" и подтверждение строения нового соединения. Во втором случае устанавливается непротиворечивость фрагментов структуры спектру с использованием известных корреляционных зависимостей. Получаемые сведения часто ограничены и неоднозначны. Поэтому даже для относительно простых соединений аналитики вынуждены обращаться к дополнительным экспериментальным данным, что, к сожалению, не всегда возможно, особенно в массовой аналитической практике.

Представив структуры соединений базы данных по ИК спектроскопии в виде "спектров фрагментных составов" [1] - полного набора связанных неизоморфных фрагментов остова типа, начиная с двухвершинных, до некоторого заданного уровня числа связанных вершин и изучив фрагментные составы структур поисковых ответов, релевантных анализируемому спектру [2], мы пришли к следующему выводу. Фрагментные составы отбираемых в поисковый ответ структур содержат компоненты изучаемого по спектру соединения, если в базе данных представлены его структурные аналоги. Следовательно, эта информация может быть использована для проверки соответствия предполагаемой структуры экспериментальному спектру. Характер подтверждающих строение сведений может быть существенно более полным, чем этого удастся достигнуть при традиционном анализе.

В докладе приводятся примеры, обсуждаются детали реализации подхода, его достоинства и недостатки. Разработанное программное обеспечение, выполняя функции эксперта, выделяет подтвержденную часть остова предполагаемой структуры, подсказывает основные подтверждающие структуру фрагменты и фрагменты, противоречащие ей.

1. В.Н.Пиоттух-Пелецкий и др. Сиб. Хим. Ж. - 1993.-3.- С. 65-73.
2. В.Н.Пиоттух-Пелецкий и др. Ж. Структ. Хим. - 1996.-2.-С.368-378.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Г.А. Валд, Г.С. Кацнельсон
ВостСибНИИГГиМС, г. Иркутск

Оптимизирован процесс вскрытия углеродсодержащих проб. Испытаны разные способы отделения и концентрирования платиновых металлов (осаждение тиомочевинной, экстракция тиобензанилидом, О-изопропил-N-метилкарбамином и алкиланилином) и отдано предпочтение экстракции смесью алкиланилина с ди-н-бутилсульфидом [1]. Способом "введено - найдено" установлено, что использование этого смешанного экстракта в совокупности с электротермическим атомно-абсорбционным определением позволяет из навески 2 г определить до 0.01 г/т Pt, 0.002 г/т Pd и Rh и 0.02 г/т Ir. Ru не определяли, т.к. были обнаружены высокие содержания Ru в реактивах, используемых для вскрытия проб.

Для контроля правильности определений использовались стандартные образцы состава: СОП КЧС-50 на основе углистого сланца, созданный совместно ВостСибНИИГГиМСом и Институтом Геохимии СО РАН, Pt-металлы введены в виде сульфидов; СОП ЮСПМ на основе кварца, Pt-Me содержатся в самородном виде, либо в виде интерметаллидов, образец создан для нужд сцинтилляционного анализа в НИИ ПФ при Иркутском государственном университете; ГСО ХО-1 института СибЦветМет НИИпроект, г. Красноярск, продукт обогащения норильской руды.

Результаты анализа стандартных образцов свидетельствуют об отсутствии потерь платиновых элементов и хорошей сходимости результатов: при величине навески 2 г погрешность определений не превышает 25%.

Литература

1. А.А. Васильева, Н.К. Калиш, Л.В. Зеленцова, Т.М. Корда, Н.В. Максимова и А.Н. Татарчук. Экстракционно-инструментальные методы определения платиновых металлов с применением алкиланилина. В кн. Благородные металлы: химия и анализ. Сб. науч. тр. Ин-та неорг. химии СО РАН, г. Новосибирск, 1989, с 79-100.

КОМПЬЮТЕРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЛЮМИНИСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ В НЕРАЗДЕЛЕННЫХ СМЕСЯХ

В.И. Вершинин

Омский государственный университет

Канцерогенные полициклические ароматические углеводороды и их производные (ПАУ, полиарены) определяют на уровне 10^{-10} % по интенсивности квазилиний в спектрах низкотемпературной люминесценции (НЛ). Специфическое возбуждение НЛ в техногенных смесях, содержащих десятки структурно-родственных ПАУ, затруднено или даже невозможно, как и предварительное разделение таких смесей. При неспецифическом же возбуждении НЛ линии в спектре испускания отягощены случайными межэталонными совпадениями, что снижает точность анализа. Для каждого источника выброса характерен свой качественный состав смеси ПАУ, он приблизительно постоянен и может быть заранее установлен. Однако на практике в качестве аналитических линий используют всегда одни и те же (наиболее интенсивные) линии каждого ПАУ, а качественный состав конкретной смеси не учитывают. Для учета возможных межэталонных наложений в спектре многокомпонентной смеси, содержащем сотни квазилиний, требуется ПЭВМ.

В докладе описаны алгоритмы и программы для выбора оптимальных условий количественного определения ПАУ в смеси при неспецифическом возбуждении НЛ. Программы "Прицел-1" и "Прицел-2" реализованы на ПЭВМ IBM PC/AT и работают с базами данных (БД) по спектрам НЛ 200 наиболее распространенных ПАУ. Относительная интенсивность эталонных линий указана в БД, качественный состав смеси и некоторые другие параметры задаются пользователем в диалоговом режиме. "Прицел-1" выбирает аналитические линии в спектре испускания смеси при едином для всех компонентов режиме возбуждения. Критерии оптимальности - свобода от межэталонных наложений с одновременно люминесцирующими компонентами данной смеси и, по мере возможности, использование более интенсивных квазилиний. "Прицел-2" ориентирован на более сложные смеси и рекомендует не только аналитические линии, но и условия возбуждения каждого ПАУ в данной смеси (методику спектрального фракционирования). Естественно, с переходом к смеси нового типа условия определения одного и того же канцерогена должны меняться.

В качестве примера в докладе приводятся результаты модельных 6-компонентных смесей ПАУ, содержащих 3,4-бензпирен. Статистически достоверно снижение систематической погрешности при переходе от традиционной методики анализа по наиболее интенсивным линиям к методике анализа, предлагаемой ПЭВМ с учетом качественного состава каждой смеси. Системы "Прицел-1" и "Прицел-2" применены при разработке методик определения канцерогенных ПАУ в сточных водах и техуглероде.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТУМЭНЦОГТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МОНГОЛИИ

М. Г. Воронков, Г. Долмаа, Э. И. Дубинская, С. Г. Шевченко, Л. В. Клыба,
К. Б. Петрушенко, Т. И. Вакульская, Н. И. Шергина, Н. Нямдулам, Г. Очир,
Д. Бат-Эрдэнэ

Иркутский институт органической химии СО РАН, г. Иркутск
Институт химии АН Монголии, г. Улан-Батор

Изучены органические и неорганические компоненты глин Тумэнцогтского месторождения Монголии, залегающих на вулканических породах верхнеюрского нижнемелового периода возраста 120-128 млн. лет.

Силикатный состав исследованных глин соответствует (%): 42.90 SiO₂; 1.06 TiO₂; 15.27 Al₂O₃; 3.54 Te₂O₃; 4.16 TeO; 9.48 CaO; 6.31 MgO; 2.38 K₂O; 1.59 Na₂O; 0.51 P₂O₅; 0.32 MnO; < 0.10 SO₃; 1.95 H₂O; 5.28 CO₂.

Методом рентгеноструктурного анализа в породе определены цеолиты: томсонит {(Na₂Ca)Al₂SiO₈}·2H₂O, натролит {(Te, Na)Al₂Si₃O₁₀}·2H₂O, брюстит {Sr(CaBa)Al₂O₃·6SiO₂}·5H₂O и кварц SiO₂.

Выделение органического вещества проводилось методом жидкостной экстракции рядом растворителей: ДМСО, C₆H₆, C₂H₅CO, CHCl₃, CH₃OH и C₆H₁₄. Разделение тонкослойной и колоночной хроматографией показало наличие 6 соединений.

Идентификация выделенных продуктов выполнена методами элементного микроанализа, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии, ИК-, УФ- и люминесцентной спектроскопии, а также методом ЭПР.

Установлено присутствие фенотиазин-3-оксида (C₁₂H₉NS). Доказано, что основным органическим компонентом глин Тумэнцогтского месторождения является фенотиазин (C₁₂H₉NS) с количественным выходом 0.001 вес. %.

В масс-спектрах электронного удара максимальным по интенсивности является пик молекулярного иона с m/e 199, дальнейшая фрагментация которого полностью совпадает с распадом синтетического фенотиазина. Данные масс-спектрометрии согласуются с результатами ИК-, УФ- и люминесцентной спектроскопии. Выделенный из глин и сублимированный синтетический фенотиазин в твердом виде обладают парамагнетизмом и дают в спектрах ЭПР анизотропные сигналы, а в 95%-ном растворе серной кислоты сигналы катион-радикалов фенотиазина.

Таким образом, исследование органического вещества глин Тумэнцогтского месторождения Монголии впервые показало наличие в горной породе вулканического происхождения гетероциклических соединений, содержащих одновременно атомы азота и серы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ВО ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

П.С. Галкин, М.Б. Никонова, Л.М. Левченко,
В.Н. Митькин, Е.В. Щекотова, Л.М. Орленко
Институт неорганической химии СО РАН (Новосибирск)

Фторуглеродные материалы используются в современной технике в качестве энергоносителей литиевых химических источников тока, компонентов смазок, носителей сорбентов.

Целью работы явилась разработка методики определения фтора для обеспечения технических условий (ТУ) на эти продукты.

Методика включает разложение проб с переводом фтора во фторид аммония с последующим его растворением в воде и определением фторид-иона в растворе потенциометрическим титрованием. Разложение навесок фторуглеродов проводили влажным водородом, содержащим аммиак, при температуре 500° С.

Потенциометрическое титрование выполняли с использованием лантан-фторидного селективного электрода и нитрата церия(III) или нитрата лантана (III) в качестве титрантов.

Применяемый метод дает большую точность, в сравнении с прямым ионометрическим определением фторид-иона селективным электродом, и позволяет анализировать фтор во фторуглеродных материалах на навесках 10-20 мг с максимальной относительной погрешностью не хуже 2%.

Для ТУ на фторуглеродные материалы рекомендованы следующие значения содержания фтора в марках ФС = $63.9 \pm 1.3\%$, ФГ = $62.3 \pm 0.6\%$, в различных катодных массах - $55.6 \pm 0.4\%$, $59.8 \pm 1.2\%$, $61.4 \pm 1.2\%$.

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКАНАЛЬНОГО
АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ (МАЭС)**

В.Г. Гаранин, И.Р. Шелпакова, А.В. Смирнов, В.И. Попов,
В.А. Лабусов
Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
ВМК "Оптоэлектроника", Новосибирск

Новейшая аналитическая химия базируется на использовании микроэлектронных измерительных устройств и компьютеров - это хорошо видно на примере аналитического оборудования ведущих приборостроительных фирм мира - Perkin-Elmer, ARL, Thermo Jarrel Ash и др. Зарубежное оборудование решает определенные проблемы в нашей стране, но оно дорогое и, как это ни странно звучит на первый взгляд, замедляет развитие математических методов в аналитических лабораториях России: программы зарубежных фирм, как правило, настроены на решение конкретных задач и для пользователей представляют собой "черный ящик".

В настоящей работе нами исследованы аналитические возможности МАЭС - многоэлементного анализатора эмиссионных спектров, изготавливаемого "ВМК-Оптоэлектроника" в Новосибирске. Назначение МАЭС - заменить фотопластинку, которая используется в серийных спектрографах (ДФС-8, ДФС-458, PGS-2, ИСП-30 и др.) для регистрации спектров, линейкой фотодиодов и автоматизировать обработку спектров.

Система включает микросборку термостабилизированных линеек фотодиодов (размер фотодиода 12.5 или 25 мкм), имеющую фланец стандартной фотокассеты, блок питания, интерфейс, компьютер и программный пакет "АТОМ". Программный пакет работает в среде Windows и предоставляет аналитику широкий круг возможностей: визуализацию спектров, поиск аналитических линий и измерение их интенсивностей, построение градуировочных графиков, расчет концентраций, статистическую обработку результатов и вывод данных на принтер.

Оценка погрешности (S) измерения МАЭС спектральных линий показала, что во всем диапазоне интенсивностей величина $S \leq 0.01$ при минимальном сигнале 0.1. Отношение максимального сигнала к минимальному составляет величину больше 10^3 .

По чувствительности в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм МАЭС существенно превышает фотопластинку и имеет соизмеримую с фотопластинкой разрешающую способность. При этом любой спектр можно увидеть и обработать сразу после его регистрации, что существенно ускоряет процесс анализа и проведения исследований.

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА ПРОБ СНЕГА

Головина В.В., Еремина А.О., Головин Ю.Г., Бакач В.Г.

Институт химии природного органического сырья Сибирского отделения
Российской академии наук (ИХПОС СО РАН), г. Красноярск

Снег как объект исследования привлекает все большее внимание специалистов-экологов. Анализ снега как критерия выявления степени аэротехногенного влияния промышленных объектов на окружающую среду в последнее время находит все большее развитие. Особенно большое значение этот метод имеет для Сибири, где снежный покров устойчив в течение длительного периода времени, а периоды оттепели незначительны.

Анализу подвергаются свежевыпавший снег, а также снежный покров, аккумулирующий загрязнения воздушной среды в течение определенного периода времени. При этом возникает ряд сложностей как с объемом отбираемой пробы (она должна быть представительной, вместе с тем рационально продумана), подготовкой проб к анализу (недопустимо длительное хранение их, либо специальное нагревание для ускорения таяния), а также с выбором методики анализа с целью определения того или иного компонента. Все эти стадии тесно связаны между собой: от методики может зависеть и объем отбираемой пробы снега и метод подготовки к анализу.

Предложены методики отбора, подготовки и анализа проб снежного покрова и свежевыпавшего снега в зависимости от решаемых задач. В частности, методика подготовки и анализа свежевыпавшего снега близка к методикам анализа наиболее чистых природных вод, а при анализе снежного покрова длительного периода концентрирования аэрогенных примесей подход осуществляется как к сточным водам энергетических предприятий и предприятий цветной металлургии. Принципиальным отличием методики анализа снега является тот факт, что для снега большую роль играет состав нерастворимых примесей (в отличие от анализа вод), поскольку нерастворимые примеси могут быть сильным поставщиком токсикантов в условиях изменившегося температурного режима.

Для исследований с жесткими требованиями по времени исполнения предусмотрено кислотное растворение твердого остатка и концентрирование талых вод упариванием до 30-50 - кратного с последующим атомно-абсорбционным определением элементов. Для определения анионов (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^-

NH_4^+) предпочтение следует отдать ион-селективным электродам, а при анализе органических веществ - хроматографии. Проведено сопоставление результатов исследований с другими методами концентрирования и анализа.

Разработанная методика применена для изучения аэротехногенного загрязнения снежного покрова в районе Шарыповского промышленного узла Канско-Ачинского ТЭК. Установлено, что наиболее рационально изучение накопления веществ в снежном покрове, аккумулирующем примеси в течение определенного периода времени, не менее 1 месяца. Снегосъемка проведена по разработанной авторами методике. Показано накопление большого ряда химических элементов в растворимой и нерастворимой составляющей части снега, поступающих аэрогенным путем в снег, на территории прилегающей к угледобывающим предприятиям и ГРЭС - сравнительно новых объектов для изучаемого района.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ СРЕД

В.И.Жейвог, Д.Н.Дыбцев*Государственный научный центр Российской Федерации
"Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН", г. Новосибирск.*

В работе рассмотрены основные подходы, используемые в анализе водных растворов органических веществ методом молекулярной газовой хроматографии.

При этом, значительное внимание уделено проблемам определения различных примесей в водных объектах методом прямого ввода пробы. Такой способ определения значительно осложняется прежде всего наличием сильного мешающего влияния воды на детектирование компонентов, выходящих непосредственно после воды.

Применение полярных модификаторов, способных к образованию водородных связей с молекулами сорбатов, дает возможность направленно регулировать межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат - сорбент. В результате время элюирования воды из колонки может варьироваться в широком диапазоне. Это приводит в ряде случаев к возможности прямого определения органических веществ (включая микропримеси), содержащихся в водных средах с использованием ем высокочувствительного детектирования.

На примере газохроматографического анализа продуктов каталитического окисления этилена, электрокаталитического окисления этана показана возможность такого определения образующихся в реакции веществ, в том числе на фоне больших количеств воды.

Одновременно приведены также примеры прямого газохроматографического анализа микропримесей низших спиртов, альдегидов, кетонов, сивушных масел, содержащихся в спиртных напитках.

Помимо прямых методов анализа рассмотрены способы накопления микропримесей из водных сред на твердый сорбент. Особое внимание в работе уделено твердофазной экстракции, а также микроэкстракции, как одному из наиболее перспективных методов исследования водных объектов.

Вместе с тем приведены примеры использования многомерной хроматографии, позволяющей исключить мешающее влияние воды и из одной пробы анализировать многокомпонентные смеси веществ, температуры кипения которых варьируются в широком интервале. Она не требует программированного нагрева колонки и ее применение представляется перспективным для скоростного анализа.

Сравнение результатов исследования вольтамперометрии твердых веществ, введенных в объём и на поверхность графитового электрода

Н.Ф.Захарчук и Н.С.Борисова
Институт неорганической химии СО РАН, г.Новосибирск

Фриц Шольц
Институт прикладной аналитики и химии окружающей среды Университета им.Гумбольдта, г.Берлин

Для изучения фазового состава твердых веществ, валентных состояний ионов в них, дефектности структуры, стехиометрии методом вольтамперометрии наиболее популярным, особенно среди отечественных исследователей, является электроактивный графитовый пастовый электрод, когда в зону электродной реакции исследуемое вещество вводят путем включения его в объём рабочего электрода. За рубежом в последние годы широко развивается новый вариант вольтамперометрии твердых веществ, так называемая abrasive stripping voltammetry. В этом случае исследуемое вещество механически помещают непосредственно на поверхность импрегнированного парафином графитового электрода и этим исключают влияние органической связующей жидкости. Появилось достаточно много публикаций, свидетельствующих о перспективности нового варианта вольтамперометрии твердых тел. Но результаты анализа с использованием двух способов введения исследуемого вещества в зону электродной реакции не всегда однозначны и порой противоречивы.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования электрохимических свойств трех видов деполяризаторов, имеющих 1-свои собственные электрохимические реакции (фазовый анализ, идентификация валентных состояний); 2- реакции кислорода, адсорбированного при недонапряжении на вакансиях (изучение дефектности структуры, определение возраста археологических керамик) и 3- реакции, происходящие непосредственно в твердой фазе (изучение переноса ионов и зарядов на границе раздела твердое тело / электролит). Показано, что в случае изучения электродных процессов с предшествующей химической реакцией преимущества имеет электроактивный графитовый пастовый электрод. Для изучения процессов, происходящих непосредственно в твердой фазе предпочтительно использовать импрегнированный парафином графитовый электрод.

Обсуждены ограничения и перспективы каждого способа вольтамперометрии при исследовании некоторых проблем физико-химии твердых материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
РЕАГЕНТОВ РЯДА ХИНОНИМИНОВ

Р.Н. Золотарь, В.В. Костяева

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

Сочетание в органических соединениях кислотно-основных, окислительно-восстановительных и хелатирующих свойств служит основой их исследования в различных вариантах электрохимических методов анализа.

Реакцией окислительного сочетания [1] был получен широкий круг производных хинонмоноиминнов, хинондииминнов и метилсхинонниминнов, представляющих интерес в качестве органических реагентов.

Методами потенциометрии и спектрофотометрии определены константы кислотности $K(a)$ и основности $K(b)$ десяти производных хинонниминнов в водной и водно-ацетонитрильной средах, установлена корреляция с σ -константами Гаммета; определены молярные коэффициенты светопоглощения, изучены индикаторные свойства реагентов в кислотно-основном титровании, определены рН перехода окраски.

Методами потенциодинамических кривых и циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства указанных соединений; определены значения i_0 , "а" в уравнении Тафеля, E_p , обратимость электровосстановления, установлена связь E_p - рН, E_p - σ , σ^+ , σ^- . рассчитаны ρ_x для рядов хинонмоноиминнов, хинондииминнов и метилсхинонниминнов.

Методами осциллополюрографии рассчитаны коэффициенты переноса соединений, число электронов, константы скорости, равновесные потенциалы; из анализа кривых зависимости $(\Delta E_p/2 / \Delta \lg v)$ - (v) сделано предположение о механизме электровосстановления.

Изучено комплексообразование реагентов хинондииминнов с ионами кальция, магния, железа (II). Методами изомолярных серий и кривых насыщения определено соотношение компонентов, проведена связь между константами кислотности соединений и рН образования комплексов.

1. Каминский В. А., Слабко О. Ю., Красва С. Э. и др. ; Журн. орг. химии. 1988. т. 24 № 1; С. 228

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ

Исаев Р.Н., Мерзлякова Е.П.

Алтайский государственный университет, Барнаул

Исследованные соединения: *о*-фенилендиамин (ОФДА), *н*-фенилендиамин (МФДА) и *п*-фенилендиамин (ПФДА) – находят широкое применение в качестве исходных продуктов для синтеза красителей, термостойких полимерных материалов. Разнообразно их применение и в исходном виде. Если принять во внимание их токсическую активность, то становится очевидной необходимость разработки чувствительных и надежных методик их определения.

Нами разработаны методики непосредственного спектрофотометрического определения фенилендиаминов. Для этого были получены спектры поглощения фенилендиаминов в 10 растворителях: воде, бутаноле-1, пропаноле-2, диоксане, хлороформе, этилацетате, динетилсульфоксиде, динетилформамиде, бензоле и ацетоне. Из исследования спектров поглощения диаминов было установлено, что с увеличением полярности растворителей спектры поглощения и их максимумы сдвигаются в сторону меньших длин волн, причем величина сдвига лежит в пределах 50 – 80 нм. Методом наименьших квадратов получены линейные уравнения зависимости длин волн максимумов спектров поглощения диаминов от нормализованного параметра полярности растворителей E_T^N для каждого фенилендиамина с коэффициентом корреляции порядка 0,96.

Полученные зависимости позволяют определить максимум полосы поглощения ФДА в любом растворителе, для которого известно значение E_T^N , величину сдвига максимума при смене растворителя, а также подобрать растворитель для анализа смеси фенилендиаминов.

Были разработаны методики определения ФДА в 5 растворителях: воде, бутаноле, этилацетате, ДМСО и ДМФА. Пределы обнаружения ФДА в зависимости от растворителя лежат в пределах от 2,14 до 3,17 мкг/мл, молярные коэффициенты светопоглощения меняются от 900 до 1350, относительные стандартные отклонения лежат в пределах 0,01 – 0,04. Проведен анализ модельной смеси ФДА в ДМСО. Относительная ошибка определения составила для ОФДА 2,5, для МФДА 3,1 и для ПФДА 1,9 %.

Метод непосредственной спектрофотометрии обладает рядом преимуществ по сравнению с фотометрическим определением ФДА, например, по реакции образования азосоединений, поскольку экономит реактивы, время, устраняет многостадийность.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ВОДЕ

О.П. Калякина, С.В. Качин, О.Н. Кононова, А.Г. Холмогоров
Красноярский государственный университет, г. Красноярск

Метод твердофазной фотометрии (ТФ) широко применяется в анализе природных, технологических вод. Для разработки высокочувствительных методик определения металлов для экологического мониторинга представляется наиболее перспективным вариант ТФ, основанный на получении концентратов окрашенных соединений с последующим прямым измерением интенсивности окраски методом спектроскопии диффузного отражения [1].

Предложена методика определения Mo(VI) методом ТФ путем его сорбции высокоосновным анионитом АВ-17-10П и последующей обработки полученного концентрата пирокатехиновым фиолетовым, что приводит к образованию окрашенного в синий цвет соединения.

Изучены спектральные характеристики окрашенного соединения на поверхности анионита. Установлено, что спектр диффузного отражения представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом поглощения при длине волны 660 нм.

Изучено влияние различных факторов на формирование аналитического сигнала: количества и марки анионита, объема водной фазы, времени установления сорбционного равновесия, молярного соотношения реагента и определяемого компонента, pH среды, времени развития аналитического сигнала, мешающего влияния некоторых сопутствующих металлов.

В выбранных оптимальных условиях построен градуировочный график для определения Mo(VI) в воде. Линейная зависимость аналитического сигнала ($F(R)$) от содержания молибдена сохраняется в диапазоне от 0,25 до 2,5 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терлецкая А.В., Богословская Т.А. Применение твердофазной фотометрии в анализе вод//Химия и технология воды. 1994. т. 16. N 4. С. 388 - 396.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

Капитонов А.Н., Попов К.Ф., Алексеев А.А., Габышев Н.Н., Оконешникова Е.С.

*Аналитический Центр ЯНЦ СО РАН, Якутск
Якутский Государственный университет, Якутск*

Наиболее вероятной причиной попадания тяжелых металлов в организм человека является потребление их с питьевой водой. Поэтому представляет интерес исследование элементного состава воды.

В работе приводятся результаты анализа на содержание тяжелых металлов питьевой воды г. Якутска, а также сточных вод, сбрасываемых в р. Лену.

Исследования проводились на атомно-эмиссионном спектрометре "Спектрофлейм ИСП-П" (Германия, фирма "Спектро"), имеющего в качестве источника возбуждения атомов индуктивно-связанную плазму. Применялся ультразвуковой распылитель пробы. Пробы питьевой воды отбирались из-под крана водопровода после сброса первых порций воды в течение 30 с. Проба сточной воды в количестве 3 л. отбиралась непосредственно на месте сброса воды из канализационных труб в р. Лену. При этом, после перемешивания проба сточной воды в количестве 50 мл. подвергалась вакуумной фильтрации через мембранный фильтр 0,45 мкм. с использованием водоструйного насоса. В фильтрате определялись растворенные металлы. Суспендированные металлы количественно определялись после их кислотного озоления на фильтре и доведения объема пробы бидистиллированной водой до 50 мл. В качестве элемента сравнения во всех случаях использовался палладий.

В таблице приведены некоторые результаты, полученные для проб питьевой воды разных дат. Там же указаны типичные величины концентрационного эквивалента фона (нижний предел определения) В.Е.С. и значения ПДК.

Содержание элементов в пробах питьевой воды (мг/л)

Пробы	Al	Fe	Cd	Zn	Ti	Cu	Cr	Ni
13.02.96	0	0,52	0	0,003	0,001	0	0,001	0,004
01.03.96	0,04	0,52	0,001	0,002	0	0	0,001	0
29.04.96	0,05	0,74	0,001	0,016	0,004	0,002	0,001	0,004
В.Е.С.	0,01	0,02	0,002	0,006	0,004	0,009	0,002	0,011
ПДК	0,5	0,3	0,001	1,0	0,1	1,0	0,05	0,1

Анализ результатов показывает, что в отобранной пробе питьевой воды все исследованные элементы за исключением железа содержатся в количествах, меньших предельно-допустимых концентраций (ПДК), устанавливаемых ГОСТ (2761-84, А). Содержание железа составляет от 1,7 до 2,5 ПДК.

Исследование элементного состава питьевой и сточной воды выявляет их сезонную динамику.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ рН-МЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ мкг-КОЛИЧЕСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

И. В. Каранди, М. М. Бузланова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва

Реакция комплексобразования ионов металлов с органическими лигандами широко применяется в аналитических целях.



Нами были разработаны методы определения органических веществ, содержащих $-C \equiv CH$; $-SH$; $-C(S)NH-$; $P(S)NH-$ группы (N-монозамещенные тиоамиды, N-незамещенные и N-монозамещенные тиофосфамиды, имиды, замещенные урацилы, соединения ряда ацетиленов), основанные на потенциометрическом титровании их раствором $AgNO_3$ с использованием ионоселективных электродов. При этом с удовлетворительной точностью определяются мкг-количества анализируемого вещества.

Использование измерения изменения рН за счёт депротонирования лиганда при образовании комплекса металла даёт возможность повысить чувствительность методов. Прямолинейная зависимость рН раствора от концентрации кислоты в мкг-диапазоне позволяет определять малые содержания исследуемых органических веществ (20-300 мкг).

Нами разработан рН-метрический метод определения мкг-количеств соединений, содержащих тиоамидную, сульфидрильную и ацетиленовую группы. Присутствие $-OH$, $-S-S-$, $=C=O$, $-C=C-$, $-NO_2$ -групп не сказывается на результатах анализа. Для соединений, содержащих кислые и основные функциональные группы, необходимо построение индивидуального градуировочного графика.

Метод применён к определению мкг-количеств лекарственного препарата "каптоприл" ("капотен") в водной и водно-спиртовой среде.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТОВ И СИЛИКАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРАМИ ЭВЛИТИНА И СИЛЛЕНИТА И КОНТРОЛЬ ИХ КАЧЕСТВА

С.В. Качин, Н.В. Белоусова, Э.М. Гильдебранд
Красноярский государственный университет, г. Красноярск

Большой интерес к материалам на основе оксида висмута обусловлен их применением в оптоэлектронике. Тем не менее, многие вопросы в технологии получения монокристаллов соединений на основе Bi_2O_3 требуют своего разрешения, а часть из них носит дискуссионный характер. Кроме того, необходимость получения монокристаллов таких соединений ставит задачу создания надежных методов контроля их качества.

В данной работе проведено исследование технологических и физико-химических особенностей выращивания монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ методом Чохральского. Поскольку для практических целей необходимы кристаллы с высокой оптической однородностью, были рассмотрены различные виды дефектов, влияющих на оптическое совершенство выращиваемых кристаллов. Концентрацию дефектов определяли сочетанием гидростатического взвешивания и рентгеноструктурного метода анализа. Изучение включений с помощью поляризационного микроскопа показало, что они имеют произвольную форму и размеры от 4 до 130 мкм.

Установлено, что симбатно изменению плотности d по поверхности поперечного сечения кристаллов происходит изменение окраски: большим значениям d соответствуют более темные участки, имеющие темно-коричневые (темно-желтые) полосы. Найдено, что они представляют собой вторую фазу, обогащенную оксидом висмута. Спектры поглощения образцов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ показали, что более высокие значения оптической плотности для обоих кристаллов соответствуют тем областям, где есть включения второй фазы.

Отмечено, что свойства указанных выше кристаллов определяются чистотой исходных компонентов, условиями их синтеза и роста. Учет найденных закономерностей позволил определить условия синтеза этих соединений из исходных компонентов, что повысило качество выращенных кристаллов.

**РАДИОХИМИЧЕСКОЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В
УЛЬТРАОСНОВНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ**

В.А. Ковалева, Г.Н. Аношин

Аналитический центр ОИГГМ СО РАН, Новосибирск

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются тонкими геохимическими индикаторами процессов дифференциации вещества, дискриминации различных магматических пород. Поэтому определение кларковых содержаний редкоземельных элементов при проведении геолого-геохимических исследований является актуальным и имеет место в ряде современных лабораторий, связанных с анализом минерального вещества. Основными методами определения РЗЭ в породах и минералах в России являются инструментальный нейтронно-активационный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Но определение РЗЭ в ультраосновных породах, которые большей частью являются глубинными и имеют мантийную природу, этими методами часто невозможно, поскольку кларковые содержания РЗЭ в ультраосновных породах находятся на уровне 10^{-6} - $10^{-7}\%$.

В лаборатории аналитической геохимии для определения содержаний РЗЭ в ультраосновных породах была разработана методика нейтронно-активационного анализа с радиохимическим выделением группы РЗЭ, используя ионообменную хроматографию.

Измельченную в порошок пробу массой 100 мг облучали в канале ядерного реактора потоком тепловых нейтронов 5×10^{17} нейтрон/см².

В качестве образцов сравнения использовали нанесенные на обеззоленную фильтровальную бумагу дозированные количества растворов смеси определяемых элементов. Образец сравнения I содержал (мкг): La 1; Eu 0.3; Tb 0.8; Yb 2; Lu 0.8; а образец сравнения II: Ce 50; Gd 48; Tm 5; Nd 30.

Облученная проба охлаждалась в течение пяти дней, а затем подвергалась ряду химических операций: сплавление с Na_2O_2 : NaOH (5:2) при 650° ; разложение плава горячей водой; растворение осадка после центрифугирования в 6 М HCl; осаждение гидроксидов безугольным амиаком при pH 9-10; растворение осадка в 1 М HCl и нанесение раствора на хроматографическую колонку (0.9×18 см) с Dowex AG 50W·8 (100-200

меш). Колонку промывали 0.1 М раствором $H_2C_2O_4$ в 0.5 М HCl для удаления железа, скандия, тория, гафния, тантала, а затем раствором 2 М HNO_3 для удаления щелочно-земельных элементов и кобальта. Фракцию РЗЭ элюировали с катионита растворами 6 М и 8 М HNO_3 и упаривали до объема 10 мл, переносили в бокс и упаривали до объема 1 мл.

Облученные вместе с пробами образцы сравнения помещали в стеклянный бокс, растворяли в горячей HNO_3 (1,4), конечный объем составлял 1 мл.

Активность фракций РЗЭ, выделенных из облученных проб, и растворов образцов сравнения измеряли многоканальным амплитудным анализатором с полупроводниковым $Ge(Li)$ детектором ДГДК - 100 В, разрешением 2 КэВ по линии 1332 КэВ (^{60}Co). Длительность измерения составила 10 000 с. Химический выход РЗЭ $85 \pm 2\%$ определяли методом радиоактивных индикаторов.

В среднем при использовании $Ge(Li)$ - детектора с чувствительным объемом 100 cm^3 , навески анализируемой пробы 100 мг и вышеназванных условий облучения и измерения предел обнаружения лантаноидов составил (ppm): La, Ce, Nd, Sm, Gd $(1-5) \times 10^{-2}$; Tb, Tm, Yb, Lu $(1-5) \times 10^{-3}$; Eu $5 \cdot 10^{-4}$.

Содержание РЗЭ в стандартах USGS, ppm

Стандартный образец	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb	Lu
G-2 (гранит)	92	168	51	7.0	1.2	3.9	0.45	0.65	0.10
W-2 (диабаз)	10	23	13	3.2	1.01	3.5	0.56	1.9	0.31
DNC-1 (диабаз)	4.0	10.1	5.0	1.3	0.58	1.9	0.40	2.04	0.32
BIR-1 (базальт)	0.71	2.0	2.3	0.9	0.52	1.8	0.36	1.59	0.27

**СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД И СНЕЖНОГО ПОКРОВА В РЕГИОНЕ
НОВОСИБИРСКА В ОТНОШЕНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА,
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
И ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ**

В.В.Кожовкин, О.В.Шуваева, С.В.Морозов, В.И.Мамяток,
Н.Ф. Бейзель, Т.Н.Макаренко, Л.А.Павлюк, А.Л.Власенко

*Новосибирский государственный университет, Институт неорганической химии,
Институт органической химии, Институт химической кинетики и горения СО РАН,
г.Новосибирск*

В докладе представлены результаты комплексного исследования проб поверхностных и артезианских вод Обского бассейна, а также снежного покрова в регионе Новосибирска, отобранных в феврале 1996 г. Отбор проб проводился с учетом сведений о локальных и региональных источниках антропогенного воздействия на природные воды и снежный покров. В пробах воды и снега определялись следующие параметры:

- интегральные характеристики (рН, удельная электропроводность)
- содержание макрокомпонентов в виде катионов (Na, Ca, Mg, K, NH₄) и анионов (HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻)
- содержание микрокомпонентов неорганической (Zn, Mn, Cu, Fe, Ba, Cd, Pb, Cr) и органической (фенолы, хлорорганические пестициды, поллароматические соединения) природы.

Аналитическое обеспечение исследований базировалось на методах:

- классической аналитической химии
- электрохимического анализа (кондуктометрия, потенциометрия)
- ионной, газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии
- атомно-спектрального анализа (эмиссионного и абсорбционного)

Достоверность аналитической информации обеспечивалась применением аттестованных методик анализа и подтверждена на основании балансовых оценок компонентного состава, метода добавок и сопоставления результатов, полученных независимыми методами.

Полученные данные использовались для оценки состояния природных вод и снежного покрова с санитарно-гигиенических позиций качества, а также с позиций выявления наиболее вероятных источников антропогенного воздействия на окружающую среду.

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская, Е.Д.Кубрина

Уральский государственный технический университет, г.Екатеринбург

Критически проанализированы известные способы получения материалов стандартных образцов (СО) состава благородных металлов высокой чистоты, предназначенных для метрологического обеспечения методик атомно-эмиссионного спектрального анализа. Показано, что для многих металлов предпочтительным является создание СО методом синтеза, позволяющим выполнять аттестацию по процедуре приготовления. Оптимальный способ введения аттестуемых элементов состоит в обработке растворами их соответствующих соединений дисперсного матричного материала с последующей термической обработкой на воздухе или в водородной атмосфере. Для элементов, приготовление растворов которых затруднено, опробовано введение в виде мелкодисперсных порошков заданной крупности, обеспечивающей необходимую степень однородности. Выбраны режимы термической обработки композиций, позволяющие осуществить восстановление большого числа примесных элементов до металлов при отсутствии значимых потерь в газовую фазу. Разработаны конкретные методики внесения свыше 30 элементов примесей в металлические иридий, платину, палладий и осмий.

Подтверждено, что в случае платины близость химико-спектрального поведения контролируемых примесей в производственных пробах и СО достигается при использовании металлокерамических образцов, изготавливаемых методом порошковой металлургии. Изучены отдельные этапы технологии получения металлокерамики (ковка, отжиг, прокат, очистка) и даны рекомендации по совершенствованию их режимов.

В результате проделанной работы приготовлены комплекты из 5-6 Государственных СО платины, содержащих 21 элемент, иридия (22), осмия (19), палладия (28) и СО предприятия дисперсно-упроченной платины (18 элементов) и установлены их метрологические характеристики.

РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА МАССОВОЙ ДОЛИ РТУТИ

Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская, Д.П.Налобин

Уральский государственный технический университет, г.Екатеринбург

Разработана и реализована технология изготовления и аттестации материалов Государственного стандартного образца массовой доли ртути (комплект СОРг), предназначенного для градуировки и поверки переносного газортутного анализатора АГП-01. Схема синтеза предполагала получение материала образцов путем внесения ртутьсодержащего соединения в порошок оксид кремния с последующим усреднением смеси.

По результатам термогравиметрических и рентгенофазовых исследований выбран способ внесения ртути в виде этанольной суспензии мелкодисперсного (крупность частиц не более 2 мкм) оксида ртути (II), а также оптимизированы условия приготовления, нанесения суспензии на матричный материал и его термической обработки.

Для обеспечения стабильности материалов опробованы удерживающие ртуть сульфидные добавки, иодид калия и тонкодисперсное золото. Показано, что лучшим из перечисленных коллекторов является золото с массовой долей $1.10^{-2}\%$ и предложен способ его введения в образец.

Аттестация образца выполнена расчетом по процедуре приготовления с установлением массы введенной ртути по результатам анализа суспензии гитриметрическим методом по Фольгарду со спектрофотометрической индикацией конечной точки титрования. При оценивании погрешности аттестуемой характеристики учтены степени стабильности и неоднородности материалов.

В результате проделанной работы приготовлены материалы СОРг (ГСО 7183-95) с содержанием ртути от 1.10^{-4} до $3.10^{-6}\%$ с относительной погрешностью от 3 до 13 % соответственно. Благодаря применению золотого коллектора срок годности экземпляра установлен 3 года. Таким образом, по своим характеристикам СОРг существенно превосходит ранее выпускаемые аналоги.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УСКОРЕННОГО СТАРЕНИЯ СТАНДАРТ-
НЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА В ПАРАХ ХИМИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ

Д.Г.Лисиенко, Н.В.Ульянова

Уральский государственный технический университет, г.Екатеринбург

С целью применения способа ускоренного старения для назначения срока действия стандартных образцов состава (СО) предложено рассматривать химическую неустойчивость СО как изменение физических и химических свойств матричного материала, определяющих значение аналитического сигнала компонента, и как дрейф аттестованной характеристики СО.

Закономерности процессов преобразования матрицы СО исследовали на примере карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 в парах хлористоводородной кислоты. Установлено, что накопление соответствующих хлоридов сверх критического значения существенно изменяет свойства СО, делая невозможным их использование для методов атомно-эмиссионного спектрального анализа. Кинетические кривые "степень превращения - время контакта" имеют сигмоидную форму, поэтому скорость преобразования определяли по их начальному участку. Зависимость скорости превращения карбонатов от парциального давления HCl в исследованном интервале ($7 \cdot 10^4$ - $2 \cdot 10^2$ Па) имеет в общем случае непрямолинейный характер.

Исследование закономерностей потерь микропримесей в результате образования летучих соединений с активными компонентами воздушной среды проведено на примере поведения германия в химически активной (Na_2CO_3) и инертной (графит) основах в атмосфере с повышенным содержанием хлористого водорода. Установлен вид зависимостей концентрации германия от толщины слоя материала, времени контакта с парами хлористоводородной кислоты, парциального давления HCl в газовой фазе, объема газовой фазы, общей концентрации примесей в СО, дана их интерпретация.

На основании проведенных исследований даны рекомендации по постановке экспериментов с ускоренным старением и корректному использованию получаемых результатов для обоснования срока действия СО.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОКОЛИЧЕСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Лосев В.Н., Жижаса А.М., Бахвалова И.П., Мазиях Н.В.

Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл", г. Красноярск,
Институт химии и химико-металлургических процессов СО РАН, г. Красноярск

Сложные по составу пробы с содержанием платиновых металлов на уровне кларковых обычно анализируют с применением комбинированных, многостадийных схем, включающих многократное спекание, отделение основы и концентрирование, существенным недостатком которых является длительность, трудоемкость и значительные ошибки определения.

Цель работы - исследование возможности применения и эффективности механо-химической активации для пробоподготовки в анализе высокожелезистых глинистых песков, содержащих микроколичества Pt, Pd, Ru, Au, Ag. По данным РФА исходные пробы представлены в основном магнетитом с примесью кварца, гематита и породообразующих минералов. Без предварительной активации анализ указанных продуктов возможен только после трехкратного спекания с перекисью бария и концентрирования.

Исследована эффективность выщелачивания механо-активированных проб в 2-12 М растворе HCl в зависимости от различных факторов. Механоактивацию сверхтонким измельчением проводили в сухом режиме в центробежно-планетарной мельнице (50 г). Установлено, что в оптимальных условиях (длительность активации 10 мин, $C_{HCl} = 6$ моль/л, $t = 85-90^\circ C$, Т:Ж=1:20, масса пробы 5 г, время выщелачивания 120 мин) в раствор извлекается 80-85 % содержащихся в пробах Pt, Pd, Ag и до 40 % Au, Ru. Концентрирование проводили сорбцией на силкагеле, модифицированном N-аллил-N-пропиламочеванной и анализировали раствор после десорбции. Нерастворимый остаток доплавления с перекисью натрия, соосаждали благородные металлы с теллуrom и анализировали. Анализ выполняли методами ААС и АЭСИП. Для проверки правильности результатов использовали ГСО.

Использование механоактивации для пробоподготовки сложных геологических объектов значительно упрощает анализ. Предложенная схема позволила выполнить анализ на благородные металлы за две рабочих смены против двух недель, необходимых на стандартные методики.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Н. Митькин, Л. М. Левченко, О.В. Коренева,
Е. В. Шкотова, М. Б. Никонова, Т. А. Чанышева

Институт неорганической химии СО РАН (Новосибирск)

Подготовка технических условий для промышленного выпуска фторуглеродных материалов (ФУМ) для литиевых ХИТ, предопределила необходимость разработки и внедрения методик анализа на фтор, углерод и микропримеси.

В работе использовались промышленные ФУМ различных марок - ФТ, ФС, ИТГ. Для установления их состава, ФУМ восстанавливали гидразин-гидратом в спиртово-водной среде (ГТ) при температуре кипения раствора, либо водородом при температуре 450-500 °С, с дальнейшим поглощением выделяющегося фтора раствором аммиака. В полученных растворах фтор определяли методами прямой потенциометрии и потенциометрическим титрованием растворами $Ce(IV)$ или $La(III)$. Контроль правильности проводили по методике Шонигера-Фадесвой. Углерод определяли весовым методом. Содержание микропримесей во фторуглеродах и углероде после их восстановления определяли атомно-эмиссионно-спектральным (АЭС) методом.

При восстановлении фторуглеродов ГТ отмечается увеличение содержания микропримесей Pb, Cr, Al, Fe, Ni, Ba в 2-4 раза относительно исходных ФС и ФТ, а также вносятся дополнительные загрязнения по Sn, Zn, Ti. При восстановлении же водородом примесный состав получаемого при этом углерода аналогичен исходным фторуглеродам, что было использовано для оценки правильности их прямого анализа методом АЭС.

ФОРМИРОВАНИЕ СПИСКА СТРУКТУР, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ АНАЛИЗИРУЕМОМУ ИК-СПЕКТРУ

С.Г.Молодцов, В.Н.Пиоттух-Пелецкий, Т.Ф.Богданова, Б.Г.Дерендяев

Новосибирский институт органической химии СО РАН

В работе [1] на основе анализа фрагментных составов структур, отобранных из базы данных по близости их ИК-спектров спектру исследуемого соединения, определяется набор связанных фрагментов с заданным числом вершин. К сожалению, не все составляющие его компоненты корректны, т.е. вложимы в структуру исследуемого соединения. С другой стороны, многочисленность и разнообразие корректных фрагментов, несмотря на присутствие ошибочных, позволяют надеяться на возможное использование выявленных фрагментов в качестве эффективных ограничений при генерировании структур, удовлетворяющих анализируемому ИК-спектру.

С целью проверки этого предположения для программы генерации молекулярных графов GENM [2] разработана процедура учета запрещенных, пересекающихся обязательных и желательных фрагментов в генерируемых графах. Под желательными понимается множество фрагментов с приписанными весами. Генерируемые молекулярные графы должны содержать такое подмножество желательных фрагментов, сумма весов которых превышает заданный порог отражения. Отметим, что проверка соответствия графов данным структурным ограничениям происходит на каждом шаге генерации, что приводит к резкому сокращению затрат машинного времени.

При тестировании предполагалось, что известна молекулярная формула исследуемого соединения. Желательным фрагментам из выявляемого набора приписывается вес, исходя из неслучайности их появления в структурах поискового ответа. Результаты показали, что учет данных о желательных фрагментах значительно сокращает число генерируемых структур, удовлетворяющих ИК-спектру исследуемого соединения. Рассмотрено влияние размерности фрагментов и порога отражения на число генерируемых структур.

1. Пиоттух-Пелецкий В.Н. и др. //Ж.Струк.Хим.-1996.-N.2.-С.368-378.

2. Molodtsov S.G. //Commun.Math.Chem(MATCH).-1994.-N.30.-P.213-224.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦВЕТО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПРИ СОЗДАНИИ ТЕСТ-МЕТОДИК ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

С.А.Морозко, Е.В.Логина, И.П.Бахвалова, В.Н.Лосев

Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл", г. Красноярск

Контроль загрязнений объектов окружающей среды подтверждает тенденцию к увеличению степени загрязненности практически всеми нормируемыми компонентами. Унификация пробоотбора и координация методических работ способствует улучшению точности результатов. Поэтому большие надежды возлагают на тест-методы как доступный вариант использования селективных и чувствительных методов обнаружения многих неорганических веществ. Сочетание сорбционного концентрирования микроэлементов с простыми и доступными методами детектирования сокращает анализ, традиционный путь которого состоит в регистрировании изменения цвета в результате хромогенных химических реакций с последующим визуальным или пост-инструментальным определением. Тем не менее, при разработке тест-методик часто не учитывается субъективный фактор человеческого зрения, не существует объективных критериев в рациональном выборе содержания и цвета используемых в тест-реакциях окрашенных реагентов.

В качестве альтернативного, призма предлагается использовать цвето-измерительные системы CIE (LAB, LUV 1976), основанные на расчете общего цветового различия сравниваемых тест-образцов (ΔE). В предлагаемом подходе значение концентраций определяемого соединения (при создании градуировочных шкал), наиболее точно фиксируемые зрением человека, выбирались в соответствии с определенным шагом ΔE . В варианте восприятия человеком цвета с поверхности реактивной бумаги (сорбента) нами рекомендуется создавать тест-шкалы с $\Delta E \geq 10$ в случае сравнения окраски реактивных индикаторных растворов с $\Delta E \geq 5$. При этом снимается вопрос о нижней границе определяемых содержаний любой тест-методики. На основании данных по измерению координат цвета модифицированных сорбентов сделан вывод о необходимой насыщенности тест-образца для визуального восприятия. Рекомендуемый диапазон по насыщенности ~ 20-60 % получен при рассмотрении погрешности в определении координат цвета. Возможности предлагаемого подхода проиллюстрированы на примере создания селективных сорбционно-спектроскопических методик определения кобальта (III), меди (II) и цинка (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного на КУ-2х8. Результаты определения микроэлементов в водопроводной и поверхностных сточных водах проверены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПО
ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИМ ДАННЫМ

О.Н.Никуличева, В.П.Фадеева, В.А.Логвиненко, А.П.Крысин
г.Новосибирск, ИОХ СО РАН; г.Новосибирск, ИНХ СО РАН

В настоящей работе использован термоаналитический метод для определения кинетических характеристик термоллиза малолетучих органических соединений на примере фенольных стабилизаторов. Термогравиметрические кривые, полученные на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), послужили основой расчета значений энергии активации, предэкспоненты, порядка реакции и интегральной температуры разложения исследуемых соединений.

Для проведения расчетов разработан пакет программ "ТЕРМОГРАФ," реализованный на персональном компьютере IBM PC AT. В состав пакета входят комплексы программ: графического представления кривых, задаваемых экспериментально полученными точками и формулами сплайн-аппроксимации, расчета определенных интегралов и оптимизации. Комплекс программ графического представления кривых при помощи системы меню значительно облегчает анализ полученных экспериментальных данных и функций, моделирующих процесс термодеструкции.

С помощью предложенного пакета программ "ТЕРМОГРАФ" рассчитаны кинетические параметры процесса термоллиза большого числа фенольных стабилизаторов.

САЛИЦИЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС МЕДИ(II) В АНАЛИЗЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Д.Ф. Нохрин, Е.В. Забокрицкая, Т.П. Чурина
Государственная медицинская академия, Тюмень

В настоящее время поиск аналитических методов, позволяющих избирательно проводить анализ активного компонента в присутствии продуктов его разложения в различных лекарственных формах, является одной из проблем Фармации. Перспективным методом анализа лекарственных средств в присутствии продуктов распада является экстракционная фотометрия. В качестве реагента нами выбран салицилатный комплекс меди (II), который оказался селективным в присутствии продуктов разложения лекарственных веществ.

В связи с этим, была поставлена задача изучить реакцию нозепама и эфедрина гидрохлорида с выше указанным реагентом с целью разработки экстракционно - фотометрического метода определения этих веществ в субстанции и различных лекарственных формах.

Исследованы физико - химические свойства комплексных соединений. Оптимальным условием образования и экстракции тройных комплексов является умеренно - кислая среда - рН 3,2 - 4,3. Молярный коэффициент светопоглощения находится в пределах 1 637 - 10 000. Константы ионизации тройных комплексов составляют ($8,80 \cdot 10^{-7}$ - $1,43 \cdot 10^{-6}$). Максимумы светопоглощения комплексных соединений находятся в области 690 - 730 нм.

Выяснено, что реагент не вступает в реакцию с продуктами гидролиза лекарственных веществ. Это даёт возможность объективно определять качество нозепама и эфедрина гидрохлорида в процессе их хранения. Разработан экстракционно - фотометрический метод определения нозепама и эфедрина гидрохлорида в субстанции и различных лекарственных препаратах. Относительная ошибка определения находится в пределах $\pm 1,2 - 2,0\%$. Исследования показали, что количественному определению изучаемых соединений не мешают двадцатикратные количества крахмала, талька, стеариновой кислоты, молочного сахара.

Следовательно, салицилатный комплекс меди (II) является перспективным реагентом в анализе лекарственных веществ.

**НЕЗАВИСИМАЯ ЭКСПЕРТИЗА КОМПЛЕКСНОЙ СИСТЕМЫ
УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Л.А.Осташевская, М.И.Подгорная

Новосибирский институт органической химии СО РАН

Применение новых аналитических методов, предусматривающих использование программных продуктов, вызывает необходимость их всестороннего тестирования на предмет рекомендации к использованию.

Разработчики программных продуктов, являясь в большей мере специалистами в области формализованных способов решения задач, анализируют результаты разработки, как правило, на хорошо известных объектах и не уделяют должного внимания оценке применимости программного продукта в необычных, более сложных и разнообразных ситуациях реальной химической практики. Например, при исследовании эффективности информационно-аналитических систем, опирающихся на базы спектральных данных, тест зачастую проводится по объектам, представленным в базе, что значительно упрощает задачу.

С другой стороны, рост разнообразия систем трудности освоения и использования побуждают к поиску объективных критериев их сопоставительной оценки (полнота решения задачи, внешний дизайн, простота использования и т.п.) и примеров, на основе анализа которых можно было бы выносить соответствующие рекомендации по использованию того или иного программного продукта в аналитической практике.

В докладе независимо от разработчика проанализированы возможности комплексной системы для установления строения неизвестных соединений по их молекулярным спектрам; предпринята попытка поиска объективных критериев экспертного анализа эффективности систем подобного типа при решении структурных задач. Выработаны рекомендации по усовершенствованию и развитию системы.

РАСПИРЕНИЕ ПЕРЕЧНЯ ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ С ВЫСАЛИТЕЛЕМ

Л.Л. Петров, Н.Е. Чечушкова, Л.С. Егорова
Алтайский государственный университет, Барнаул

Причина расслоения экстракционных систем с водной и органической фазами чаще всего кроется в ограниченной взаимной растворимости жидкостей, например, воды и гептана, воды и эфира. Более редки системы типа вода-ацетон (водорастворимый полимер)- высаливатель. В этих системах в результате высаливания органический компонент образует собственную жидкую фазу. К такому же типу систем относится тройная система с расслоением вода - серная кислота - трихлоруксусная кислота. Расслаивание наблюдается и при замене серной кислоты ее солями - сульфатами натрия, магния, алюминия.

Дальнейшие исследования показали, что расслаивание наблюдается при замене серной кислоты другими минеральными кислотами.

В системах, содержащих ортофосфорную и хлорную кислоты, имеет место явление расслаивания. Однако в системах с хлороводородной и азотной кислотами область расслаивания отсутствует. Перечень систем с расслаиванием значительно расширяется за счет использования в качестве высаливателя индифферентных электролитов типа сульфатов, хлоридов, перхлоратов, нитратов, щелочных и щелочноземельных металлов. Имеется зависимость между площадью области расслаивания и природой катиона высаливателя.

При высаливании наблюдается избирательное распределение компонентов между двумя жидкими фазами, поэтому названные системы используются для экстракции органических соединений, в частности, фенола, и тяжелых металлов, таких как медь, кадмий, никель, железо.

Изучаемые системы значительно расширяют возможности экстракционного метода.

**Атомно-абсорбционное определение ртути в сточной
и водопроводной воде с электротермической
атомизацией пробы**

Н.И. Петрова, Т.М. Корда

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА) успешно используется для анализа объектов окружающей среды благодаря низким пределам обнаружения и достаточно высокой точности.

Настоящее исследование посвящено разработке ААС ЭТА методики определения ртути в сточной и водопроводной воде с предварительным концентрированием. Концентрирование заключается в том, что ртуть из большого объема пробы при восстановлении ее хлоридом олова потоком воздуха переносится в малый объем окислителя, который далее подвергается ААС-ЭТА анализу.

Работа проводилась на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Хитачи" Z-8000 с эсмановской коррекцией фона с использованием графитовой чашки. Условия атомно-абсорбционного определения ртути представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия ААС-ЭТА определения ртути в сточной и водопроводной
воде (время сушки и озоления - 30 с., время атомизации - 10 с.)

Элемент	Длина волны λ , нм	Т сушки, С°		Т атомизации, С°	
		начальная	конечная	начальная	конечная
Ртуть	253,7	50	120	1500	1800

Правильность разработанной методики проверена способом "введено-найдено". Нижняя граница определяемых содержаний ртути 0,05 мкг/л. Относительное стандартное отклонение находится в интервале 0,2-0,04 для концентраций 0,05-4,0 мкг/л ртути.

ОЦЕНКА СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Прокопчук С.И.

Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск

Сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ (СЭСА) [1], широко применяемый при поисково-оценочных работах на золотых и платиновых месторождениях, может быть полезен при минералогических исследованиях, при оценке состава интерметаллических частиц, к которым, в первую очередь, можно отнести частицы, состоящие из золота, серебра, платины. Объектом сцинтилляционного анализа могут служить ювелирные изделия из драгоценных металлов, частицы мономинеральных фракций, различный лом и пр.

Анализ ведётся для группы из трёх элементов и основывается на одновременном их определении с помощью регистрации чисел импульсов (частиц) и амплитуд в пяти градациях, а также подсчёта количества сложных частиц, например, золотосеребряных, платинородиевых и др. с последующими расчётом и оценкой концентраций. В комбинациях могут участвовать спектральные линии Au, Ag, As, Pt, Pd, Rh, Pb, Cu, Fe. Анализируются не сами частицы, а искусственно приготовленная проба, состоящая из смеси исследуемых частиц и порошка чистого кварца, истёртой в агатовой ступке. Железные опилки, образующиеся в процессе механической обработки кварца, желательнее извлечь постоянным магнитом. Основная проблема при таком подходе к оценке состава интерметаллических частиц будет состоять в наличии специфических "стандартных образцов", в качестве которых можно использовать ювелирные изделия и другие материалы с известными содержаниями компонентов.

Эксперименты, проведённые с золотыми изделиями (кольцами, серьгами, цепочками и пр.) и другими образцами, дали вполне удовлетворительные результаты. Способ можно рекомендовать для экспрессной и дешевой оценки состава интерметаллических частиц на качественном уровне в пределах возможностей установки. Длительность процесса подготовки "пробы", анализа и расчёта занимают не более 10 минут.

1. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. - Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. - 64 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВЫ И ХВОИ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ КУЗБАССА

*С.Г.Пушкин, М.Ю.Климович, Г.Н.Шрайбман, В.А.Невострюев,
Т.В.Дикунцова, Л.Д.Кригер, С.И.Баннов, Л.А.Куприянова
Институт угля Кемеровского научного центра СО РАН
Кемеровский госуниверситет, Кемерово*

Проведенные исследования являются составной частью программы регионального мониторинга и картирования загрязнений экосистем территории Кузбасса, испытывающей значительный техногенный прессинг. Одной из задач являлся поиск "фоновой" территории по уровню загрязнения тяжелыми металлами, в качестве которой был рассмотрен район горы Чегодан в заповеднике Кузнецкий Алатау.

Исследовались: а) пробы почвы таежных гумусовых горизонтов с пяти площадок, начиная с подножья горы, и для сравнения, с трех площадок правобережья р.Томь в пределах 40 км от г.Кемерово и ряда других образцов из промышленных зон области; б) пробы хвои пихты, а в отдельных случаях - пихты, ели и кедра возраста 1-2 года с тех же площадок. Пробоподготовка почвы проводилась по стандартным методикам, образцы хвои подвергали сухому озонлению. В качестве основных аналитических методов использовали: рентгенофлуоресцентный анализ таблетированных порошков образцов (размер частиц < 44мкм) на спектрометре "Спектроскан" - определение Zn, Cu, Pb, Ca, Sr, Fe, Mn, Ni, Ti при $C_{Si}=10^{-3}-10^{-4}\%$ мас. для разных элементов, калибровка проводилась по стандартным образцам почвы и модельным смесям оксидов металлов, "разбавляемых" борной кислотой, $Sr = 0,10-0,20$; а также метод инверсионной вольтамперометрии на ртутно-племочном электроде фирмы "Техноаналит-ЛТД" (полярограф ПУ-1) с фоновым электролитом KCl (рН= 3-5) при анализе буферных и кислотных вытяжек из почвы и минерализованной хвои на содержание Zn, Cd, Pb и Cu; предел обнаружения $10^{-6}-10^{-7}\%$ мас., Sr не превышает 0,20.

В докладе представлены и обсуждаются полученные результаты, которые показывают значительное варьирование содержания анализируемых элементов в зависимости от места пробоотбора. Для Sr, Pb и Zn отмечается превышение средних содержаний в хвое и приближение к ПДК в почве отдельных проб фоновой территории.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОДХОДА К ХИМИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ ТРУДНОВСКРЫВАЕМЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Л.И. Разворотнева, Г.Н. Аношин, В.Г. Цимбалист, Т.С. Юсупов
Аналитический центр ОИГГМ СО РАН, Новосибирск

Для проведения высококачественного анализа необходимо соблюдение основных требований: представительность пробы и полнота извлечения анализируемых элементов из матрицы. В процессе подготовки геологического материала для анализа возникает ряд трудностей, связанных с высокой устойчивостью к вскрытию целого ряда минералов даже при использовании современных способов и приемов пробоподготовки: СВЧ или микроволнового излучения, различных физических полей, катализа повышенного давления и температуры, высокоагрессивных агентов. В настоящей работе изучалась возможность внедрения в практику пробоподготовки достижений активно развивающегося в последние годы нового направления - механохимии. Для анализа труднорастворимых оксидных минералов отличительной особенностью механического воздействия является концентрация подводимой извне энергии на структурных дефектах, что термодинамически более выгодно, чем распределение её по всем межатомным связям.

Изменение энергетического состояния минералов при интенсивном измельчении в планетарных мельницах приводит к значительным деформациям в их структуре и создает благоприятные условия для повышения реакционной способности минералов. Для количественной оценки деформируемости ковалентных связей использовали метод ИК-спектроскопии. Изменения степени совершенства структуры ряда труднорастворимых минералов определялись методом Р-графии с использованием Фурье анализа.

Для изучения тонких изменений в структуре весьма информативным является метод ЯГР. Исследование уширения Мессбауэровской линии за счет различного рода неоднородностей решетки позволило установить, что в оксиде олова (IV) (касситерит) на первых стадиях измельчения преимущественно возникают протяженные дефекты, дислокации. По мере увеличения механического воздействия возрастает количество точечных дефектов. В ЯГР спектрах наиболее дефектных образцов рутила, измеренных при 95° К, замечено появление новых линий, соответствующих Sn(II) и Sn⁰. Таким образом уже на стадии измельчения происходит распад касситерита по схеме: $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO} + \text{Sn}$

О глубоких структурных нарушениях свидетельствует появление значительного количества дефектов, имеющих незапаренные электроны. Как нами было показано, что в уширенные спектры ЭПР механически обработанных образцов рутила, как и других оксидов, вносят существенный вклад упругие напряжения от протяженных дефектов типа дислокаций, трещин, границ блоков и т.д. Кроме того, фиксируется сигнал, принадлежащий появлению Ti³⁺ в междоузлиях кислородные радикалы и сигнал с g-фактором, близким к g-фактору свободных электронов.

Было сделано предположение, что появление межузельных ионов и вакансий, занятых электронами, является следствием движения дислокации в образце. Появление такого рода нарушений приводит к возрастанию растворимости рутила в серной кислоте даже при комнатной температуре на 50-70 %.

Создание большой удельной поверхности при механической активации не только обеспечивает максимальный контакт с растворителем. Свежеобразованная поверхность химически очень активна за счет возникновения при разрушении

богатых энергий промежуточных состояний. Экспериментальным подтверждением этого является образование валентно-ненасыщенных атомов ($10^{14}-10^{16}/\text{см}^3$), обнаруживаемых методом электропарамагнитного резонанса. Для предотвращения релаксации таких состояний и изменения разрушения нами предложен метод интенсивного вскрытия минералов с введением небольшого количества неорганических солей, усиливающих эффект, но разлагающихся одновременно при разрушении и не мешающих анализу. В качестве таких добавок были предложены хлорид и карбонат аммония.

Введение 2-4 % хлорида аммония способствует возрастанию уровня микроскопических в 2-3 раза, увеличивая при этом растворимость в кислотах. Так, растворимость механически активированного рутила в разбавленной серной кислоте (1:1) при комнатной температуре возрастает в 1,5 раза, а при введении добавок в 8-9 раз. Неактивированный рутил в этих условиях практически нерастворим.

Экспериментальным подтверждением усиления разрушения с использованием добавок являются проведенные нами исследования по вскрытию хромита - одного из наиболее труднорастворимых минералов. Введение 4% добавки хлорида аммония увеличивает растворимость в разбавленной соляной кислоте (1:1) в 7-8 раз. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что размер образующихся блоков когерентного рассеяния снижается с 800 Å до 100 Å.

Таким образом, использование ионов примесей для усиления вскрытия минералов приводит к значительным изменениям в их структуре уже на стадии измельчения и способствует увеличению растворимости. Одновременно с этим упрощается извлекаемость элементов, входящих в структуру минерала.

Проведенный нами сравнительный анализ элементов платиновой группы в хромитах по методу со сплавлением с окислительной смесью и по предлагаемому нами способу без сплавления с введением добавки NH_4Cl подтвердил правомочность предлагаемого метода. При этом длительность анализа сокращается в несколько раз, за счет исключения целого ряда трудоемких аналитических операций.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 96-05-65933.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА УГЛЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Романчук В.В., Баннов С.И., Коробецкий И.А.

ОАО "Центр новых технологий глубокой переработки углей
и сертификации", г. Кемерово

Использование метода ИК-спектроскопии для контроля качества углей, совместно с данными технического анализа и химической характеристикой углей полученными традиционными методами позволяет, на наш взгляд, решить несколько задач: получить дополнительную информацию об органической и минеральной компонентах, определить кинетические параметры выделения компонентов углей при воздействии различных факторов, установить взаимосвязь между параметрами ИК-спектров и основными характеристиками углей и др.

В работе сопоставлялись результаты комплексного технического анализа углей ряда шахт Кузбасского угольного бассейна, проведенного на оборудовании фирмы "LECO" с ИК-спектрами выполненными на спектрометре "System 2000" с методом фурье-преобразования фирмы "PERKIN ELMER". Спектры регистрировали в диапазоне 4500-450 см⁻¹ на пропускание (ч/з таблетки уголь/КВг), на отражение (непосредственно угольного порошка), а так же с использованием фотоак устической приставки.

Используя данные методы проводился контроль процессов высушивания, выхода летучих веществ и карбонизация углей. По соотношению площадей ряда полос ИК-спектров сопоставлялась теплота сгорания, содержание серы и зольность. Было предположено, что изменение фонового поглощения ИК-спектров, наблюдаемого в процессе термической обработки связано со структурными изменениями углей и качественно характеризует их спекаемость.

Полученные в работе результаты позволяют считать возможным использование ИК-спектроскопии как для извлечения дополнительной информации о составе и строении, так и для экспрессной оценки качества углей.

ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ И СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТОДИК АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ СЕРТИФИКАЦИИ

Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Городилова В.М., Мордвинова Н.М.
Томский политехнический университет, ООО "НПП Техноаналит",
Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации

Одной из проблем, решаемых в настоящее время, является проблема аттестации и стандартизации методик анализа различных объектов на содержание опасных для здоровья компонентов. Госстандартом и ведущими метрологическими институтами отмечается недостаточное количество и качество имеющихся методик, предназначенных для целей сертификации, т.е. таких методик, которые бы отличались высокой экспрессностью, автоматизацией, высокой чувствительностью, селективностью, возможностью использования для определения не одного, а группы элементов и веществ из одной пробы; методик, обладающих необходимыми метрологическими требованиями в отношении диапазонов определяемых содержаний, значений характеристик погрешностей и т.д.

Метрологическая группа лаборатории микропримесей ТПУ, ООО "НПП Техноаналит" и Томского центра стандартизации, метрологии и сертификации в течение 5 лет занимается вопросами разработки и аттестации методик анализа пищевых и сельскохозяйственных продуктов, продукции косметической и легкой промышленности на содержание токсичных элементов (кадмий, свинец, медь, цинк, ртуть, мышьяк, олово) и компонентов, характеризующих пищевую ценность продуктов (витамины С, В1, В2 и др.). Метод анализа - инверсионная вольтамперометрия - обладает высокой чувствительностью, экспрессностью и др. преимуществами.

Придание статуса государственности и разрешения использования разработанных методик для целей контроля качества и сертификации продукции становится возможным благодаря метрологической и технической экспертизам в Уральском НИИ Метрологии, головных институтах Госстандарта, головной службе Госкомсанэпиднадзора.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.Н. Смагунова, Д.Дорос, С.Д. Паньков, Л.Е. Протасова

Иркутский государственный университет,

Национальный университет Монголии,

Госкомприроды Иркутской области, г.Иркутск

Требования к точности определения некоторых компонентов, загрязняющих природные объекты, низки, особенно, если анализ ведут на уровне ПДК. В некоторых случаях нормативно-техническая документация допускает погрешности ($\Delta C_{доп}$), достигающие 100% отн., что позволяет безразлично наносить вред природе. Если степень загрязнения водоемов сточными водами контролируют по разности содержания в воде загрязняющего компонента на входе ее в процесс и выходе, то допустимая погрешность может достигать 200% отн. Однако без достаточного обоснования нельзя уменьшать величину $\Delta C_{доп}$, так как ее значение определяется не только метрологическими характеристиками контролируемых методов анализа, но и представительностью отбираемых для контроля проб.

Из-за отсутствия достаточной номенклатуры стандартных образцов природных объектов возникают сложности при оценке правильности результатов анализа. Это особенно касается атмосферных аэрозолей, растительных и животных тканей. Предложены некоторые пути решения этой проблемы.

Созданы обобщенные подходы к определению погрешности пробоотбора ($S_{г\text{ по}}$), которые апробированы при отборе проб атмосферных аэрозолей снежного покрова и почвы. Предложенный план эксперимента позволяет не только оценить значение $S_{г\text{ по}}$, но и количественно охарактеризовать условия, в которых он проводился.

Разработана система организации контроля загрязнения водоемов сточными водами, которая включает в себя рекомендации по выбору оптимальных условий отбора проб и статистические приемы обработки результатов анализа с целью выявления и количественной оценки степени загрязненности.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТРОФИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ОТХОДЫ-ПОЧВА-РАСТЕНИЕ

Сутурин А.Н., Куликова Н.Н., Парадина Л.Ф., Погодаева Т.В.

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

В последнее время экологические аспекты использования в земледелии крупнотоннажных отходов промышленности и теплоэнергетики, а также компостов на их основе привлекают все большее внимание. Однако бесконтрольное их внесение может привести к перенасыщению почвы тяжелыми металлами, которые способны накапливаться в тканях растений и оказывать токсичное действие как на сами растения, так и на организмы их потребляющие. Для оценки содержания тяжелых металлов в трофической цепи отходы-почва-растение были заложены полевые и лабораторные опыты; валовое количество и количество подвижных форм определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Объектами исследования являлись твердые отходы целлюлозно-бумажного производства, золы углей, осадки сточных вод, компосты на их основе, контрольная почва и почва с внесением разных доз мелиорантов, а также растительные образцы. Для каждого типа проб разработана методика пробоподготовки. Подобраны оптимальные условия мокрого озоления смесью кислот азотной и соляной, азотной и хлорной при нагревании. Полученные растворы анализировали на Cu, Zn, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Pb, Cd методом атомной абсорбции с атомизацией в воздушно-ацетиленовом пламени. Измерения проводили на спектрофотометре AAS-30 фирмы Карл Цейс Йена. В качестве источника излучения использовали одноэлементные лампы с полым катодом. Рабочие стандартные растворы готовили на основе ГСО состава водных растворов с учетом матрицы анализируемых объектов. Помехи за счет фона компенсировали с помощью дейтериевого корректора. Метрологическая оценка методик выполнена на стандартных образцах почв и листа березы.

В результате проведенных исследований установлены оптимальные дозы внесения в почву мелиорантов, не приводящие к загрязнению тяжелыми металлами почв и возделываемых на них сельскохозяйственных культур.

К ПРОБЛЕМЕ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНОЛЕДНИКОВЫХ БАССЕЙНАХ АЛТАЯ

Темерев С.В., Галахов В.П., Бондарович А.А.

Институт водных и экологических проблем СО РАН, г.Барнаул

Общая поверхность ледников горной провинции Алтай составляет более 900 кв.км. Крупнейшие из них расположены в бассейне Катунки на склонах Катунского и Чуйского хребтов. Именно Катунский и Чуйский хребты служат естественными барьерами на пути глобального атмосферного переноса Юго-Западного направления, господствующего над Казахстаном и Западной Сибирью. Ранее авторами уже отмечалось значительное накопление тяжелых металлов антропогенного происхождения в районе Кузнецкого Алатау, то есть в высокогорье со значительным количеством атмосферных осадков.

В настоящей работе предпринята попытка оценить современный уровень антропогенного загрязнения поверхности ледника Томич свинцом, цинком и медью. Ледник самый западный из алтайских и расположен на западном склоне Катунского хребта в бассейне рек Томички и Мульты (приток Катунки).

Тяжелые металлы анализировали атомно-абсорбционным методом, причем, цинк и медь предварительно концентрировали в 10 раз. Размах варьирования экспериментальных результатов составил соответственно для свинца, цинка и меди (0,1+8,5), (0,7+8,5) и (0,8+2,5) мкг/л при средних значениях 4,1; 4,6; 1,9 мкг/л. Средние содержания растворимых форм свинца, цинка и меди не превышают таковые в реках мира. В среднем в два раза отмечено превышение ПДКв.р. только для меди.

Анализ экспериментальных результатов и литературных данных подтверждает антропогенный путь поступления тяжелых металлов на поверхность ледника Томич от предприятий цветной металлургии Восточного Казахстана. Уменьшение содержаний тяжелых металлов в ледниках Алтая, расположенных восточнее ледника Томич, дают основания для существования глобального западного аэрозольного переноса тяжелых металлов в горноледниковые бассейны Алтая.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯМР ^{13}C , ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ
КИСЛОТ ПОЧВ

Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Дергачева М.И.

Институт органической химии СО РАН, Новосибирск

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск

Состав и структура гуминовых кислот (ГК) определяют в значительной мере поведение почв в меняющейся обстановке, в том числе при антропогенных нагрузках. Гуминовые кислоты, выделенные из тундровых и степных почв, изучались комплексом инструментальных методов.

Как показали исследования, для ГК тундровых почв характерна большая доля алифатического углерода по сравнению с ГК чернозема, что подтверждается большей интенсивностью сигналов ЯМР ^{13}C в области хим.сдвига 0-60 ppm, а так же наличием двух полос в ИК области 2800-2900 cm^{-1} , которые, как правило, отсутствуют в ИК-спектрах ГК чернозема и каштановых почв. Особо необходимо отметить, что спектры ЯМР ^{13}C ГК тундровых почв выявили большое количество сигналов карбоксильных групп, как не связанных (170ppm), так и связанных (176ppm) с "ядром" макромолекулы ГК. Термическое разложение именно боковых алифатических цепей и связанных с ними карбоксильных групп приводит к появлению на термических кривых области экзотермических эффектов при 280-320 $^{\circ}\text{C}$, что подтверждается сравнением с кривыми ДТА стеариновой кислоты.

Для ГК тундровых почв характерна низкая степень ароматизации, которая фиксируется небольшим количеством углерода в области хим.сдвига 110-160ppm, а так же наличием в этой области сигналов более узких, чем у чернозема и каштановой почвы. В соответствии с ЯМР спектрами, величина экзoeffекта у ГК тундровых почв в температурном интервале 450-500 $^{\circ}\text{C}$ меньше, чем у ГК чернозема и каштановой почвы. Доля полисахаридных групп по отношению к количеству алифатических групп ГК тундровых почв неодинаково в почвах естественного состояния и промерзших. Это может свидетельствовать в пользу изменчивости доли полисахаридов в ГК в годичном цикле жизни тундровых почв.

Комплекс использованных методов применим для выявления как типовых особенностей ГК различных почв, так и направленности их изменений при различного рода воздействиях.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

А.А. Цибулько, Г.И. Раздьяконова

*Конструкторско-технологический институт технического угля
Сибирского отделения Российской Академии Наук, г. Омск.*

Применение мезопористого синтетического углеродного сорбента марки "Техносорб" для очистки воды хозяйственно-питьевого назначения поставило задачу по изучению процессов его регенерации. Наиболее эффективным методом регенерации углеродного сорбента является химический, состоящий в растворении оксидных пленок, блокирующих поверхность сорбента в ходе адсорбции, слабоконцентрированным раствором соляной кислоты. Операционный контроль указанных обменных процессов включает количественное определение алюминия в концентрациях порядка 10^{-3} - 10^{-6} М на фоне 0.1 М соляной кислоты.

Использование стандартной методики определения алюминия по ГОСТ 18165-81 без критического учета влияния кислотного фона приводит к возникновению значительных систематических погрешностей, а в большинстве случаев делает определение невозможным вследствие разрушения окрашенного комплексного соединения алюминия с алюминоном соляной кислотой.

Указанные недостатки стандартной методики могут быть устранены путем модифицирования методики фотометрического определения алюминия в солянокислых средах, заключающегося в предварительной нейтрализации исследуемой пробы раствором аммиака, добавлении в раствор сульфата аммония, глицерина, ацетатного буфера и проведении фотометрической реакции с алюминоном.

Введение в систему глицерина способствует переводу образующегося комплексного соединения в истинно растворенную форму, что приводит к улучшению воспроизводимости метода.

Для обеспечения постоянства состава кислотного фона отбираемые на анализ аликвоты испытуемого и эталонных растворов перед нейтрализацией доводятся до постоянного объема раствором соляной кислоты концентрацией 0.1 М.

Определение содержания алюминия производится методом сравнения или по градуировочному графику. В последнем случае эталонные растворы содержат от 1 до 14 мкг алюминия в пробе и доводятся до постоянного объема также раствором соляной кислоты.

КРИТЕРИЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАЗДЕЛЕНИЙ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

В.К.Чеботарев, А.Е.Мосунова, Н.В.Воронкина, Ю.К.Краев
Алтайский государственный университет, Барнаул.

Обменные экстракционные реакции в аналитической практике нашли широкое распространение для повышения избирательности экстрагирования отдельных компонентов из сложных смесей с последующим их спектрофотометрическим определением.

Классическим примером является экстракционное отделение и спектрофотометрическое определение ионов меди и др. диэтилдитиокарбаминатом свинца, но полные возможности использования этого экстракционного реагента, а также других диэтилдитиокарбаминатных комплексов до настоящего времени не выявлены.

Теоретически увеличение избирательности экстрагирования при использовании диэтилдитиокарбамината свинца в обменных экстракционных реакциях с последующими спектрофотометрическими определениями обосновывается в монографиях Ю.А.Золотова, М.И.Булатова и др.

Для того, чтобы спрогнозировать полные возможности использования диэтилдитиокарбамината свинца, ставшего классикой, других диэтилдитиокарбаминатных комплексов и комплексов иных классов экстракционных реагентов в экстракционных разделениях с последующими спектрофотометрическими определениями, выведено уравнение степени протекания экстракционной обменной реакции (обменная реакция):

$$m M_I^{n+} + n M_{II} R_m(o) \rightleftharpoons m M_I R_n(o) + n M_{II}^{m+};$$

$$C = \frac{IP^n M_I R_m \cdot K_D^m M_I R_n}{IP^n M_I R_n \cdot K_D^n M_{II} R_m} \cdot 100 / \frac{IP^n M_I R_m \cdot K_D^m M_I R_n}{IP^n M_I R_n \cdot K_D^n M_{II} R_m} + 1, \text{ где}$$

C - степень протекания обменной экстракционной реакции в процентах; $IP M_I R_m$ и $IP M_I R_n$ - ионные произведения малорастворимых комплексных соединений ($IP M_I R_n = [M^{n+}] [R^-]^n$); m, n - стехиометрические коэффициенты в реакции экстракционного обмена; $K_D M_I R_n$ и $K_D M_{II} R_m$ - константы распределения комплексов. Для обменной экстракционной реакции меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца $C=99,99\%$, для висмута $C=99,99\%$, сурьмы $C=99,78\%$ и т.д. Использование данного подхода позволило выявить полные возможности такого классического экстракционного реагента как диэтилдитиокарбаминат свинца, любых его комплексов и комплексов с другими классами органических реагентов в использовании обменных экстракционных реакций, что подтверждается литературными данными и экспериментом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИХЛОРЕТАНА И ДИХЛОРМЕТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

ЧУДНОВ А.Ф., БРЯЗГИНА С.И.

Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово

Совершенствование методов определения дихлорэтана (ДХЭ) и тетрахлорметана (ТХМ) в сточных водах, поглотительных растворах и других объектах санитарно-экологического контроля по-прежнему актуально. Мы обнаружили, что ДХЭ и ТХМ неожиданно быстро реагируют уже в обычных условиях с циклогексиламином (ЦГА) с образованием бесцветных игл и пластинок. Так, смесь 0,1 моль ЦГА и 0,2 моль ДХЭ при 20-25 °С полностью кристаллизуется за 12 ч, при кипячении - за 13 мин. Частый спутник ДХЭ-1,2 дихлорпропан (ДХП) начинает реагировать с ЦГА только после двухчасового кипячения. Характерно, что реакционные массы с ДХЭ и ДХП бесцветны, тогда как с тетрагалогидметанами они окрашены в красный цвет. Кристаллическая фаза образуется в двойных смесях ЦГА-ДХЭ, ЦГА-ТХМ и т.п., при проведении реакции в среде бензола, циклогексана и отсутствует (за счет растворения) в водном растворе. Конечными продуктами реакции являются гидрохлориды соответственно 1,2-ди-циклогексиламинэтана (по данным элементного анализа и ИКС). В результате взаимодействия с ЦГА ковалентно связанный хлор переходит в ионное (водорастворимое) состояние, после чего может быть определен известными методами. Предложена методика определения ДХЭ и ТХМ с применением ЦГА на стадии пробоподготовки с титриметрическим завершением. К анализируемой пробе добавляют избыток ЦГА, раствор выдерживают при 70±80 °С 10-15 мин, нейтрализуют азотной кислотой, после чего хлор-ион определяют аргентометрическим титрованием. Чувствительность методики определяется чувствительностью завершающей стадии определения галоид-иона.

По аналогичной методике определяются тетрабром- и тетраиодметан, причем, с увеличением атомной массы галоида скорость аминлиза резко возрастает. ДХП более устойчив, поэтому его разложение циклогексиламином осуществляют при кипячении в колбе с обратным холодильником.

Хлороформ, хлорбензолы, три- и тетрахлорэтилены определению ДХЭ, тетрахлор-, бром-, иодметана не мешают.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ЖИРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

С.Г. Шевченко, Л.В. Клыба

Институт органической химии СО РАН, Иркутск

Рассмотрены возможности методов ИК, УФ и масс-спектрометрии для экспрессного определения природы загрязняющих жиров на примере сточных вод городского масложиркомбината и хозяйственно-бытового сектора.

Жировые фракции выделялись экстракцией в аппарате Сокслета. Проведено сравнение спектральных параметров выделенных фракций с широким набором жиров растительного и животного происхождения. Неизменное проявление спектральных параметров отмечено в ИК спектрах всех изученных жировых фракций. В масс-спектрах электронного удара наблюдались пики ионов с одинаковыми массовыми числами и близкими значениями относительных интенсивностей. Различия в составе выделенных жировых фракций проявляются в УФ спектрах поглощения в области 250 - 290 нм. Данная характеристичная полоса поглощения с четко выраженной колебательной структурой принадлежит эргостерину и обусловлена наличием сопряженного диенового хромофора в стероидной циклической системе. Эргостерин является одним из основных стероинов растительных клеток и единственным стеринном, содержащим сопряженные двойные связи в кольце, что и обуславливает наличие колебательной структуры полосы поглощения в УФ спектрах.

Таким образом, метод УФ спектроскопии дает надежную идентификацию жиров растительного и животного происхождения при отсутствии в их составе сопряженных жирных кислот.

ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

О.В.Шуваева, К.П.Куденкогий, В.И.Резников, В.Д.Барышев, А.И.Смирнова,
Л.Д.Иванова, А.А.Сухоруков

*Институт неорганической химии СО РАН, г.Новосибирск
Институт химической кинетики и горения СО РАН, г.Новосибирск
Институт ядерной физики им.Будкера СО РАН, г.Новосибирск
Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, г.Новосибирск
Институт ядерной физики ТПИ, г.Томск*

Влияние аэрозолей на качество воздушной среды, атмосферные процессы и климат на локальном, региональном и глобальном уровне определяется спектром размеров, концентрацией, химическим составом и морфологией частиц. Химический состав по отдельным компонентам варьируется в интервале концентраций от 10^{-9} до 10^{-10} % масс., что создает значительные проблемы для аналитического обеспечения исследований, связанных с атмосферными аэрозолями.

В настоящей работе представлены результаты межлабораторного анализа атмосферных аэрозолей зимнего периода, отобранных на бумажные фильтры типа Whatman 41, на юге Новосибирской области. Применялись следующие методы анализа:

Нейтронно-активационный (ИНАА) - прямой анализ

Приведены результаты, полученные в двух независимых лабораториях ИНАА₁ и ИНАА₂

Рентгенофлуоресцентный с применением синхротронного излучения (РФА СИ) - прямой анализ

Атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым возбуждением спектров (АЭС) - анализ раствора после озонения фильтра

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) - анализ раствора после озонения фильтра

Результаты межлабораторного эксперимента подвергались статистической обработке с применением корреляционного анализа. Показана удовлетворительная сходимость полученных экспериментальных данных в пределах рассчитанного доверительного интервала

**ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ МЕТОДАМИ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ
ИНДУКЦИОННО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ.**

Баннов С.И., Сладкова И.Л., Коробецкий И.А.

ОАО "Центр новых технологий глубокой переработки углей
и сертификации", г. Кемерово

В последнее время остро стоит вопрос о контроле содержания микроэлементов в углях. С одной стороны, как экологическая проблема - определение вредных неорганических компонентов, таких как Pb , As , Hg , Se и т.д., в продуктах и отходах переработки твердого топлива, с другой стороны, экономическая - контроль качества угля при экспорте.

Традиционные методы (гравиметрический, фотометрический и др.), применяемые для подобных целей, не позволяют определить малые (следовые) количества элементов непосредственно в углях, а только в зольных остатках. Кроме того, что проведение таких работ требует больших энерго- и трудо-затрат, даже использование метода окисления в холодной кислородной плазме при подготовке углей, приводит к частичной или полной потере некоторых элементов.

Для качественной и количественной оценок микроэлементного состава углей нами применялся метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием атомно-абсорбционного спектрометра AAS 5100 ZL с графитовой печью, Зееман-корректором и ультрадиспергирующей системой пробоподготовки образцов USS-100. Кроме того применялся метод спектроскопии индукционно-связанной плазмы (ИСП) с использованием спектрометра "Plasma 1000" - обе установки фирмы "Perkin Elmer". Объектами исследования были выбраны угли ряда шахт и разрезов Кузбасского угольного бассейна. Образцы измельчали до размеров частиц не более 0.2 мм, затем, в ультразвуковой мойке готовили водно-угольную суспензию, которую помещали в систему окончательной пробоподготовки USS-100 и автопробоподачи AS-70. Для количественного определения микроэлементов использовали калиброванные угольные стандарты фирмы "LECO".

Непосредственно в углях обнаружены мышьяк, галлий, свинец, стронций, свинец, цезий, кадмий, селен и др., концентрация которых варьировалась от 0.001 до 10 г/т.

СОРБИЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

И.П.Бахвалова, М.П.Бахтина, Г.В.Волкова, В.Н.Лосев, А.К.Трофимчук
Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл", г. Красноярск

Необходимость определения осмия непосредственно в газовой фазе обусловлена высокой летучестью OsO_4 и несовершенством технологических процессов аффинажа осмия. Это приводит к образованию больших объемов растворов для переработки, появлению осмия в газовой фазе и, как следствие, его безвозвратным потерям.

Работа посвящена изучению сорбции газообразного OsO_4 на кремнеземах, химически модифицированных производными тиомочевины: N-аллил-N-пропилтиомочевинной (АТМ), N-фенил-N-пропилтиомочевинной (ФТМ), N-бензоил-N-пропилтиомочевинной (БТМ) и разработке комбинированной методики определения осмия. Предварительно исследована кинетика дистилляции OsO_4 из водных растворов кислот и выбран метод контроля за содержанием осмия в водном растворе и газовой фазе.

Изучена сорбция OsO_4 из газовой фазы, содержащей 0,1-4 моль/л H_2SO_4 , 0,1-1 моль/л HNO_3 и 0,5-200 мкг/л Os (VIII). Получены зависимости извлечения осмия от скорости газового потока, температуры, времени контакта фаз, концентрации и природы кислоты. Показано, что при скорости потока 0,02-0,5 л/мин, 100°С в среде, 0,1-2 моль/л H_2SO_4 АТМС количественно извлекает осмий. Сорбционная способность по отношению к осмию изменяется в ряду АТМС > ФТМС > БТМС; коэффициенты распределения равны, соответственно, $1,8 \cdot 10^4$; $4,2 \cdot 10^3$; $1,3 \cdot 10^2$. Таким образом, подтверждено, что сорбция максимальна в условиях, оптимальных для комплексообразования OsO_4 с соответствующими производными тиомочевины в растворе.

На поверхности сорбентов образуются координационные соединения осмия с производными тиомочевины, интенсивность окраски которых послужила аналитическим сигналом в методике, сочетающей концентрирование на АТМС и последующее измерение диффузного отражения сорбатов. Методика позволяет определять 10-2000 мкг/г Os с относительным стандартным отклонением не более 0,2. Для проверки правильности результатов использовали метод "введено-найдено" и анализ ГСО. Проанализированы промышленные растворы и газы с содержанием осмия 6-50 мкг/л.

ПРИМЕНЕНИЕ БИЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПО ГЛУБИНЕ ОБРАЗЦА ДЛЯ РСМА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ.

О.Ю.Белозерова, А.Л.Финкельштейн
Институт геохимии им.А.П.Виноградова
СО РАН, г.Иркутск

Широко распространенные методы учета матричных эффектов в количественном рентгеноспектральном микроанализе (РСМА) основаны на использовании аналитического выражения для функции распределения характеристического рентгеновского излучения по глубине мишени $\phi(\rho z)$. Для описания этой функции используются приближенные математические модели. Наиболее известные из них: биэкспоненциальная модель ZAF-метода, модель Гауссиана, экспоненциально-показательной функции, бипараболическая (ПАП) модель. Перечисленные модели, кроме ZAF-метода, позволяют вводить совместную поправку на эффекты поглощения и атомного номера. На наш взгляд, перспективна доработка биэкспоненциальной модели, учитывающей матричные эффекты методом раздельного введения поправок, тем более, что ряд микроанализаторов, например, JEOL "Superprobe-733", оснащены только методом ZAF-коррекции, работающим в режиме "on line".

Целью настоящей работы являлось дальнейшее развитие биэкспоненциальной модели в количественном РСМА и ее апробация в применении к анализу золотосодержащих сплавов. Сделана попытка аппроксимации $\phi(\rho z)$ двумя экспонентами. Полученное выражение для функции $\phi(\rho z)$ позволяет выразить величину поправки на поглощение в простых элементарных функциях. Параметры показателей экспонент определялись по экспериментальным $\phi(\rho z)$ для чистых элементов, опубликованным в литературе. Правильность поправок на поглощение, атомный номер и эффекты флуоресценции, в частности, возбужденной тормозным рентгеновским излучением, оценена по результатам измерений образцов золотосодержащих сплавов (бинарных и трехкомпонентных систем).

Сопоставление найденных значений содержаний определяемых элементов по биэкспоненциальной модели с аттестованными содержаниями и содержаниями, полученными по ZAF и ПАП-методам, показало, что предлагаемая модифицированная биэкспоненциальная модель позволяет получить результаты с меньшей погрешностью анализа, чем традиционный ZAF-метод и сопоставимые с ПАП-методом.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСАДКОВ СНЕГОВОГО ПОКРОВА.

О.Ю.Белозерова, А.Л.Финкельштейн

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Цель исследования химического состава осадков снегового покрова выявить механизмы осадконакопления и оценить уровень загрязнения приземного слоя атмосферы, поверхностных вод и почв.

Одной из важных аналитических задач изучения снегового покрова является фазовый анализ твердых осадков, включающий количественные исследования элементного состава твердой фазы и ее различных минеральных составляющих.

Перспективным методом в изучении твердого осадка снега на минеральный состав как природного, так и техногенного генезиса, является рентгено-спектральный микроанализ.

В данной работе сделана попытка количественно изучить фазовый и химический состав твердых осадков, форм выделения фаз и однородности их распределения на микроанализаторах "Superprobe-733" и "Camebax SX-50".

Рассмотрено два способа приготовления образцов: использование компаунда и закрепление на полированной подложке коллодием. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и концентраций определяемых элементов выполнен модифицированным методом ZAF-коррекции по биэкспоненциальной модели. Дополнительно введена коррекция на размер частиц, когда размер последних сопоставим или меньше области генерации рентгеновского излучения.

Твердый осадок снегового покрова представляет собой сложную смесь минеральных составляющих силикатного, карбонатного и угольно-карбонатного состава. Минеральные фазы выделяются в виде индивидуальных частиц разнообразных размеров (1-300мкм.), хлопьевидной, шарообразной, округлой и правильной уграненной формы. Хорошо выражена и занимает большую часть по площади составляющая, представленная полевыми шпатами, кварцем, кальцитами, алюмосиликатами, связанная, очевидно, с почвенными наносами. В меньшем количестве выделяется сажистая фаза с соединениями углерода, обусловленная техногенными потоками.

Детальное изучение фазового и элементного состава твердых осадков и их количественная оценка позволит установить баланс распределения материала техногенных выбросов в чистых (фоновых) зонах и в зонах антропогенного давления.

**АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БЛАГОРОДНЫЕ
И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ ПРЯМЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

Белоусова Н.В., Любочко В.А.

*Институт химии и химико-металлургических процессов СО РАН, Красноярск
АО "Институт технической физики", Красноярск*

Любой из используемых в настоящее время физико-химических методов анализа имеет свои недостатки и ограничения. Помимо требований к концентрационному диапазону, точности и нижним границам количественных определений, не последнюю роль в оценке применимости конкретного аналитического метода играет его экономичность - стоимость аппаратуры, расход энергии, трудовые затраты, продолжительность анализа.

В Институте химии и химико-металлургических процессов совместно с АО "Институт технической физики" разработан плазменный спектральный источник (ПСИ) с комбинированным разрядом для атомно-эмиссионного анализа [1]. Основной особенностью ПСИ является пространственное разделение зон атомизации элементов и возбуждения спектра [2]. Предложенный способ позволяет проводить прямой анализ порошковых материалов. Спектр снимали с использованием спектрографа СТЭ-1, регистрировали на фотопластинках Тип I чувствительностью 5 ед. ГОСТа и прибором с фотодиодными линейками "Пульсар-7000" с компьютерной обработкой данных. Высокая скорость испарения вещества обеспечивала представительность пробы 1-10 г. Пониженное давление в области регистрации спектра (1315,8 Па) позволило достигнуть низкий предел обнаружения элементов. Осуществлена градуировка спектрального источника при фотографической регистрации в диапазоне $1 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ % по золоту и платине. При фотоэлектрической регистрации проведена градуировка прибора по благородным металлам (Au, Ag, Ir, Os, Pt, Pd, Rh, Ru) и тяжелым металлам (Cu, As, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb) в диапазоне $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ %.

Полученные характеристики ПСИ КТР позволяют сделать вывод о перспективности его использования для экспрессного и недорогого анализа.

1. Любочко В.А., Бойко Ю.В., Задонская Н.В., Лузина Т.А. "Устройство для спектрального анализа". Заявка N 93038531/25/038265, решение о выдаче патента от 30.05.95.

2. Любочко В.А. Способ атомизации вещества. Заявка на изобретение N 96105100, приоритет от 27 марта 1996 г.

БАЗА ДАННЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ГРАДУИРОВАНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА

Васильева И.Е., Кузнецов А.М.
Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск

Отсутствие "фундаментального параметра" в атомно-эмиссионной спектроскопии придает особое значение обучающей выборке (ОВ) - базе данных, содержащей экспериментально полученные цифровые записи спектров стандартных образцов (СО) и контрольных проб (КП), зарегистрированные в условиях конкретной аналитической методики, и справочные (табличные) данные по их элементному составу. Последние являются единым звеном ОВ для всех вариантов и методик анализа. Остальные части обучающей выборки могут существенно отличаться из-за типа используемой аппаратуры, условий получения и регистрации спектров.

Пакет программного обеспечения для обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров геологических образцов и объектов окружающей среды включает программу составления поэлементных каталогов стандартных образцов, участвующих в построении градуировочного графика (Ne1.exe).

Информация о содержаниях 52 элементов в СО и КП находится в файлах с именами Fso3.dat - Fso8.dat. Справочная таблица разделена на шесть структурных групп: горные породы (от кислых до ультраосновных); руды; озерные, морские, речные донные осадки и континентальные рыхлые отложения; почвы; золы биосубстратов; синтетические образцы и серии контрольных проб, приготовленные из СО. В каждой группе предусмотрены вакансии для ее пополнения. В базе данных наряду с именами спектров также хранятся и рассчитанные значения аналитических параметров для них, которые можно корректировать в поэлементном каталоге. Работа программы совместима с режимами автоматического или полуавтоматического построения градуировочных графиков и расчета содержаний элементов.

Структурированная таблица позволяет ускорить поэлементный выбор оптимального набора СО и КП для градуировочного графика наряду с постоянным увеличением общего объема обучающей выборки. Возможно включение в общий градуировочный график образцов из различных групп, что позволяет оценить влияние матричного состава на этапе градуирования методики. Программа используется для методик определения благородных металлов в природных образцах, примесей в кварцитах, 25 элементов в силикатных горных породах.

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ВОЛОС

Васильева И.Е.¹, Мальгина О.Ю.², Решетник Л.А.², Белоголова Г.А.¹, Шабанова Е.В.¹¹Институт геохимии СО-РАН, г. Иркутск²Иркутский государственный медицинский университет, г. Иркутск

Моделирование биогеохимических связей в системе "среда-человек" строится на аналитических данных о составе диагностических биосубстратов (кровь, моча, волосы, ногти и др.) людей, проживающих в городах с различной интенсивностью техногенного воздействия. Волосы динамично отражают процессы обмена микроэлементов в организме и являются доступным для массовых исследований субстратом.

Изучение микроэлементного состава волос практически здоровых детей четырех промышленных городов Иркутской области впервые было проведено в 1993 году. Группы детей (n~20) были однородны по возрасту (12 лет) и цвету волос (темные).

Для определения 30-35 элементов была разработана методика АЭА для анализа концентратов, приготовленных методом сухого озоления. Используются спектрограф ДФС-458С с фотографической регистрацией области спектра 230-350 нм, дуга переменного тока, автоматический микрофотометр ИФО-462. Средние значения содержаний некоторых элементов в волосах детей приведены в таблице.

мкг/г	Шелехов	Усолье	Железногорск	Черемхово
Si	158 ± 30	159 ± 20	180 ± 20	320 ± 30
Al	81 ± 12	72 ± 15	54 ± 10	178 ± 15
Mg	107 ± 17	67 ± 8	76 ± 13	217 ± 20
Ca	762 ± 102	477 ± 69	397 ± 47	966 ± 115
Fe	103 ± 10	140 ± 21	98 ± 17	208 ± 23
P	225 ± 29	254 ± 30	146 ± 17	300 ± 30
Mn	0.47	0.58	0.36	0.73
Ti	3.75	2.65	2.18	4.9
Ni	0.25 ± 0.03	0.28	0.43	0.36 ± 0.06
B	0.38 ± 0.06	0.23 ± 0.05	0.28 ± 0.04	0.27 ± 0.04
Ba	0.67	0.53	2.11 ± 0.27	2.03 ± 0.22
Sr	1.75	0.88	0.55 ± 0.09	2.40 ± 0.27
V	0.107	0.015	0.063	0.097
Cr	0.48 ± 0.07	0.43 ± 0.06	0.48 ± 0.07	0.41 ± 0.08
Mo	0.03	0.16	0.026	0.03
Pb	4.08 ± 1.03	2.80 ± 0.56	4.82 ± 0.64	4.55 ± 0.72
Zn	147 ± 18	109 ± 12	95 ± 11	120 ± 19
Ag	0.034 ± 0.006	0.032 ± 0.006	0.016 ± 0.003	0.023 ± 0.003
Sb	0.08	0.15 ± 0.04	0.25 ± 0.10	0.077
Bi	0.015	< 0.010	0.011	0.39 ± 0.060
Cd	0.71 ± 0.09	0.49 ± 0.12	2.32 ± 0.60	< 0.2

ПРОБЛЕМЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Т.Н. Гуничева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

Проблемы мониторинга окружающей среды и моделирование циклов основных и микроэлементов в системах почва-растение в естественных условиях и под влиянием деятельности человека требуют обширного аналитического обеспечения. Большая часть возникающих аналитических задач может эффективно решаться с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии. При этом качество получаемых аналитических данных будет зависеть прежде всего от того, насколько правильно понята природа подлежащих анализу сред и как она учитывается в конкретной версии реализации метода.

Биохимические свойства живого вещества почв, илов, речных и морских донных осадков, гумуса, лесной подстилки, растительных материалов не позволяют формально распространить на эти среды приемы вскрытия, развитые для горных пород и обеспечивающие получение результатов приемлемой правильности. Как правило, сплавление с флюсом приводит к выделению углерода на поверхности стеклоизлучателя и делает дальнейший анализ невозможным.

В настоящем сообщении обсуждаются качество аналитических данных, получаемых при использовании неdestructивной пробоподготовки, и факторы, его определяющие. Среди влияющих факторов выделяются:

- разработанность теории возбуждения рентгеновской флуоресценции в гетерогенных средах
- степень реализации достижений теории метода в методическом и программном обеспечении
- обеспеченность анализа рассматриваемых объектов стандартными образцами, их численная достаточность и качество
- влияние на результаты анализа качества проб.

На примере определения элементного состава позднекайнозойских отложений дна озера Байкал показывается влияние на результаты анализа выборки стандартных образцов, использованных для калибровки. Что касается растительных материалов, накопленные данные по составам различных материалов биосубстратов позволяют заключить, что отечественные ГСО наземных растений для оценки правильности анализа и калибровки оказываются неинформативными.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОСУБСТРАТОВ БЕЗ ИХ РАЗРУШЕНИЯ

Т.Н. Гуничева, Т.С. Айсуева, Е.В. Чупарина, Г.А. Белоголова
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

В зонах техногенного загрязнения нарушение биогеохимических циклов микроэлементов сопровождается как изменением потоков породообразующих элементов, так и их соотношений. Эти изменения важны для жизнедеятельности растений и живых организмов. Кроме того, большинство макроэлементов в избытке могут обладать токсичными свойствами.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, S, Sr и Cl в порошковых материалах биосубстратов без их разрушения. Пробы растительных материалов просушивались при температуре не выше 85° С, доизмельчались в агатовой ступке с добавлением борной кислоты в качестве связки и прессовались. Интенсивности аналитических линий измерялись на 16-канальном рентгеновском спектрометре СРМ-25. Для калибровки и оценки правильности использовались отечественные ГСО наземных растений (картофель, пшеница, травосмесь) и китайские СО кустарника, веток и листьев чая и тополя. Химические составы СО перекрыли следующие диапазоны содержания определяемых элементов, (%): Na 0.03-1.53, Mg 0.05-0.66, Al 0.001 - 0.3, Si 0.004 - 0.93, P 0.002-0.5, K 0.009-2.4, Ca 0.006-2.0, Mn 0.0007-0.12, Fe 0.004-0.11, S 0.01-0.53. Достигнуты пределы обнаружения:

Эл-т	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca
C _{min} , %	0.027	0.041	0.0007	0.0037	0.0017	0.0084	0.0051
Эл-т	Mn	Fe	S	Sr	Cl		
C _{min} , %	0.0007	0.004	0.0067	0.0001	0.0067		

Исследовано влияние на правильность результатов анализа качества пробы и способов учета матричных эффектов. Методика апробирована при анализе таких материалов, как лист березы, топинамбур, сухое молоко, различные части овощей, ткани и скелеты рыб.

С помощью полученных аналитических данных сделана попытка проследить особенности накопления макроэлементов в сопряженных горизонтах почв, растительной подстилке, мхах и листьях березы по профилю, пересекающему Иркутско-Шелеховский промышленный район.

НЕДЕСТРУКТИВНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОЧВ, ИЛОВ, РЕЧНЫХ И ДОННЫХ ОСАДКОВ

Т.Н. Гуничева, Т.С. Айсуева, Е.В. Чупарина
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия является признанным современным методом исследования элементного состава горных пород и минералов. В существенной степени это связано с тем, что в этом случае наиболее трудно корректируемый в РФА эффект гетерогенности исключается с помощью сплавления образца с соответствующим флюсом. Почвы, илы, речные и донные осадки отличаются от горных пород присутствием живого вещества, весовая доля которого ($C_{орг.}$) может изменяться от единиц до десятков процентов. Биохимическая сложность живого вещества изменяет совокупность процессов, имеющих место при сплавлении этих природных сред (неозоленных и озоленных) с флюсом, и препятствует гомогенизации. Поэтому формальное распространение способов РФА горных пород, предполагающих сплавление, на почвы, илы, донные осадки оказывается возможным лишь в редких случаях, когда содержание $C_{орг.}$ в них не превышает 1.5-2%.

Разработан способ неdestructивного рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, S, Ba, Sr и Zr в почвах, илах, донных и речных осадках. Порошки проб только просушивались при 105°C. Излучатели прессовались из навески, достаточной для обеспечения насыщенного слоя, при постоянном давлении на подложке из борной кислоты. Интенсивности аналитических линий измерялись на I6-канальном спектрометре СРМ-25. Для калибровки и оценки правильности анализа использовались отечественные и китайские СО материалов почв, донных и речных осадков, илов и рыхлых отложений.

В докладе для различных материалов приводятся данные по оценке величины минимальной навески, требуемой для анализа, а также точности и правильности получаемых результатов. Установлено, что метрологические характеристики разработанной методики для всех элементов, кроме Si и частично Mg, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методам анализа не ниже 3 категории. Намечаются пути улучшения правильности анализа за счет введения теоретической поправки на матричный эффект гетерогенности и учета изменения содержания органического вещества.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ
ОТРАЖЕНИЕМ ПРИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Ш.Гарбили, А.Н.Смагунова, Д.Дорж, О.Болормаа

Национальный университет Монголии,
Иркутский государственный университет, г.Иркутск

Оценены возможности рентгеновского спектрометра с полным внешним отражением возбуждающего излучения для определения примесей элементов в различных природных объектах. Использовали спектрометр фирмы ORTEC, в комплект которого входят рентгеновская трубка с Mo-анодом; Si(Li)-детектор с амплитудным анализатором и компьютер IBM386 для управления работой прибора и расчета искоемых содержаний компонентов. Диаметр пятна на кварцевой подложке, от которого регистрируется рентгеновский спектр, составляет, примерно, 0,5 см.

С его помощью определяли содержание металлов в воде снежных осадков, пищевых продуктах и биосубстратах. Оценены метрологические характеристики методик анализа. Предел обнаружения элементов изменяется от 10^{-4} до 10^{-7} % в зависимости от энергии регистрируемого аналитического сигнала и общего химического состава образца. Преимущества метода : многоэлементность, хорошая избирательность и возможность проведения анализа в малой навеске вещества.

Указанные преимущества обеспечивают высокую эффективность при анализе различных биосубстратов - волос, плазмы крови, ногтей и др. Закрепив три волоса на кварцевой подложке, проследили изменение содержания S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd и Pb вдоль их длины. Установили, что интенсивность аналитического сигнала изменяется в 1,5-7 раз в зависимости от элемента. Определили содержания указанных элементов в растворах волос.

С помощью этого спектрометра определяли содержания S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Br, Cd, V, Mn и Pb в 5 мкл плазмы крови.

Полученные данные были использованы при диагностике и лечении заболеваний детей Приангарья.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЭТИЛСВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

А. А. Зирка, Л. Н. Шабанова

АООТ "Институт Гидроцветмет", г. Новосибирск

Регламентированный НТД природоохранных ведомств метод определения тетраэтилсвинца (ТЭС) в водах, основанный на экстракции ТЭС из пробы воды петролевым эфиром с последующим разрушением органического соединения и фотометрическим окончанием, многостадийен и трудоемок. Чувствительность метода в расчете на исходную пробу с использованием кювет длиной 1-8 мм составляет 0,125-1,0 мкг/л ТЭС на 1% поглощения.

Мы предлагаем метод определения ТЭС в водах, включающий в себя прямой анализ органической фазы после экстракции ТЭС из пробы воды петролевым эфиром путем испарения экстракта в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрофотометра и измерения атомного поглощения резонансной линии свинца. Чувствительность метода зависит от соотношения О:В при экстракции, объема вводимой в атомизатор пробы и применяемой аналитической линии. При соотношении О:В=1:25 чувствительность на 1% поглощения (С хар.) составляет 0,016-0,08 мкг/л ТЭС на длине волны 283,3 нм и вдвое лучше на длине волны 217,0 нм (С хар. 0,008-0,04 мкг/л ТЭС).

Данные получены с использованием ААС Perkin-Elmer-3030 с электротермическим атомизатором HGA-500. Температура высушивания пробы 70°C, озоления 500°C, атомизации 2000°C, объем вводимой пробы 20-100 мкл. В качестве стандартных образцов нами предложено использовать растворы этилированного бензина с известным содержанием ТЭС в петролеинном эфире. Линейность градуировочных графиков сохраняется до значений концентраций, равных 100 С хар.

Предлагаемый нами метод превосходит по чувствительности регламентированный НТД более чем на порядок. Значительно упрощается процедура анализа, вследствие чего его продолжительность сокращается в несколько раз. Благодаря высокой селективности и простоте метода поправка на контрольный опыт становится практически равной нулю, что делает метод воспроизводимым и удобным при массовых определениях.

ЯДЕРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ОКЕАНА

Иваненко В.В., Кустов В.Н., Метелев А.Ю., Ракица К.А.

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток

В ИХ ДВО РАН проводятся разработки и апробация на судах ядерно-аналитических комплексов, обеспечивающих массовый анализ железо-марганцевых конкреций (ЖМК), фосфоритов и других объектов твердых полезных ископаемых океана (ТПИ). На основе обширного аналитического материала - более 100 тысяч элементопределений на содержание 32 элементов - разработаны методические комплексы энергодисперсионного рентгено-радиометрического анализа (РРА) и нейтронно-активационного анализа (НАА) ТПИ океана.

ЖМК океана. Изучение источников и природы погрешностей РРА в способе насыщенных слоев и НАА, позволило оптимизировать условия анализа V, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, As, Sb, I, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Pb и иных элементов. Для промышленно ценных и ряда сопутствующих элементов решена главная проблема - достигнута точность анализа, регламентируемая допусками для оценки прогнозных ресурсов месторождений ЖМК; категории точности указаны в таблице. Комплексы аттестованы по 3 категории НСАМ Миннео по следующим элементам:

Элемент	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr	Mo	Ba	La	Pb
Содерж. min	10	2	.1	.2	.1	.05	.05	.02	.02	.1	.01	.01
% max	40	20	.5	2	2	.2	.1	.1	.1	.2	.02	.02
Категория	3	3	1-3	3	3	3	1-3	3	1	1-3	1-3	1-3

Фосфориты. Для этого типа ТПИ изучены возможности анализа большинства указанных элементов. Для основных, от Mn до PЗЭ, предел обнаружения в РРА непрерывно снижается - от 0,15% до 0.0008%, что позволяет достичь высокой информативности анализа.

Использование разработанных комплексов обеспечивает высокую производительность (10-15 тысяч элементопределений за рейс) и комплексный характер изучения ТПИ океана.

Авторы благодарят Григорьева А.И., Иваненко Т.А., Коваленко В.В., Мамаснко М.В., Мечетина А.В. за активную помощь на отдельных этапах работ.

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РУД КИТАЯ,
СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

Иваненко В.В., Кустов В.Н., Метелев А.Ю., Ракица К.А.

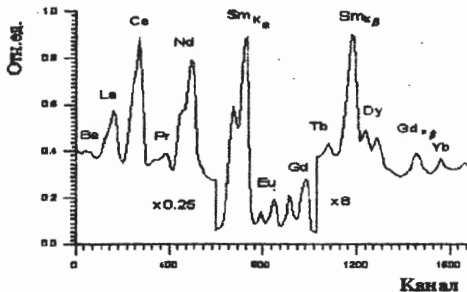
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Ван Мин, Сяо Дуюань

Институт технической физики АНХ КНР, г. Харбин

КНР располагает крупнейшими месторождениями РЗЭ, вольфрама и иных типов минерального сырья. В совместной лаборатории ядерного анализа, созданной ИХ ДВО РАН в ИТФ АНХ КНР, изучены возможности ядерно-физического анализа указанных руд.

Руды РЗЭ. Комплекс энергодисперсионного рентгенорадиометрического анализа (РРА), использован для анализа руд и продуктов их обогащения из месторождений КНР. Характерной особенностью спектров образцов с РЗЭ является большое перекрытие аналитических линий, что крайне осложняет РРА (рис). Решение этой задачи может быть достигнуто с использованием разработанного в ИХ ДВО РАН методического комплекса, обеспечивающего учет указанных эффектов на основе изучения закономерностей межэлементного влияния. С детектором HPGe и источником ^{57}Co удается выделить линии от La до Yb с пределом обнаружения $X_{\text{lim},0.95} = 10^{-3}\%$. Пределы, до 10^{-4} - $10^{-5}\%$, для Sm, Eu, Gd и др. могут быть достигнуты нейтронно-активационным анализом (НАА) с источником ^{252}Cf , однако трудно контролируемые процессы самоэкранирования нейтронов ядрами ряда изотопов РЗЭ существенно снижают точность и возможности НАА объектов этого типа.



Вольфрамсодержащие руды. НАА позволяет проводить по изотопу ^{183}mW экспресс-анализ, но с недостаточным пределом $10^{-1}\%$, по изотопу ^{187}W - с $X_{\text{lim}} = 10^{-2}\%$ и производительностью 50-70 образцов в сутки. Однако для концентратов НАА сталкивается с той же сложной проблемой - эффектом самоэкранирования. РРА с HPGe и источником ^{57}Co обеспечивает достаточно высокую экспрессность (длительность анализа не более 10 минут), универсальность (от анализа хвостов до концентратов) и $X_{\text{lim}} = 6 \cdot 10^{-3}\%$, достаточные для целей массового анализа.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ОБЪЕКТАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КИТАЯ

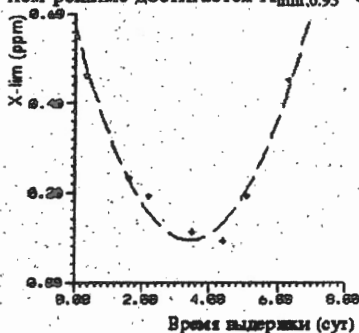
Иваненко В.В., Кустов В.Н., Сяо Дуоань*, Ван Цифей*

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток,

Институт технической физики АНХ КНР, г. Харбин*

В совместной лаборатории ядерного анализа, созданной ИХ ДВО РАН в ИТФ АНХ КНР (г. Харбин), изучены возможности нейтронно-активационного анализа (НАА) объектов рудных месторождений КНР. Исследования проводились на установке с источником ^{252}Cf с выходом нейтронов $5 \cdot 10^8$ нейтр \cdot с $^{-1}$, оснащенной системой экспресс-доставки образцов в течение 1-1,5 секунд. Анализ выполнялся из грубо истертых образцов массой 60-70г, наведенная активность которых измерялась на Ge(Li)-детекторе.

Оптимизация условий НАА предусматривала выбор временных режимов анализа, обеспечивающих достижение минимальных значений предела обнаружения ($X_{\min,0.95}$) и среднеквадратичной погрешности метода ($S_{\text{мет}}$), значения которых определялись методом регрессионного анализа. Представленные образцы по присутствию фонообразующих элементов можно условно разбить на 2 группы - с ^{56}Mn , ^{24}Na и ^{76}As , ^{122}Sb , которые в основном и определяют возможность выделения линии ^{198}Au . Для образцов первой группы минимальные значения предела обнаружения $X_{\min,0.95}=0.1\text{ppm}$, $S_{\text{мет}}=0.07\text{ppm}$ при значении коэффициента линейной корреляции с данными атомно-абсорбционного анализа $r_{0.95}=0.99$ достигаются при времени облучения $T_{\text{ир}}=3$ сут. и времени выдержки $T_{\text{оод}}=24$ час. При уменьшении $T_{\text{ир}}$ до 1 суток $X_{\min,0.95}=0.2\text{ppm}$, но производительность анализа возрастает до 100 образцов в сутки. Для второй группы образцов в последнем режиме достигается $X_{\min,0.95}=0.23\text{ppm}$. В спектрах ряда образцов отмечены линии изотопов и иных промышленноценных элементов - ^{140}La , ^{153}Sm , ^{187}W и др., которые слабо влияют на характеристики НАА золота.



Результаты исследований свидетельствуют о том, что аналитический комплекс может быть эффективно использован при разведке, освоении золоторудных месторождений КНР

Результаты исследований свидетельствуют о том, что аналитический комплекс может быть эффективно использован при разведке, освоении золоторудных месторождений КНР

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД В СПОСОБЕ ТОНКИХ СЛОЕВ

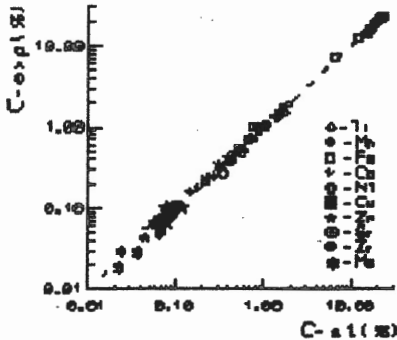
Иваненко В.В., Метелев А.Ю., Ракица К.А., Ван Мин*, Сюо Дуюань*

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток;

Институт технической физики АНХ КНР, г. Харбин*

Проблемами энергодисперсионного рентгенофлуориметрического анализа (РФА) является учет эффектов перекрытия аналитических линий, селективного поглощения и подвозбуждения. В совместной лаборатории ядерного анализа, созданной ИХ ДВО РАН в ИТФ АНХ КНР, изучены возможности решения этих проблем способом тонких слоев РФА. Исследования выполнены с использованием методического подхода, предложенного ранее российскими авторами настоящей работы, и основанного на изучении и аналитическом описании закономерностей изменения $iA_{z-1} = f(Z)$ -вкладов i -элемента в аналитическую область другого, номер которого отличается от i на величину $(z-i)$. В расчетах учитывается влияние Z -элемента на 6 ближайших, т.е. от $z-3$ до $z+3$. Программный комплекс обеспечивает методом последовательных приближений учет межэлементного влияния и расчет содержаний.

Разработанный комплекс позволил решить задачу РФА кобальта, важнейшего элемента железо-марганцевых конкреций океана (ЖМК), в которых содержание Fe и Mn на 2 порядка выше чем Co. Для образцов с поверхностной плотностью 5 мг/см^2 регрессионным методом рассчитаны предел обнаружения кобальта $X_{\text{lim},0.95} = 0.07\%$ и средняя квадратичная погрешность метода $S_{\text{meth}} = 0.024\%$ (абс.). Возможности комплекса характеризуются рисунком, на котором представлены результаты сходимости результатов РФА ЖМК с данными аттестации. Относительная средняя квадратичная погрешность РФА элементов составляет 8-15%, коэффициент линейной корреляции всех результатов $r_{0.95} = 0.99$.



Разработанный комплекс обеспечивает оперативный массовый анализ полиметаллических типов руд континента, океана и высокую информативность геохимических исследований.

Авторы выражают благодарность Мамасенко М.В., Иваненко Т.А., У Фену за помощь в работе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ МЕЖЭЛЕМЕНТНОГО ВЛИЯНИЯ В МЕТОДЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Иваненко В.В., Ракита К.А., Метелев А.Ю., Ван Мин*

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток,

Институт технической физики АНХ КНР, г.Харбин*

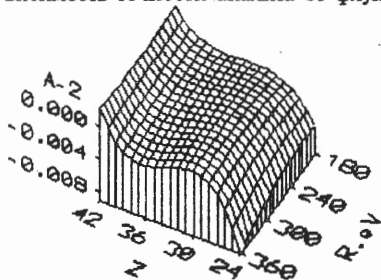
Ранее авторами был предложен новый методический подход к проблеме учета эффекта межэлементного влияния в энергодисперсионном рентгенометрическом анализе (РРА). Он основан на исследовании закономерностей изменения ${}^iA=f(Z)$, вкладов одного элемента в аналитические области других элементов и использовании в расчетах значений iA , получаемым из аналитического описания указанных закономерностей.

Реализация этого подхода позволила впервые в РРА решить проблему определения S_0 в железомарганцевых конкрециях океана, существенно повысить точность и упростить многоэлементный РРА в тонких слоях. Дальнейшее развитие методического подхода направлено на снижение зависимости точности РРА от флуктуаций энергетического разрешения спектрометра - R . Определение характера зависимости ${}^iA=f(Z)$ для ряда различных значений R позволяет по семействам кривых выявить закономерности изменения трехмерных поверхностей ${}^iA=f(Z,R)$, описывающих вклады каждого Z -элемента в остальные ближайшие элементы - от $(Z-3)$ до $(Z+3)$. Пример такой поверхности на рисунке характеризует изменение в диапазоне от K до Mo значений A_{-2} -вклада при различных R -разрешениях Z элемента в аналитическую область $Z+2$ -элемента.

Программный комплекс обеспечивает: автоматический расчет по спектру текущего значения разрешения, по универсальным поверхностям ${}^iA=f(Z,R)$ определяет соответствующие ему значения коэффициентов от A_{-3} до A_{+3} и вносит поправки для учета межэлементного влияния при расчете содержаний. Реализация предложенного метода позволяет резко снизить зависимость точности анализа от флуктуаций аппаратурного энергетического

разрешения и повысить производительность безэталонного РРА в тонких слоях.

Авторы выражают благодарность Мамаснко М.В. и Сяо Дуюаню за помощь на отдельных этапах исследований.



ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕЙ КУЗБАССА

М.С.Исмагилов, С.А.Назимов, И.А.Коробецкий

ОАО "Центр новых технологий глубокой переработки углей
и сертификации", г. Кемерово

Существующие технологии термохимической переработки угля: коксование, газификация, сжигание, наряду с новыми разрабатываемыми экологически безопасными технологиями предъявляют четкие требования к качеству исходного угля (спекаемость, содержание серы и азота, теплота сгорания, зольность). В то же время в ряде районов Сибири и Дальнего Востока имеются богатейшие запасы бурых и длиннопламенных углей, имеющих низкую теплоту сгорания. Одним из перспективных способов использования этих углей может являться их обогащение методом мягкого пиролиза.

Целью работы было изучение закономерностей изменения элементного состава и показателей качества малометаморфизированных углей в процессе пиролиза в мягких условиях.

Для исследований были выбраны малометаморфизированные угли ряда разрезов и шахт Кузбасса. Отбор и подготовка проб осуществлялись в соответствии с требованиями ISO 5000. Пиролиз углей проводили на термогравиметрическом анализаторе TGA-501 фирмы "LECO", конечную температуру пиролиза меняли в широком интервале, нагрев осуществлялся с постоянной скоростью в инертной атмосфере. После достижения конечной температуры образцы подвергались изотермической выдержке. Для полученных термоуглей, после охлаждения, было определено содержание общей серы, азота, водорода, углерода, влажность, зольность, выход летучих веществ и теплота сгорания. Элементный состав корольков определялся на анализаторах SC-432 и CHN-100, теплота сгорания определялась на автоматическом калориметре AC-300 и технические характеристики термоуглей определялись на приборе TGA-501 фирмы "LECO".

В работе обсуждаются ряд технических особенностей выше-приведенного оборудования, рассматриваются некоторые обнаруженные закономерности изменения элементного состава и показателей качества продуктов, полученных из малометаморфизированных углей путем их пиролиза в мягких условиях.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОЛОСАХ

О.М.Карпукова, Е.И.Иванова, В.В.Полонякова, А.Н.Смагунова

Иркутский государственный университет

При оценке влияния загрязнений окружающей среды на организм человека и диагностике некоторых заболеваний требуется знать содержание в нем тяжелых металлов. При этом хорошим биоиндикатором являются волосы. Проведены исследования по разработке методик атомно-абсорбционного определения Cu , Zn , Cd и Pb в волосах человека на отечественном спектрометре "Сатурн".

С помощью математического планирования эксперимента изучено влияние химического состава растворов волос на результаты анализа. Откликом служили величины аналитических сигналов определяемых элементов, а факторами - содержания ионов Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} и Cl^- . Нулевой уровень и интервал варьирования факторов выбрали с учетом диапазонов изменения содержания указанных элементов в растворах волос, которые составили 1,3-180, 14-320, 0,6-15 и 14-480 мкг/мл, соответственно для Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} и Cl^- . В соответствии с матрицей планирования эксперимента были приготовлены синтетические растворы. Наиболее сложный вид имела математическая модель, полученная для Pb . Вскрыта физическая природа наблюдаемых эффектов.

Эксперимент для получения математических моделей проводили таким образом, чтобы дисперсию результатов измерения отклика можно было разложить на составляющие компоненты: относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость работы спектрометра ($S_{r,в}$), и погрешность приготовления синтетических растворов ($S_{r,д}$). Значения $S_{r,в}$ и $S_{r,д}$ изменялись соответственно в пределах 0,04-0,10 и 0,04-0,09 в зависимости от определяемого элемента.

На основе проведенных исследований разработаны методики атомно-абсорбционного определения Cu , Zn , Cd и Pb в волосах человека и оценены их метрологические характеристики. Методики использованы при оценке состояния здоровья населения Приангарья.

О ПРОБОПОДГОТОВКЕ ПОЧВ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ.

А.И.Кузнецова, Г.В.Калмычков, В.А.Русакова, Н.Г.Чумакова

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск

Определение полного содержания металлов в почвах и донных грунтах является одним из требований при выполнении международных экогеохимических программ. Многоэлементный неdestructивный атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением позволяет решить эту задачу при условии правильной пробоподготовки, обеспечивающей разрушение органической составляющей проб без потерь элементов.

С целью выбора условий предподготовки при массовых анализах почв изучено: 1) влияние прокаливания (2 часа при 550°C) на воспроизводимость и правильность результатов; 2) влияние предварительной обработки почв перекисью водорода с последующим прокаливанием.

Исследование выполнено на коллекции почв Прибайкалья, представленной преимущественно почвами тайги и тундры с содержанием органического углерода в интервале 0,3-25%. Количественным атомно-эмиссионным методом в почвах определялись В, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Pb, Ba.

Установлено: 1) прокаливание сопровождается значимым улучшением воспроизводимости результатов анализа; 2) при увеличении содержания $C_{орг.}$, начиная с 3-4 % в пробе, возрастание концентрации В, Cu, Ag, Ba, Cr, Ni, V, Co, Mo значительно превышает погрешность анализа; 3) предварительная обработка перекисью водорода почв, содержащих больше 6% органического углерода, сопровождается увеличением измеренной концентрации Zn, В, Ag, Mo, Sn, Pb, что свидетельствует о возможных потерях при обычном прокаливании.

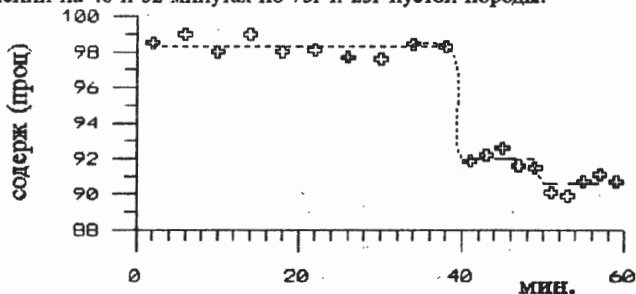
Таким образом, при многоэлементном атомно-эмиссионном анализе почв с содержанием $C_{орг.}$ меньше 4%, пробоподготовку можно ограничить прокаливанием при 550°C в течение двух часов. Это позволяет полностью разрушить органическую составляющую без потерь элементов (кроме Mo, Ba). Для проб с более высоким содержанием $C_{орг.}$ следует использовать предварительную обработку перекисью водорода с последующим прокаливанием.

ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ ФТОРА В ПОТОКЕ

Кустов В.Н., Левицкая О.Н., Иваненко В.В.
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Для определения содержания фтора в продуктах обогащения флюоритовых руд разработан ряд систем, основанных на использовании метода нейтронной активации. Однако, недостаточная точность анализа, либо низкая экспрессность этих систем не удовлетворяют требованию оперативного контроля и управления процессом обогащения. Авторами разработан комплекс, обеспечивающий нейтронно-активационный экспресс-контроль содержания фтора в потоке входного сырья, концентрата, хвостов и других продуктов обогащения. Контроль содержания твердой фракции в пульпе проводится изотопным плотномером. Авторами проведена оптимизация и показана предпочтительность использования источников (Pu-Be)-типа для определения фтора по реакции $^{19}\text{F}(n,\alpha)^{16}\text{N}$. Для измерения скорости движения пульпы предложен оригинальный спектрометрический способ контроля (а.с. 4945905). Анализ активированной пульпы выполняется сцинтилляционным спектрометром. Сбор и обработка поступающей информации осуществляется компьютером, который управляет всем комплексом.

Результаты исследования продуктов обогащения ГОК "Ярославский" и комбината "Восточный ветер" (КНР) показывают, что при длительности анализа 2-4 мин. точность определения (абс.) фтора в концентрате составляет 0.9-0.4%, входном сырье-1-0.5%; хвостах процесса - 1.3-0.7%. Рисунок характеризует чувствительность комплекса. Контроль концентрации фтора проводился каждые 4 мин. из массы концентрата 750г. Система не показала изменения концентрации фтора в пульпе при добавлении на 20 минуте 740г того же концентрата, но четко зафиксировала снижение концентрации при добавлении на 40 и 52 минуте по 75г и 25г пустой породы.



Полученные результаты полностью удовлетворяют требованиям оперативного аналитического контроля, что позволяет обеспечить управление параметрами процесса обогащения флюоритовой руды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

Л.Н.Куриленко, А.Н.Калягин, И.Г.Родзик,

Т.Ю.Бутенко, Н.Я.Коварский

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Приведены оригинальные материалы по определению микроэлементов в водах северо-западной части Тихого океана по результатам предварительного их концентрирования в экспедиционных условиях различными методами. Сравнение данных по содержаниям Mn, Cu, Ni, Pb, Cd и др., полученных в аналитических лабораториях России, Канады и Тайваня, позволяет утверждать, что метод электрохимического концентрирования микроэлементов из морской воды, разработанный в Институте химии ДВО РАН, может быть сопоставим с методом ионообменного концентрирования с учетом специфики условий аналитического определения микроэлементов в полученных концентратах.

Для анализа концентратов необходимо тщательно подбирать методы, которые позволяют исключить влияние матричного состава пробы. Так, при определении в концентратах Ni, Cd, Pb лучше использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на графитовой кювете с коррекцией Зеемана. Такие элементы, как Cu, Mn более универсальны и определяются как методом ААС на графитовой кювете с коррекцией Зеемана, так и методом индуктивно связанной плазмы (ICP). Определение Fe и Zn методом ICP весьма затруднительно, даже при разбавлении проб, из-за существенного влияния матрицы, поэтому их надёжнее определять с помощью пламенного атомно-абсорбционного анализа с корректором фона.

Полученные численные значения средних содержаний Cd, Cu, Zn, Mn, Ni, Pb, As в морской воде сопоставимы с данными других авторов (Бруланд, 1983; Савенко В.С., 1990).

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Е.Ю. Ларионова, Н.Н. Гончарова, Л.Д. Андрулайтис, Е.П. Халикова
Иркутский государственный университет, Иркутск

Представлены результаты исследования содержания ртути и других тяжелых металлов в почвах, лигнинных отходах, топинамбуре и разрабатываемых в институте геохимии СО РАН стандартных образцах элементного состава природной среды региона озера Байкал.

Определение содержания проводилось методами атомного оптического спектрального анализа.

Для перевода проб в раствор применяли известную методику разложения в смеси азотной и хлористоводородной кислот и новый нами разработанный экспрессный способ с использованием ультразвука.

Непосредственно из приготовленных растворов проводили последовательное определение Hg на ртутных анализаторах типа "Юлия-2" и "РАФ", и Zn, Pb, Cu, Mn пламенным атомно-абсорбционным методом.

Многоэлементное определение Pb, Co, Ni, Cr, V, Mo проводили после упаривания до сухого остатка 10 мл раствора пробы с углеродным коллектором. Подготовленные концентраты вводили в дуговой разряд воздушной струей на спектральной установке "Полос-2", и атомные эмиссионные спектры фотографировали на дифракционном спектрографе ДФС-8-1.

На этой основе были исследованы почвы и растения Усольского и Ольхонского районов Иркутской области и эталонной территории Прибайкальского национального парка.

Анализ лигнинных отходов проводили при отработке технологии получения на их основе удобрения "Биогумус" и гуминовых препаратов.

Исследование топинамбура выполняли при изучении его химического состава в зависимости от условий произрастания.

Чувствительность разработанных методик является достаточной для определения фоновых содержаний ртути и других исследуемых металлов в стандартных образцах элементного состава листьев березы и тканей и мышц рыб региона оз. Байкал.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИРИДИЯ

Л.Г. Лисенко, М.А. Домбровская

Уральский государственный технический университет, г. Екатеринбург

В связи с разработкой и внедрением комплекта Государственных стандартных образцов состава иридия (СОИ-22) выполнено сравнение методик определения 22 элементов-примесей в порошковом иридии с применением дугового разряда в качестве источника возбуждения.

Установлено, что методики, предполагающие применение графитового порошка в качестве буфера, имеют меньшую и не всегда отвечающую потребностям практики чувствительность определений. Показано, что в варианте глобульной дуги влияние "третьих" элементов и носителей (оксида галлия и хлорида натрия) при содержании до 1-3% проявляется в основном в виде усиления в 2-10 раз интенсивности линий относительно летучих компонентов. Предложен механизм действия добавок, который сводится к снижению температуры плазмы и смещению ионизационного равновесия в сторону образования атомов при одновременном охлаждении пробы. Последний эффект вызывает улучшение условий поступления в разряд труднолетучих элементов и может быть исключён при испарении носителя в плазму дуги из смеси с графитовым порошком (10% Ga O₃), помещаемой в кратер противоположного электрода. Такой вариант введения оксида галлия в разряд позволяет наряду с сохранением высокой интенсивности линий легко- и среднелетучих компонентов увеличить в 2-3 раза интенсивность линий некоторых платиновых металлов, одновременно существенно снижая влияние валового состава пробы на результаты определений.

С целью повышения сходимости результатов и уменьшения функции влияния "третьих" элементов рассмотрены вопросы выбора "внутренних стандартов" для линий определяемых элементов. Рекомендовано использовать "внешние" элементы сравнения для определения легко- и среднелетучих компонентов, а также предложены приёмы их введения.

Показано, что разработанная методика по пределам обнаружения и сходимости результатов превосходит действующие в стране и за рубежом.

СОРБИЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБИЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В МЕДНЫХ РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Лосев В.Н., Мазняк Н.В.

Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл", г. Красноярск

Определение микроколичества благородных металлов в сложных по составу объектах, какими являются медные руды и концентраты, требует перед их определением концентрирования и отделения от макрокомпонентов. Среди методов концентрирования наиболее эффективным является сорбционный, позволяющий сконцентрировать определяемые элементы из больших объемов раствора на относительно небольшой массе сорбента. Для концентрирования микроколичества благородных металлов перспективны модифицированные кремнеземы, отличающиеся поверхностным расположением групп, высокой скоростью установления сорбционного равновесия, возможностью полного элюирования сорбированных элементов.

Изучена возможность использования кремнезема, химически модифицированного *N*-аллил-*N*-пропальтномочевинной для сорбционного выделения и последующего атомно-абсорбционного определения серебра, золота, платины и палладия в медных рудах и концентратах.

Навеску образца 1 г смешивают с равным количеством фторида натрия и пятикратным избытком перекиси натрия и спускают в муфельной печи при температуре 700° С в течение 40-60 минут. После охлаждения шлав выщелачивают хлороводородной кислотой. Раствор переносят в колбу объемом 200 мл и доводят до метки 2М HCl. Раствор пропускают через хроматографическую колонку ($h=10$ см, $\varnothing=3$ мм), содержащую 0,2 г сорбента, со скоростью 1 мл/мин. После промывания колонки 2М HCl сорбированные металлы элюируют 10 мл 3%-ного раствора тиомочевины в 1 М HCl. Определение проводят атомно-сорбционным методом на спектрофотометре Сатурн-2М с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух). Содержание металлов находят по градуировочным графикам, построенным в условиях определения. Правильность разработанной методики проверена при анализе стандартных образцов медной руды и концентратов. Методика опробована при определении золота, серебра, платины, палладия в медных рудах Чинейского месторождения.

СПОСОБ БЕЗЭТАЛОННОГО РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Метелев А.Ю.

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток

При проведении многоэлементного РРА разнообразных проб необходимо использование большого количества адекватных стандартных образцов состава (СОС). Создание полного набора таких СОС для каждого объекта - задача очень трудная и дорогостоящая. Многоэлементный анализ отдельных проб становится нерентабельным. Поэтому разработка безэталонных методик РРА чрезвычайно актуальна. Под безэталонным методом мы понимаем не абсолютные методы, не требующие градуировки измерительной аппаратуры, а методы не использующие адекватные СОС.

В этой работе описан способ безэталонного РРА на основе метода фундаментальных параметров (МФП). Получены выражения для расчета градуировочных коэффициентов. Для этого измеряется относительная эффективность регистрации детектора, по результатам измерения одного или нескольких стандартных образцов проводится калибровка по одному элементу и рассчитываются относительные сечения возбуждения всех определяемых элементов. Для определения содержаний элементов решается система нелинейных уравнений, учитывающая поглощение и вторичное возбуждение характеристического рентгеновского излучения аналитических линий определяемых элементов.

На примере анализа образцов содержащих от 0 до 70% Fe и Zn показано, что МФП дает более линейную градуировочную характеристику не только по сравнению с методом стандарта-фона, но и по сравнению с анализом в тонких слоях.

Использование безэталонного РРА на основе МФП значительно упрощает проведение измерений проб различного состава. Достаточно измерить один СОС, содержащий один элемент, и можно рассчитать содержания всех элементов обнаруженных в пробе, даже если проба и СОС сильно отличаются по составу.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ ППД

Метелев А.Ю.

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток

При проведении безэталоного РРА необходимо знать эффективность регистрации ППД.

В работе проведено сравнение нескольких различных способов определения зависимости эффективности регистрации полупроводникового детектора от энергии квантов характеристического рентгеновского излучения. Измерения проводились с использованием насыщенных и тонких образцов, образцовых спектрометрических гамма-источников (ОСГИ), а также по отношениям интенсивностей K_{α} и K_{β} линий К-серии бинарных образцов в тонких слоях.

Показана возможность определения относительной эффективности регистрации детектора по результатам измерения одного-двух ОСГИ (Am-241 , Co-57), что значительно экономит время и упрощает калибровку. Для этого проводится предварительное определение относительной интенсивности линий, присутствующих в спектре Am-241 , но отсутствующих в паспорте на этот образцовый источник.

Это позволяет быстро прокалибровать ППД с одним ОСГИ. Если проводятся измерения линий с энергией больше 60 кэВ, дополнительно измеряется Co-57 .

По результатам измерений проводится аналитическое описание полученной зависимости кривой вида:

$$A \cdot (1 - \exp(-f(E))) \cdot \exp(-g(E))$$

где $f(E)$ и $g(E)$ функции, учитывающие поглощение регистрируемого излучения в чувствительной зоне детектора и на пути к этой зоне.

Предложенная методика использовалась для определения эффективности регистрации Si(Li) и ОЧГ детекторов при проведении безэталоного РРА.

**СПРАВОЧНАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК
ВОЗБУЖДЕНИЯ В РРА**

Метелев А.Ю.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

При рентгенорадиометрическом анализе (РРА) некоторых образцов обнаруживаются неожиданные элементы, для которых отсутствуют стандартные образцы состава. Оценить содержание этих элементов можно с использованием способа безэталонного РРА, требующего знания различных констант.

В этой работе на базе опубликованных и рассчитанных справочных данных составлены таблицы атомных констант возбуждения характеристического рентгеновского излучения для К и L-линий элементов от Са до U радионуклидными источниками Fe-55, Cd-109, Am-241 и Co-57. Таблицы содержат выходы флуоресценции (вероятности радиационных переходов) К и L уровней (w), вероятности излучения линий К и L серий (p), доли поглощения (относительные скачки поглощения) на К и L уровнях (g), коэффициенты фотоэлектрического поглощения первичного излучения источников возбуждения в чистых элементах (t), вероятности переходов Костера-Кронига (f), а также константы возбуждения (Q), зависящие от перечисленных величин. Получены выражения для определения относительных констант возбуждения расчетным и экспериментальным путем.

Даны графики зависимостей этих величин от порядкового номера элемента и их аналитическое описание, что повышает точность представленных значений, позволяет определять константы, отсутствующие в литературе, а также упрощает их использование в программном обеспечении.

Ниже приводится фрагмент таблицы для К-линий возбуждаемых радионуклидом Cd-109.

Z	Эл-т	E,кэВ	w	p	g	t	Q
20	Ca	3.691	0.136	0.903	0.898	9.22	1.016
21	Sc	4.088	0.175	0.900	0.894	11.20	1.577
22	Ti	4.508	0.214	0.897	0.891	11.30	1.933

**ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ (ПО) АНАЛИТИЧЕСКОГО
КОМПЛЕКСА SRM/IBM ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО
АНАЛИЗА (РФА) МАТЕРИАЛОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО
СОСТАВА**

*Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Смагунов А.В.,
Догутык А.Н., Черкасова Н.А., Розова О.Ф.*

Иркутский госуниверситет, г.Иркутск

Опыт, накопленный при внедрении РФА для контроля технологических процессов на предприятиях цветной и черной металлургии, позволил создать ПО аналитического комплекса SRM/IBM для РФА материалов, обладающих широким диапазоном химических и физических свойств. Отличительными характеристиками ПО являются следующие:

- Расчет содержания элементов (С) в пробах может выполняться с помощью двух алгоритмов с постоянными и переменными теоретическими коэффициентами влияния.
- Предусмотрена также возможность использования способа стандарта фона, классического и комбинированного вариантов способа внутреннего стандарта, уравнений множественной регрессии. Оптимальная форма регрессионных уравнений выбирается автоматически. Эффективность аппроксимации градуировочной функции данным уравнением иллюстрируется графически.
- Измеренная интенсивность аналитической линии определяемого элемента корректируется на фон и наложение линий спектров других элементов образца тремя различными способами, учитывающими постоянную составляющую фона или его зависимость от состава проб.
- При нахождении любых эмпирических числовых параметров с помощью МНК для отдельных интервалов (С) может быть использован разный статистический вес. Предусмотрено разделение градуировочной функции на несколько участков.
- ПО дополнено модулями, предназначенными для оценки метрологических характеристик методов анализа, аттестации аппаратуры и расчета погрешностей пробоотбора по схеме дисперсионного анализа.
- Информация о проанализированных образцах может быть представлена в виде базы данных.
- Интерфейс "человек-компьютер" снабжен динамически меняющейся строкой помощи.

ПО внедрено в лабораториях ЧМК (г.Челябинск), АО "Карельский окатыш" (г.Костанукша), завода тяжелого машиностроения (г.Иркутск).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО НЕРАЗРУШАЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК, СЛОЕВ, ПОКРЫТИЯ.

Павлинский Г.В. и Портной А.Ю.

НИИ прикладной физики при Иркутском госуниверситете.

Установка использует зависимость интенсивности рентгеновского флуоресцентного излучения от состава и толщины флуоресцирующего объекта.

Установка позволяет определять толщину и состав одновременно в наборе точек исследуемого объекта с локальностью порядка 0,2 - 0,3 мм. Никаких нарушений целостности образца при выполнении анализа не происходит. Разработанное программно-методическое обеспечение обрабатывает информацию, поступающую от установки на ЭВМ, и преобразует ее в данные о толщине и составе образца. Картина распределения состава и толщин по поверхности может быть выведена на экран ЭВМ. При желании можно получить сведения об усредненных по площади, толщине и составе тонкослойного образца. Диапазон анализируемых толщин - от 0,05 мкм до 10 мкм. Погрешность определения состава покрытий составляет 5 - 7% отн., а толщины (точнее поверхностной плотности) 6 - 8% отн. Экспрессность определения состава и толщины в 50 точках образца - в пределах 7 - 10 минут.

Программно-методическое обеспечение предусматривает возможность использования при выполнении анализа как рентгеновской флуоресценции покрытия, так и подложки. Кроме того, учитывается изменение рентгеновского фона, обусловленное изменением интенсивности рассеянного рентгеновского излучения с увеличением толщины покрытия.

После адаптации к конкретной аналитической задаче установка может быть использована в различных отраслях производства, в том числе для контроля гальванических и антикоррозийных покрытий, магнитных и ферритных пленок, изделий электронной промышленности, лакокрасочных покрытий, золотых и серебряных покрытий и т.д..

Принципиальная схема установки защищена патентом. Некоторые результаты проведенных исследований опубликованы в журнале "Дефектоскопия" и обсуждены в 1994 году на Всероссийской конференции "Неразрушающий контроль и диагностика".

Программа для количественного рентгеноспектрального микроанализа на электроннозондовом микроанализаторе JCXA-733

Л.А.Павлова

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г.Иркутск

Эффективность работы любого автоматизированного аналитического комплекса существенно зависит от используемого программного обеспечения. Базовое программное обеспечение микроаналитического рентгеноспектрального комплекса микроанализатор JCXA-733 - ЭВМ PDP/11-04 содержит программы количественного анализа, не отвечающие требованиям экспрессной работы на комплексе. Постоянная модернизация используемых программ /1,2/ позволяет существенно увеличить производительность работ, выполняемых на приборе.

В настоящей работе описана программа МА-1, реализующая определение химического состава вещества при рентгеноспектральном микроанализе на электроннозондовом микроанализаторе JCXA-733 в диалоговом режиме на языке JASCAL в операционной системе RT-11SJ V03B-00. Пересчет экспериментальных интенсивностей в концентрации проводится ZAF-методом. В основу программы МА-1 положена программа, описанная в работе /2/.

Отличия программы МА-1 от имеющихся заключаются в следующем: 1. Программа написана в виде отдельных блоков с независимым обращением к каждому; 2. Предусмотрена возможность расчёта интенсивностей фона по формуле Бекера и Генкампа /3/, а также, если необходимо, измерения их справа и слева от линии; 3. Использована возможность предварительной настройки спектрометров на положение пика интенсивности и внесения показаний спектрометров в память ЭВМ при последующей, в силу необходимости, корректировке их значений. Блочная структура программы позволяет аналитику по желанию после каждого определения концентраций вносить изменения в дальнейший режим работы: корректировать положение пика на спектрометрах, снимать заново интенсивности на фоновых образцах или образцах сравнения, менять образец сравнения, изменять число определяемых элементов или условия, при которых они определяются.

Использование программы МА-1 позволяет сократить время измерения образца на 40%, а общее время анализа - на 25%.

1. Соломонова Л.А., Бобров Ю.Д., Афонин В.П. Совершенствование программного обеспечения электронного микрозонда Суперпроб-733.- Восьмая Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению: Расшир. тез. докл. - Черноголовка, 1982, С. 158-159.

2. Бобров Ю.Д., Пискунова Л.Ф. Особенности работы рентгеноспектрального микроанализатора JCXA-733 в автоматическом режиме // IV Сибирский зональный семинар "Рентгеновские методы анализа в научных исследованиях и контроле производственных процессов": Тез. докл. - Красноярск, 1983. - С.9-10.

3. Bocker J., Hehenkamph Th. Bremsstrahlungsuntergrund massiver Proben bei der Elektronenstrahlmikroanalyse. - Microchimica Acta, Suppl. 7, 1977, P. 209-230.

Особенности определения состава пироксидов при рентгеноспектральном электроннозондовом микроанализе

Л.А.Павлова

Якутский институт геологических наук СО РАН, г. Якутск

Малые размеры исследуемых минералов, необычность развития вторичных пироксидов по периферии и трещинам первичных делают невозможным выделение достаточного количества минерала для химического анализа и определяют тем самым выбор микроанализа как метода исследования.

Многокомпонентность состава, неустойчивость минералов под воздействием электронного пучка, наложение линий определяемых элементов, наличие летучих компонентов, присутствие элементов с низкими концентрациями создают трудности при определении состава пироксидов методом рентгеноспектрального микроанализа.

В нашем случае изучение состава первичных и вторичных пироксидов, а также их ассоциаций, проводилось на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Camebax-micro. Содержание элементов определялось с использованием следующих образцов сравнения и аналитических линий: пентоксид тантала ($TaM\alpha$), волластонит ($CaK\alpha$), гематит ($FeK\alpha$), галенит ($PbM\alpha$), химически чистый ниобий ($NbL\alpha$), биотит ($FK\alpha$), альбит ($NaK\alpha$), барит ($BaL\alpha$), $SrSO_4(SrL\alpha)$, искусственные сплавы $CeF_3(CeL\alpha)$, $LaF_3(LaL\alpha)$, $TiMnO_3(TiK\alpha, MnK\alpha)$. Для регистрации рентгеновского излучения использованы кристаллы-анализаторы LiF, PET и TAP. Пересчеты относительных интенсивностей в концентрации проводились ZAF-методом [1].

Наложение рентгеновских линий бария и титана на аналитические линии церия и бария, соответственно, учитывается упрощенным способом оценки ложного сигнала по градуировочной кривой. Допустимость и правильность такого способа проверены на контрольных образцах, содержащих известные количества элементов, линии которых налагаются. Погрешности определения содержания церия - 1.2%, а бария - 0.9% относительных.

Для определения содержания фтора проведено изучение зависимости положения максимума линии фтора от химической связи. Оценка правильности определения содержания фтора, проведенная сопоставлением результатов, полученных на микроанализаторе, с данными химического анализа, показала совпадение результатов в пределах погрешности методов.

Для выбора оптимальных условий измерения содержаний компонентов с малыми концентрациями проведены оценки зависимости пределов их обнаружения от ускоряющего напряжения, тока поглощенных электронов и времени измерения. Рабочие пределы обнаружения определяемых элементов при массовых анализах пироксидов оценивались по 3σ -критерию Кайзера и составили для MnO - 0.2%; Ce_2O_3 - 0.4%; SrO - 0.3%; Fe_2O_3 - 0.2%; TiO_2 - 0.3%; CaO - 0.1%; F - 0.6%; Ta_2O_5 - 0.4%; Nb_2O_5 - 0.3%; BaO - 0.4%; La_2O_3 - 0.4%; Na_2O - 0.2%; PbO - 0.3%.

1. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Программный комплекс "RMA-89" для количественного анализа на микрозонде "Камебакс-микро" // Микрозонд и прогресс в геологии: I Всесоюзная школа-семинар: Расшир. тез. докл. - Суздаль, 1989. - С. 33-34.

ВАРИАНТ СПОСОБА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОПРАВК ДЛЯ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ.

Т.О.Павлова, А.Л.Финкельштейн

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Несмотря на то, что развитая к настоящему времени теория возбуждения рентгеновской флуоресценции в гетерогенных порошковых средах позволяет рассчитывать зависимость интенсивности от состава анализируемых объектов, она не получила широкого практического применения (в отличие от случая анализа гомогенных объектов) из-за недостаточности и неопределенности информации о фазовом и гранулометрическом составе. В тех случаях, когда такая информация доступна, использование теоретических расчетов позволяет повысить эффективность трудоемких методических процедур.

Интенсивность рентгеновской флуоресценции для многокомпонентного порошкового образца может быть представлена в виде:

$$I_i = \sum C_j \frac{\bar{\rho}}{\rho_j} I_{ij}(d_j), \quad (1)$$

где I_i - интенсивность флуоресценции элемента i ; C_j , ρ_j , d_j - содержание, плотность и средний размер частиц j - того компонента; I_{ij} - вклад в интенсивность j - того компонента. Так как содержание определяемого элемента W_i может быть выражено через содержания компонентов и содержания элементов в них W_{ij} :

$$W_i = \sum C_j W_{ij}, \quad (2)$$

в случае когда определяются все (или почти все) элементы в образце, система уравнений для определения содержаний может быть приведена к виду:

$$W_i = \sum A_{ik} I_k,$$

где коэффициенты A_{ik} определяются как коэффициенты обратной матрицы специального вида, построенной на основе соотношений (1), (2), и могут быть оценены, если известен состав компонентов, в модельном эксперименте с расчетными интенсивностями. Оценки значимости коэффициентов позволяют оптимизировать объем выборки калибровочных образцов.

Предлагаемый подход опробован на примере анализа простых минеральных систем - клинкера, магнезитовой руды.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ЗОЛ УГЛЕЙ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Парадина Л.Ф., Сутурин А.Н.

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

Тепловые электростанции (ТЭС) являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Поэтому не случайно во многих странах остро стоит проблема комплексной утилизации золы ТЭС. Решение этой задачи возможно, в частности, после изучения ее фазового, минерального и химического состава. Привлечение электронно-зондового метода обусловлено природой данного объекта: летучая зола - многофазная система, состоящая из частиц стекловидного, кристаллического и органического вещества размером от 0.1μ до $10^2\mu$ мкм. Исследование выполнено на приборах SX-50 и Camebax-micro. В качестве стандартов использованы стекла, изготовленные авторами. Содержание воды в глинистых минералах рассчитано по катионам.

Анализ зол азейских, черемховских и ирша-бородинских углей, на которых работают ТЭС, расположенные в непосредственной близости от оз. Байкал, позволил выявить следующие их особенности. Стекловидная фаза, представляющая собой эвтектические смеси, как правило, составляет более 50% массы золы, сосредоточена в самых мелких фракциях и представлена несколькими составами. Стеклофаза золы ирша-бородинских углей обогащена кальцием, стронций присутствует в ней в виде элемента-примеси; в стеклофазе золы черемховских углей отмечено повышенное содержание алюминия; а в азейских - кремния. Увеличение содержания СаО в расплаве приводит к синтезу внутри сфероида силиката, алюмината, алюмоферритов и ферритов кальция. Как результат кристаллизации активной части стеклофазы, образуются меллитит, метасиликаты и ортосиликаты. При этом MgO, в основном, участвует в построении сложных фаз. Для кристаллов магнетита, входящих как включения в стеклофазу, характерно наличие значительной примеси ионов кальция, магния, алюминия, которые замещают ионы железа в кристаллической решетке. Таким образом, рентгеноспектральный микроанализ позволяет определить форму вхождения элементов в золу углей и тем самым дает возможность наметить пути их эффективной утилизации.

КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ КАК ФАКТОР КАЧЕСТВА БУТЫЛИРОВАННОЙ БАЙКАЛЬСКОЙ ВОДЫ

Погодына Т.В., Сутурин А.Н.

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

Чистая пресная вода является одним из главных составляющих комплекса природных ресурсов. Экосистемный подход к оценке перспектив обеспечения питьевой водой предполагает ориентацию на воду олиготрофных озер, как на стратегический воспроизводимый запас чистых пресных вод. Озера, как живые экосистемы, в состоянии противостоять воздействию токсичных веществ. Лучшим примером подобного действующего биофильтра является озеро Байкал. В настоящее время начато производство бутылкированной питьевой байкальской воды, требующее постоянного контроля качества. Одним из важных показателей качества является содержание в воде тяжелых металлов.

Разработана методика анализа Cu, Zn, Fe, Cr, Pb, Cd, Co, Ni в пробах байкальской воды методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией в графитовой кювете. На спектрофотометре ААС-30 с атомизатором ЕА-3 фирмы Карл Цейс Йена для каждого элемента была подобрана своя температурно-временная программа. В качестве источника излучения использовали одноэлементные лампы с полым катодом. Съемку излучений проводили на самых чувствительных для каждого элемента аналитических линиях. Пробы концентрировались в 9-15 раз на вакуумном испарителе. Для контроля случайных ошибок выпаривали по 3 параллельных пробы. Воспроизводимость, рассчитанная с помощью однофакторного дисперсионного анализа, составила 3-12%.

По полученным данным уровни содержаний в глубинной байкальской воде тяжелых металлов на 2-5 порядков ниже мировых стандартов качества воды. Байкальская вода отвечает как требованиям к воде высшего качества Швейцарии, так и перспективным требованиям ВОЗ.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ НАХОДОК ИЗ ЗАМЕРЗШИХ ПОГРЕБЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ

Н. В. Полосьмак, Л. П. Кундо
В. В. Малахов, А. А. Власов, И. Л. Краевская, И. А. Овсянникова,
Г. С. Литвак, Л. М. Плясова, Л. П. Соловьева, А. Н. Шмаков

*Институт археологии и этнографии, Институт катализа
Сибирского отделения РАН, Новосибирск*

Методы химического и структурного анализа были использованы для изучения археологических находок в залитых водой и замерзших погребениях на плато Укок на Южном Алтае: головного убора-парика мумии молодой знатной женщины, похороненной в кургане 1 могильника Ак-Алаха 3, фрагмента кожи мумии с татуировкой, золотых украшений и золотой фольги. Возраст находок составляет более 2,5 тыс. лет. Цель исследований - получение данных об элементном и фазовом составе найденных предметов для выяснения древних технологий, источников сырья, а также условий их консервации и реставрации.

Элементный анализ твердых образцов проводили на спектрометрах "Спрут-001" (третичные спектры флуоресценции, полупроводниковый детектор) и VRA-20 (рентгенофлуоресцентный сканирующий спектрометр). "Спрут-001" позволял анализировать образцы малого размера, определять большее число элементов и с большей чувствительностью, но с меньшей селективностью, чем VRA-20. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ проводили на спектрометре MAP-3. Пробы золотой фольги переводили в раствор и анализировали методом АЭС ИСП на приборе типа "PST". Съемку дифрактограмм проводили на дифрактометре URD-63 с графитовым монохроматором на отраженном пучке, идентификацию фазового состава проводили по картотеке JCPDS. Термический анализ образцов проб головного убора-парика мумии проводили на приборе DERIVATOGRAPH-C.

В докладе обсуждаются методические аспекты проведенных исследований, вопросы достоверности полученных данных и их интерпретации в соответствии с целями исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-06-17534).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ III Б ПОДГРУППЫ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНОВ

А.А. Пупышев, Н.Л. Васильева

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Практически все работы по изучению образования галогенидов в атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в графитовой печи (ГП) основаны только на экспериментальных данных или полуколичественных оценках. Для объяснения механизмов возникновения мешающего влияния галогенов (Hal), поиска приемов их эффективного устранения, а также разработки рекомендаций по определению галогенов по молекулярной абсорбции моногалогенидов нами был использован метод термодинамического моделирования (ТДМ) термохимических процессов в ГП. Расчеты были проведены с помощью многоцелевого программного комплекса "АСТРА". Для ТДМ был применен предложенный нами ранее метод разбисния неравновесной ТД системы ГП на квазиравновесные подсистемы: на зону контакта пробы с графитовой стенкой печи, с газовой фазой и аналитическую зону. Расчеты проводили для Al, Ga, In в присутствии F, Cl, Br с различным соотношением Me/Hal.

Из результатов проведенных расчетов следует, что влияние галогенов, например F, сводится к образованию монофторидов в случае Ga и In, либо трифторида (Al) в зоне контакта пробы с углеродом стенки ГП. Температура появления фторидов ниже температуры появления атомов аналита. Изучена степень влияния щелочных фторидов на аналитический сигнал индия и возможность снижения влияния фторидов путем модификации нитратом стронция. Полученные теоретические результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными различных авторов. Даны рекомендации по проведению расчетов, по снижению влияния галогенов в ГП и по оптимальным условиям определения галогенов в виде галогенидов металлов.

РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ В НАСЫЩЕННОМ СЛОЕ ОБРАЗЦА

Ракита К.А.

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток

Рентгенорадиометрический анализ кобальта, одного из важнейших промышленно-ценных элементов ЖМК, в насыщенном слое образца, как правило, ранее не проводился ввиду сильного поглощения характеристических линий K_{α} Co и K_{β} Fe марганцем, содержание которого в ЖМК почти на 2 порядка выше.

Для учета этого эффекта по результатам измерений бинарных Mn-Co, Mn-Fe образцов были построены экспериментальные зависимости относительных интенсивностей A_i линий K_{α} Co и K_{β} Fe от содержания марганца C_{Mn} . Эти зависимости близки по своим значениям, что определяется близостью соответствующих массовых коэффициентов поглощения. Поэтому при расчетах использовали только зависимость $A_{Co} = f(C_{Mn})$. Интенсивность аналитической линии кобальта определяли по формуле:

$$I_{Co}^0 = (I_{Co} - a \cdot I_{Fe}) / A_{Co} - b \cdot I_{Fe}$$

где: I_{Co} , I_{Fe} - интенсивности линий кобальта и железа, определяемые в спектре образца;

a и b - коэффициенты наложения на аналитический пик кобальта в спектре пробы пиков K_{α} Fe и K_{β} Fe, соответственно;

A_{Co} - коэффициент, определяемый из зависимости $A_{Co} = f(C_{Mn})$.

Предел обнаружения кобальта (регрессионный метод, 95-% - доверительная вероятность) составил 0.11%. Воспроизводимость анализа в диапазоне содержаний $C_{Co} = 0.2 \pm 0.5\%$ характеризуется относительным стандартным отклонением $Sr = 5.5 \pm 7.7\%$. Правильность определяется следующими значениями: стандарт СДО-6 - аттестованное содержание кобальта 0.47 ± 0.01 , найденное 0.44 ± 0.01 ; стандарт СДО-7 - 0.27 ± 0.02 и 0.28 ± 0.01 , соответственно.

Приведенные результаты показывают, что разработанная методика позволяет учитывать эффект селективного поглощения излучения в реальном диапазоне содержания кобальта в ЖМК.

Автор выражает благодарность Иваненко В.В., Мамасенко М.В., Метелёву А.Ю. за помощь в работе.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ ПРОБ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Смирнова Е.В., Васильева И.Е.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Среди различных факторов, влияющих на правильность атомно-эмиссионного анализа, существенное значение имеют спектральные помехи, связанные с наложениями на аналитическую линию профилей и крыльев посторонних линий, молекулярных полос и фона, возникающего при введении в плазму таких элементов как кальций, титан, железо, ниобий и др. Спектральные помехи могут приводить к искажению величины аналитического сигнала и к возрастанию пределов обнаружения в сложных по составу матрицах.

Для учета наложений линий в методических работах при представлении аналитической линии обычно указывается длина волны налагающейся линии и концентрация S_N элемента в пробе, с которой она начинает мешать. Величины S_N оцениваются очень приблизительно и зависят от условий регистрации спектра. Кроме того, не ясно с какой нижней концентрации аналита спектральные помехи начинают значимо проявляться. Более объективный критерий был предложен в серии работ Боуманса в журналах *Spectrochimica Acta* за 1985-1991 гг.

Количественная оценка степени наложений производится с помощью безразмерных Q -значений, равных: $Q_N = S_N(\lambda_A)/S_A$, где $S_N(\lambda_A)$ - парциальная чувствительность налагающейся линии при длине волны пика аналитической, S_A - пиковая чувствительность аналитической линии. Чувствительность определяется как отношение интенсивности линии к содержанию элемента в пробе.

Спектральные помехи изучались для линий редкоземельных элементов при анализе сложных по химическому составу минеральных веществ при возбуждении спектра в аргоновой плазме дугового двухструйного плазматрона. Спектральное сканирование осуществлялось с помощью автоматизированного микрофотометра ИФО-462 с последующей компьютерной обработкой сканов. Представлена таблица Q -значений, которые могут быть использованы для выбора предпочтительных аналитических линий и для оценок реальных пределов обнаружения.

Использование рентгеновского микроанализатора 'Superprobe-733' для количественного анализа редких Cr-V-минералов Прибайкалья

Д.Ф. Суворова, А.А. Конева.
Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск

В последние годы в метаморфических породах Прибайкалья с помощью электронно-зондового микроанализа был выявлен целый ряд редких минералов хрома и ванадия. В основном это акцессорные минералы: оксиды, образующие тонкие пластинчатые включения в сростках с рутилом, зональные шпинели, турмалины, слюды и сульфиды.

Разработана методика поиска и количественного анализа новых Cr-V-фаз на микроанализаторе "Superprobe-733" фирмы Jeol с использованием программы "Zebra". Для ускорения процесса поиска редких и новых фаз для каждой группы минералов были созданы упрощённые файлы, содержащие только основные компоненты. При выполнении количественных определений использовались файлы, включающие все элементы, присутствующие в анализируемом минерале. Учёт наложения K_{β} -линий Ti и V на L_{α} -линии V и Cr, соответственно (кристалл-анализатор LiF), осуществлялся с использованием экспериментальных коэффициентов, определённых на образцах известного состава. Корректность учёта наложения линий проверена путём сравнения с результатами, полученными при использовании K_{β} -линий хрома и ванадия в качестве аналитических.

Диапазон изменения концентраций компонентов, входящих в состав анализируемых минералов, достаточно широк. Содержание TiO_2 , Cr_2O_3 и V_2O_3 в простых оксидах изменяется практически от 0 до 100%. В шпинелях концентрации варьируют: Al_2O_3 - от 0.1 до 70%, MnO - от 0.1 до 40%, MgO - от 0.1 до 30%. Поэтому воспроизводимость определений этих элементов рассчитывалась по интервалам содержаний. Установлено, что относительные стандартные отклонения, характерные для воспроизводимости определений, не превышают допустимых во всех интервалах содержаний. Ввиду малых размеров анализируемых минералов (2-20 мкм) правильность методики оценивалась путём сопоставления с результатами, полученными на микроанализаторах SX-50 и MS-46 фирмы Cameca. Систематических расхождений в результатах анализа не выявлено.

Разработанная методика позволила провести комплекс минералогических исследований метаморфических пород Прибайкалья. Детально изучен широкий круг минералов TiO_2 - Cr_2O_3 - V_2O_3 , образующих непрерывный изоморфный ряд от эскалоита (Cr_2O_3) до карелианита (V_2O_3). Был найден редкий оксид титана и ванадия - шриерит, открыт новый минерал этой группы - ольхонскит ($Cr, V)_2Ti_3O_9$. При изучении обогащённых ванадием кальцифиров в ассоциации с хромистой магниевой шпинелью найдены магнезиохромиты, наиболее близкие по стехиометрии к $MgCr_2O_4$ из всех известных в природе. Установлено, что шпинели из кварцитосланцев образуют изоморфную серию от феррохромита до манганохромита. Найдена новая высокохромистая слюда. Минерал назван хромфеллит и находится в стадии утверждения. Нам представляется, что при более детальном изучении обогащённых хромом и ванадием пород Прибайкалья будут ещё выявлены новые минералы.

**АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРИМЕСЕЙ ВО ФТОРУГЛЕРОДЕ**

Т.А. Чанышева, Л.Н. Комиссарова
Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Фторуглеродные материалы [общая формула $(CF_2)_n$] используются в качестве катодной массы в литиевых источниках тока. При этом предельно допустимая сумма массовых долей примесей во фторуглероде должна быть не более $1 \cdot 10^{-2} \%$. Настоящая работа посвящена разработке методики прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа фторуглерода с использованием образцов сравнения (ОС) на основе графитового порошка, содержащего усиливающую добавку - хлористый натрий. Эти ОС используются нами в химико-спектральных методиках анализа высокочистых веществ, спектральная часть которых унифицирована [1].

Предлагаемая методика основана на механическом смешивании навесок фторуглерода и буфера ($C+4\%NaCl$) и спектральном анализе полученной смеси. Изучение влияния фторуглерода на интенсивности аналитических линий элементов-примесей показало, что при содержании фторуглерода $<2\%$ по отношению к массе буфера это влияние полностью отсутствует. Чтобы оценить возможную систематическую погрешность при предлагаемом способе пробоподготовки, обусловленную различным местонахождением примесей в пробах и в образцах сравнения (фторуглерод - графитовый порошок), проанализированные по предлагаемой методике пробы фторуглерода были восстановлены в токе водорода до элементарного водорода. Сравнение результатов анализа фторуглерода до и после восстановления показало отсутствие значимой систематической погрешности.

Методика позволяет определять Pb, Cr, Zn, Ni, Si, Ti, Al, Sn, Mn, Te, Cu, Cd, Mg, Ca и Bi на уровне $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-5} \%$ мас. во фторуглеродах, получаемых по разным технологическим схемам. Относительная средняя квадратичная погрешность анализа составляет 0.2 - 0.3.

1. И.Г.Юделевич, Л.М.Буянова, И.Р.Шелпакова. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Новосибирск: Наука, 1980.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ
ГАЛЛИИ
ПРИ ЧАСТИЧНОМ РАСТВОРЕНИИ МАТРИЦЫ В ТОКЕ
ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРА**

Т.А. Чанышева, Л.Н. Комиссарова, В.И. Косяков, И.Р. Шелпакова
Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

В процессе получения чистого металлического галлия из некоторых видов исходного сырья необходимо проводить контроль за содержанием в нем таких примесей, как Hg, Ge и Au. Существующий ГОСТ 13637.0-77 - 13637.9-77 на методы анализа металлического галлия не предусматривает методик определения этих примесей.

Разработана химико-атомно-эмиссионная спектральная (ХАЭС) методика определения Hg, Ge, Au, Cu, Ni, Cr и Sn в галлии с предварительным концентрированием примесей в остатке расплава металлического галлия после его частичного хлорирования в токе газообразного хлора и последующим прямым АЭС анализом этого остатка. Использовали модельные сплавы галлия, содержащие отдельные примесные элементы, а также образцы галлия, полученные в результате технологической переработки исходного сырья. Хлор получали путем электролиза 12М соляной кислоты и осушали H_2SO_4 . Процесс хлорирования проводили в реакторе проточного типа, температура внутри реактора ≤ 40 °С. Образующийся хлорид галлия отгонялся и конденсировался в охлаждаемом сборнике.

Показано, что поведение перечисленных примесей практически не зависит от условий процесса хлорирования, которые регулируются в основном скоростью и соотношением потоков газов - хлора и аргона. Не оказывают влияния на их поведение и такие факторы, как наличие в системе следов влаги, продуктов разложения серной кислоты, образование оксидной пленки на поверхности галлия.

Правильность методики оценивали сопоставлением результатов анализа одной и той же пробы, полученных по разработанной методике и по контрольным (прямой АЭС анализ по ГОСТ 13637.1-77 и ХАЭС анализ ГОСТ 13637.3-77). Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии систематической погрешности анализа.

Предлагаемая методика дает возможность определения Hg на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ % мас., Ge, Au, Ni, Cr, Sn - $4 \cdot 10^{-6}$ % мас. и Cu - $1 \cdot 10^{-7}$ % мас. Имеются предварительные данные, свидетельствующие о возможности определения этим методом таких технологически важных примесей, как Fe и Mn. Обсуждается механизм наблюдаемого поведения примесей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ (БЛАГОРОДНЫХ) МЕТАЛЛОВ
ВО ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ.

Шабанова Л. Н., Образовский Е. Г.

АООТ "Институт Гидроцветмет" (г.Новосибирск)

Разнородность вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы и разнообразие технологических процессов его переработки требует привлечения для контроля химического состава продукции комплекса аналитических методов.

При определении в промпродуктах драгоценных металлов в области концентраций 20 - 10⁻²% масс. широко используются рентгеновские методы. Однако, эффективность их применения в большой степени определяется наличием адекватных стандартных образцов состава, изготовление которых для вторичного сырья проблематично.

Нами предложено при определении драгоценных металлов во вторичном сырье и продуктах его переработки рентгеновскими методами использовать единые стандартные образцы состава и корректировать результаты анализа с помощью разработанного нами способа учета матричного эффекта.

Для определения драгоценных металлов с содержаниями менее 10⁻²% масс. используются, как правило, атомно-спектральные методы. Мы предлагаем методику быстрого растворения образцов вторичного сырья, в частности лома и отходов электронной техники, и инструментального анализа растворов вскрытия атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционным методом с пламенной и электротермической атомизацией.

Для содержаний драгоценных металлов 10⁻⁵ % масс. и ниже нами используется предварительное концентрирование элементов экстракцией органическими реагентами.

Комплекс предлагаемых рентгеновских и атомно-спектральных методик анализа позволяет определять драгоценные металлы во вторичном сырье и продуктах его переработки в интервале содержаний от 20 до 10⁻⁷ % масс.

Разработанные методики были использованы для анализа лома электронного оборудования: электронных плат, микросхем, радио-деталей и разъемов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ
И ОРГАНИЗАЦИЙ Г. НОВОСИБИРСКА

Шабанова Л.Н., Сен Н.И., Зирка А.А.

АООТ "Институт Гидроцветмет", г.Новосибирск

Контроль химического состава сточных вод предприятий и организаций г.Новосибирска включает определение до уровня предельно допустимых концентраций ряда санитарно-токсикологических показателей вредности, а именно, некоторых анионов, нефтепродуктов, синтетических ПАВ, фенолов и других органических токсикантов, катионов тяжелых металлов.

По требованиям природоохранных ведомств анализ вод должен выполняться по методикам специально утвержденного в 1990г. "Перечня...", в соответствии с которым большинство показателей неметаллов определяются классическими химическими и физико-химическими методами, остающимися и в настоящее время ведущими, благодаря простоте, доступности средств и высокой точности определения. Только в марте 1996г. в "Перечень..." включены методики определения некоторых органических токсикантов методом газо-жидкостной хроматографии. Для определения тяжелых цветных металлов утверждены методики химического и атомно-абсорбционного анализа. До сих пор не введен в перечень ставший ведущим в других отраслях атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой.

Нами для контроля химического состава сточных вод предприятий и организаций г.Новосибирска по 50 показателям используются регламентируемые НТД методики.

Для решения некоторых специальных задач нами разработаны и метрологически аттестованы современные методики анализа. Так для определения ультрамалых содержаний цветных металлов разработаны методики АЭ с ИСП определения с предварительным концентрированием элементов экстракцией органическими реагентами, что позволяет снизить пределы обнаружения их до уровня 10^{-6} мг/л. Для определения специфических органических загрязнений, например солей ЧАО, попадающих в сточные воды в результате деятельности металлургических предприятий, разработана методика экстракционно-фотометрического определения с использованием 4-(2 пиридилазо) резорцина в качестве красителя. Предел обнаружения 0,005 мг/л.

**СОРЕЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА
ИЗ ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Шаулина Л.П., Голентовская И.П., Смагунова М.М., Анциферова Л.И.,
Амосова С.В.

*Государственный университет, Институт Земной коры СО РАН, Институт
Органической химии СО РАН, г.Иркутск*

Атомно-абсорбционный метод анализа с предварительным сорбционным концентрированием обладает рядом известных преимуществ. Наряду с использованием доступных сорбентов или наличием достаточно простых схем синтеза важной является задача подготовки концентрата к анализу. Один из способов решения этой задачи - выбор сорбентов, обладающих способностью растворяться в органических растворителях.

Виндидат калия (соль винилпроизводного дитиокарбаминовой кислоты), являющийся высокоэффективным фунгицидом промышленного производства, при обработке соляной кислотой образует нерастворимое циклическое соединение 2-метил 1,3,5 оксаэтиазепин - 4 тион с тиаамидной группой, способной к донорно-акцепторному взаимодействию с рядом металлов.

В 1 - 7M растворах азотной и серной кислот полученное соединение эффективно извлекает серебро. При сорбции из 1M растворов кислот время, необходимое для установления равновесия, составляет 30 мин., но основная масса металла переходит в фазу сорбента в течение 10 мин.

При извлечении из 1M растворов кислот микроколичеств серебра достигается его отделение от больших количеств Fe, Ni, Co, Cu. Исследуемый сорбент характеризуется высокими значениями сорбционной емкости. Коэффициент распределения для азотно- и сернокислых сред составляют 5×10^4 и 3×10^5 , соответственно.

Сорбент и его концентрат растворяются в диметилформамиде (ДМФА). Выяснено влияние объема ДМФА, массы сорбента на величину аналитического сигнала и показана возможность атомно-абсорбционного определения серебра из ДМФА растворов с предварительным сорбционным концентрированием. Проведено сорбционно-атомно-абсорбционное определение серебра в стандартных образцах руд. Установлено, что относительное стандартное отклонение 0,003-0,05. Правильность методики оценена по результатам определения серебра в стандартных образцах руд.

Сверхкритический флюидный экстрактор с тепловым насосом

С.И. Аборнев

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

В настоящее время для решения задач пробоотбора и анализа химических соединений различных классов интенсивно применяются сверхкритические флюиды: вещества при температуре и давлении выше их критических параметров. Результатом исследований в этой области стало развитие и становление методов сверхкритической флюидной хроматографии и сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ). Варьируя всего лишь физические параметры флюида (температуру и давление), можно селективно извлекать соединения определенного класса как из различных природных, так и синтетических матриц. Традиционные методы жидкостной экстракции часто проигрывают перед СФЭ по времени, эффективности и стоимости. В данной работе предлагается вариант сверхкритического экстрактора с тепловым насосом высокого давления. Принцип его работы основан на нагреве в замкнутом объеме используемого экстрагента до достижения требуемого давления. Во время проведения экстракции, например в динамическом режиме, по мере расхода флюида температура синхронно поднимается. Таким образом поддерживаются заданные параметры эксперимента: давление (плотность) и массовый поток флюида через экстракционную колонку. Электронное управление выполнено на микропроцессоре, который контролирует и поддерживает режимы работы теплового насоса и термостата экстрактора. Максимальное рабочее давление насоса 400 атм., объем 250 мл, диапазон регулирования температуры термостата 40+150°C. Экстрактор снабжен системой блокировки аварийного режима работы, включающей в себя как электронные элементы, так и механические.

С его помощью были проведены эксперименты по экстракции в динамическом режиме (в качестве подвижной фазы были использованы закись азота и двуокись углерода) органических соединений из природных и синтетических матриц, продуктов каталитических превращений с цеолитных катализаторов. Можно ожидать, что недорогой сверхкритический экстрактор с тепловым насосом высокого давления найдет применение не только в процессах пробоподготовки, но и как автономный генератор сверхкритических флюидов при проведении каталитических реакций, различных физико-химических исследований в сверхкритических условиях.

ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Аборнев С.И., Власов А.А., Малахов В.В., Сидельников В.Н.
Институт катализа им. Г.К. Борескова. г. Новосибирск

Одним из путей повышения скорости хроматографического разделения веществ является использование системы капилляров, работающих в качестве единой хроматографической колонки [1]. Первое применение поликапиллярные колонки (ПКК) получили в газо-жидкостном варианте хроматографии (ГЖХ) при анализе летучих соединений. Однако ГЖХ может быть неэффективной при разделении высококипящих и термолабильных соединений. Использование ПКК в жидкостном варианте на современном уровне развития техники их приготовления сомнительно, поскольку малая скорость диффузии сорбата в жидкой подвижной фазе требует для получения приемлемой эффективности разделения достаточно длинных капилляров (5-20 м) с внутренним диаметром 30-60 мкм, либо коротких с внутренним диаметром менее 10 мкм. Поликапиллярные колонки с такими параметрами не выпускаются. Перспективным решением задачи экспрессного разделения высококипящих и термостойких соединений может стать их применение в режиме сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ), которая в ряде случаев превосходит возможности как жидкостного, так и газового вариантов.

Известно, что в СФХ часто используют микронасадочные колонки (МНК) по причине их большей по сравнению с капиллярными загрузочной ёмкости. Однако применение МНК ограничено большим перепадом давления на них и значительным удерживанием некоторых анализируемых веществ. Использование коротких капиллярных колонок малого диаметра с целью повышения экспрессности анализа неизбежно требует ввода очень малых количеств исследуемых веществ, что приводит к значительным трудностям как дозирования проб, так и детектирования разделяемых компонентов. Можно ожидать, что применение в СФХ поликапиллярных колонок позволило бы в значительной мере преодолеть перечисленные выше затруднения и ограничения скоростной сверхкритической флюидной хроматографии с традиционными микронасадочными и капиллярными колонками. В настоящей работе приведены первые экспериментальные результаты в этой области.

Исследования проводились с использованием макета сверхкритического хроматографа, разработанного в аналитической лаборатории института [2]. В

качестве элюента был выбран CO_2 , что обусловлено низкими критическими параметрами углекислого газа, его доступностью и инертностью. Последнее позволило использовать пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Степень чистоты CO_2 по примесям, дающим отклик ПИД, была не хуже 99.99%. Система контроля давления флюида выполнена на базе хроматографа Varian-8500 и программатора давления подвижного носителя. Для регистрации величины давления на входе колонки и записи хроматограмм использовали двухканальный самописец.

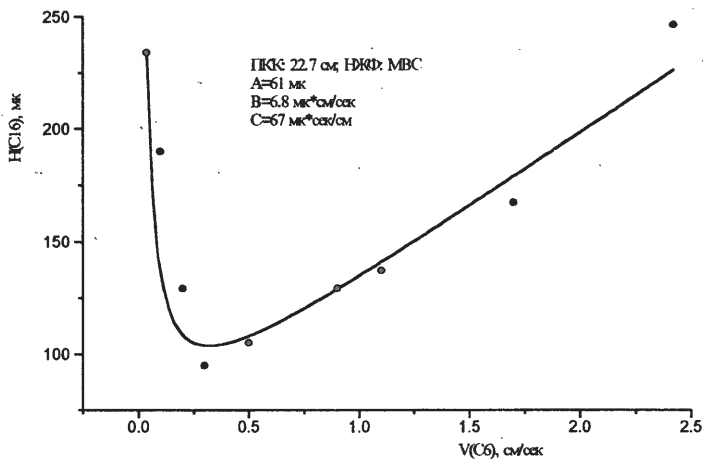
Поликапиллярная колонка длиной порядка 20 см представляла собой в поперечном сечении стеклянный шестигранник с максимальным поперечным размером около 2.3 мм, пронизанный примерно 1100 каналами с диаметром 36 мкм, на внутренние поверхности которых нанесена неподвижная жидкая фаза (НЖФ). Толщина плёнки - порядка 0.15 мкм. Учитывая конструкцию ПКК и жесткие условия проведения СФХ, был разработан специальный способ ее установки в сверхкритический хроматограф [3]. Существо способа заключается в следующем: ПКК помещается в защитный металлический кожух с зазором с его внутренней стенкой. Вход и выход колонки изолированы друг от друга. В рабочем режиме сверхкритический флюид заполняет как внутренний объем ПКК, так и пространство между ПКК и кожухом. Соединение с магистралями хроматографа осуществляется по внешней поверхности защитной рубашки. Таким образом, удается свести к минимуму практически все механические нагрузки, действующие на колонку при установке ее в сверхкритический хроматограф и во время проведения экспериментов.

Ввод пробы в пламенно-ионизационный детектор (его температура поддерживалась в пределах 360°C) осуществляли через кварцевый капилляр с внутренним диаметром 12 мкм, длиной 10 см. Избыток CO_2 сбрасывали через регулируемый вентиль высокого давления в атмосферу. Прямой ввод пробы с объемом порядка 0.125 мкл в аналитическую колонку производили без прерывания потока подвижной фазы.

На приведённом ниже рисунке показана типичная экспериментальная кривая Ван-Деемтера для гексадекана (C_{16}) на ПКК с неполярной силоксановой неподвижной фазой при давлении CO_2 120 атм. и температуре 100°C . За время удерживания несорбируемого компонента принимали время переноса через колонку растворителя - гексана (C_6). Экспериментальные значения ВЭТТ для ПКК хорошо описываются уравнением типа

$$H=A+B/V+C*V \quad (1),$$

где V - линейная скорость флюида. Параметры A , B , и C уравнения (1) рассчитаны методом наименьших квадратов. Второй и третий члены этого уравнения отвечают за размывание зоны в одном капилляре, а величина A за технологический разброс величин поперечных внутренних сечений капилляров в пакете и способ нанесения НЖФ.



$V_{\text{опт}}$ для гексадекана в описанных условиях составляет примерно 0.35 см/сек, что соответствовало расходу по жидкому углекислому газу через ПКК, равному примерно 5±6 мл/час. Максимальная эффективность элюирования гексадекана составила около 2400 т.т. (10570 т.т./м и 3960 т.т./м при десятикратном превышении оптимальной скорости.) с $k' \approx 1.8$. Заметим, что равной эффективностью характеризовалась та же ПКК и в варианте ГЖХ. Из экспериментальных данных зависимости ВЭТТ от скорости флюида можно оценить величину коэффициента диффузии гексадекана в сверхкритическом диоксиде углерода (120 атм., 100°C). Он равен половине параметра B в уравнении (1) - 3.4×10^{-4} см²/сек.

Авторы [4], работая в скоростной капиллярной СФХ с колонками 2 м x 50 мкм и 1.5 м x 25 мкм, использовали делитель (>50:1) пробы (60 нл) на входе колонок, чтобы обеспечить очень узкую зону исследуемых веществ на входе системы. Наблюдаемые ими эффективности элюирования (скорость подвижного носителя бы-

ла равна примерно $10 \times V_{\text{опт}}$ п-С14 для описанных выше колонок составляли 3120 ($k'=2.8$) и 14530 ($k'=1.9$) т.т. на один метр длины соответственно. Как было показано выше, используемые нами поликапиллярные колонки с диаметром одного капилляра 36 мкм при длине порядка 20 см реально позволяют достигать средних между приведенных выше величин эффективности элюирования сорбатов.

В работе приведены примеры успешного скоростного разделения на поликапиллярных колонках высококипящих полиароматических, кремнийорганических, а также азотсодержащих термолабильных соединения.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что применение поликапиллярных колонок в СФХ позволит существенно ускорить процесс разделения по сравнению с микронасадочными колонками в одних и тех же экспериментальных условиях (тип подвижной фазы, ее температура и давление). Вместе с тем, удастся избежать отрицательного влияния перепада давления подвижной фазы в микронасадочном варианте СФХ, когда достаточно большой градиент плотности флюида вдоль колонки приводит к повышенным коэффициентам ёмкости на выходе из колонки и, следовательно, к уширению пиков, значительному удерживанию разделяемых веществ на сорбентах. С другой стороны, при условии одинаковой эффективности элюирования разделяемых соединений применение ПКК позволит увеличить чувствительность анализа по сравнению с капиллярным вариантом хроматографии ввиду значительно большего объема вводимой пробы. Известные в настоящее время методы ввода проб большого объема в капиллярной сверхкритической флюидной хроматографии, использующие в основном технику вентилирования избытка растворителя, вполне могут быть применимы и для СФХ на ПКК. Воспроизводимость экспериментальных результатов хроматографирования на ПКК в СФХ сравнима с наблюдаемой в сверхкритической хроматографии на микронасадочных колонках и несколько лучше, чем на капиллярных, так как условия ввода пробы в поликапиллярную колонку и детектор значительно проще и эффективнее.

Библиография.

1. Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А.//ДАН. 1993. т. 329. № 6. С. 749.
2. Аборнев С.И., Сидельников В.Н.//Науч. приборостр.: Физика аналит. приборов. Лен.: Наука. С. 56.
3. Аборнев С.И. Колонка для сверхкритической флюидной хроматографии. Патент СССР №1794321.
4. Wright B.W., Smith R.D.//HRC&CC. 1986. v.9. P. 73.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Томский политехнический университет, ООО "НПП Техноаналит"

Анисимова Л.С., Слипченко В.Ф., Акенесев Ю.А.,

Филичкина О.Г., Слипченко Г.Б.

Метод катодной инверсионной вольтамперометрии (КИВ) пригоден для определения токсичных серосодержащих органических веществ, присутствующих в сточных водах целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей промышленности и в некоторых природных водных бассейнах.

В качестве фоновых электролитов использовали щелочные растворы буфера Бриттона-Робинсона, NaOH, NH_4NO_3 . Установленные условия позволили разработать методики определения серосодержащих веществ в воде на уровне 10^{-6} - 10^{-9} моль/л ($\text{Sr} < 0,15$) без предварительного выделения определяемых веществ из смеси.

Метод КИВ использован также для количественного определения водорастворимых витаминов тиамина и рибофлавина (АИВ) в водных вытяжках сапропелей и грязевых пробах. Определение таких соединений как мочевая кислота МК (2,6,8-триоксипурип), фенол и его производные, связано не только с огромным интересом к ним сан-эпидемиологических служб, но и работников сельского хозяйства, пищевой промышленности, врачей и ветеринаров. Предел обнаружения МК $1,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л ($\text{Sr} < 0,07$). Летучие с паром фенолы очень токсичны и обладают интенсивным запахом. Поэтому при анализе вод в первую очередь определяли монофенолы из этой группы методом АВА в режиме дробного дифференцирования при постоянном токе с использованием СУ электрода. Установленные условия позволили определять фенол в питьевых водах на уровне 3,7 ПДК без предварительного выделения из пробы. Использование твердофазного высокоэффективного предварительного концентрирования на Стиросорбе 31 МЭГ позволяет определять фенол в питьевой воде на уровне 0,5 ПДК и ниже. Разработанные методики определения органических веществ ИВ методами экспрессны, не требуют применения дефицитных и дорогостоящих реактивов, отличаются высокой селективностью и чувствительностью. Методики прошли метрологическую и техническую экспертизу в органах Госстандарта.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА И ХРОМА В ПЛАТИНЕ

Т.А. Бабкина, Л.И. Потапенко, А.П. Соловьева
АО "Сибцветметниипроект", Красноярск

Сегодняшнее состояние анализа чистых платиновых металлов на содержание примесей требует применения методов, отвечающих высокой чувствительности и точности определения. Цель настоящей работы заключалась в разработке спектрофотометрических методов определения мышьяка и хрома в платине. При этом решали следующие вопросы: выбор способа вскрытия; устранение мешающего влияния платины; выбор спектрофотометрических методов определения мышьяка и хрома.

Методика определения мышьяка в платине основана на измерении интенсивности поглощения растворов, образовавшихся после взаимодействия мышьяковистого водорода с раствором диэтилдитиокарбамата серебра в хлороформе.

Проведение анализа состоит в следующем: навеску металла помещают в тигель из стеклогуглерода, добавляют смесь гидроксида натрия с пероксидом натрия и проводят сплавление. Плава выщелачивают водой, переводят в мерную колбу. Аликвотную часть раствора для определения мышьяка помещают в колбу для отгонки арсина, добавляют необходимые реактивы: 1 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 7-8 см³ соляной кислоты, 1 см³ раствора тиомочевины. Через несколько минут вводят 3 г йодистого калия, 1 см³ раствора двухлористого олова, выдерживают 15-20 минут, добавляют цинк металлический и проводят отгонку арсина в хлороформный раствор диэтилдитиокарбамата серебра.

Установлено, что присутствие любых количества матричного элемента (платины) в растворе исключает возможность образования арсина. Поэтому, основное количество платины устраняли при вскрытии пробы, а остаточное - маскировали тиомочевинной. Метод позволяет определять мышьяк в платине в интервале содержания 0,00015-0,05%.

Для определения хрома другую aliquotную часть раствора нейтрализуют серной кислотой и переводят в мерную колбу, содержащую подкисленный раствор дифенилкарбазида в ацетоне и через 15 минут измеряют интенсивность окрашенного раствора, указанный порядок смешивания растворов обязателен.

Метод позволяет определять хром в платине в интервале содержания 0,0005 - 0,01%.

Разработанные методики характеризуются высокой точностью, доступны каждой аналитической лаборатории и рекомендованы для применения к аттестации стандартных образцов состава платины.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Балданов М.М., Танганов Б.Б., Охинов Б.Д.

Восточно-Сибирский государственный технологический университет

г.Улан-Удэ

Концепция плазмоподобного состояния ионов в растворах сильных и слабых электролитов, развиваемая нами в работах [1-4], позволяет прогнозировать возможности дифференцированного потенциометрического титрования бинарных смесей электролитов.

Известно, что раздельное оттитровывание смеси двух электролитов, иначе говоря, дифференцированное определение компонентов бинарной смеси, возможно при соотношении термодинамических констант диссоциации $(k_1/k_2) > 10^3$ [или $(pK_2 - pK_1) > 3$], что составляет разницу в потенциалах примерно 180-240 мВ.

Ранее было показано [5-6], что равновесие "диссоциация-ассоциация" электролитов протекает в режиме плазмоподобных осцилляций с энергией колебаний, аппроксимированной в виде

$$e\varphi = \hbar\omega = (4\pi e^2 n^2 C N_A / 1000 \cdot \mu_S)^{1/2}, \quad (1)$$

где: e - заряд электрона; φ - потенциал системы зарядов (ионов); \hbar - постоянная Планка; ω - частота плазмоподобных колебаний; C - концентрация электролита; N_A - постоянная Авогадро; μ_S - приведенная масса сольватированных ионов. Уравнение (1), после разделения на "е", дает предпосылки к оценке условий раздельных титрований смесей электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Балданов М.М., Танганов Б.Б. // Регион. конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока-93". Тезисы докл. Томск, 1993. -- С.18; там же - С.19. [2]. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. // Докл. АН СССР. 1989. Т.308, №2. - С.397-401. [3]. Балданов М.М., Иванов С.В., Танганов Б.Б. // ЖОХ. 1994. Т.64, №1. - С.32-34; ЖОХ. 1994. Т.64, №5. - С.719-721. [4]. Танганов Б.Б. // Дисс... на соиск. уч. степ. д-ра хим. наук. М. 1996. - 297с. [5]. Балданов М.М., Иванов С.В., Иванов В.Ф., Танганов Б.Б. // Журн. физ. химии. 1995. Т.69, №3. - С.539-541. [6]. Балданов М.М., Иванов С.В., Танганов Б.Б. // Журн. общей химии. 1994. Т.64, №5. - С.716-718.

**К ПРОБЛЕМЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СМЕСИ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В
ПРИБЛИЖЕНИИ ИОННОЙ ПЛАЗМЫ**

Балданов М.М., Танганов Б.Б., Охинов Б.Д.

Восточно-Сибирский государственный технологический университет
г.Улан-Удэ

Ранее [1,2] нами было предложено модельное уравнение для электропроводности растворов сильных и слабых электролитов

$$\lambda = F \cdot b_3 = (Fe^3/4\epsilon W^2) \cdot \{ (2/\mu_s) \cdot [C_V T - 2(\hbar\omega)^{1/2}] \}^{1/2} \cdot \alpha \cdot \exp(-\hbar\omega/k_B T) \cdot (1+r_s/r_D) \quad (1)$$

где: F-число Фарадея; $b_3 = b(1+r_s/r_D)$ - эффективная подвижность молекул электролита; ϵ -диэлектрическая постоянная растворителя; W-энергия межмолекулярных взаимодействий в чистых растворителях; μ_s -приведенная масса сольватированных ионов; C_V -удельная теплоемкость; T-температура; \hbar -постоянная Планка; ω - частота плазмоподобных колебаний равновесия "диссоциация-ассоциация" электролита; α -степень диссоциации; k_B -постоянная Больцмана; r_s - приведенный радиус сольватированных ионов; r_D - дебаевский радиус экранирования. Частота плазмоподобных осцилляций оценивается по формуле:

$$\omega = (4\pi z^2 e^2 C N_A / 1000 \cdot \mu_s)^{1/2}$$

Здесь C-концентрация электролита; N_A -постоянная Авогадро.

Уравнение (1) позволяет рассчитывать подвижность ионов и величину предельной эквивалентной электропроводности λ_0 .

В основу расчетов, подтверждающих экспериментальные величины электропроводностей при кондуктометрическом титровании бинарных смесей различных электролитов, положено различие в теоретических значениях подвижностей ионов этих смесей и титрантов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т.299, №4. -С.899-904.
[2]. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. // ЖФХ. 1990. Т.64, №1. -С.88-94; ЖФХ. 1991. Т.65, №2. -С.362-369; ЖФХ. 1992. Т.66, №6. -С.1263-1271.

СД-101

**АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ АТМОСФЕРЫ,
ОТЯГОЩАЮЩИХ ЗАБОЛЕВАНИЯ ДЫХАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ЖИТЕЛЕЙ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗОН ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА**

Е.В.Белоусов¹, П.В.Зибарса²

¹ - Сибирский государственный медицинский университет,

634050, Томск, Московский тракт,2, Россия

² - НИИ строительных материалов при ТГАСА,

634003, Томск, пл.Соляная,2, Россия

Атмосферные загрязнения промышленных зон нефте-, газоперерабатывающих предприятий и химических производств в значительной степени отягощают течение заболеваний дыхательной системы. Наиболее тяжело отражается на состоянии больных загрязнение органическими соединениями, способствующими сенсибилизации при хронических, рецидивирующих заболеваниях, и прежде всего при бронхиальной астме. Учитывая постоянное возрастание заболеваемости населения региона патологией дыхательной системы, практически значимым и теоретически актуальным является проведение детального анализа органических загрязнителей воздуха промышленных и жилых зон.

Методом газохроматографического анализа с предварительным концентрированием микропримесей были изучены качественный и количественный состав основных органических загрязнителей воздуха г.г. Томска и Кемерово. Пробы воздуха 3-5 л прокачивали через колонки-концентраторы с модифицированными полимерными сорбентами, сконцентрированные примеси методом термодесорбции (200-250 °С) переводили в ГХ-систему для анализа. Разделение смесей осуществляли на кварцевых капиллярных колонках с иммобилизованными фазами SE-30 и Carbowax-20M. Идентификацию компонентов проводили хромато-массо-спектрометрически. Количественный анализ проводили с использованием калибровочных паро-газовых смесей органических веществ-типичных загрязнителей городского воздуха. На основании проведенного исследования проб воздуха, взятых в различных районах городов, составлена общая экологическая карта органических загрязнений атмосферы, отягощающих течение заболеваний дыхательной системы. Это определяет необходимость жесткого и постоянного контроля за концентрациями вредных веществ в промышленных и жилых зонах с целью принятия экологически-защитных мер и профилактики заболеваний у жителей Западно-Сибирского региона.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ СИБИРСКО- -ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ БАГУЛЬНИКОВ

Н.И. Белоусова, В.А. Хан

Сибирский государственный медицинский университет,

634050, Томск, Московский тракт, 2, Россия

На территории Сибири и Дальнего Востока произрастают четыре вида багульника (б.). Наиболее распространён из них б. болотный, являющийся официальным лекарственным растением. По морфологическим признакам виды багульника часто практически неотличимы, да и лечебное действие даже одного вида, собранного в разных местах, бывает различным. Нами изучено 37 образцов эфирных масел (ЭМ) разных видов багульника, собранных в Сибири и на Дальнем Востоке. Семь ЭМ, разных по составу, были детально исследованы хроматографическими и спектральными методами, в результате чего выделены и идентифицированы несколько десятков индивидуальных компонентов, среди которых несколько новых природных соединений. Остальные ЭМ проанализированы методом ГЖХ (идентификация компонентов по методу добавок).

Полученные результаты позволили выделить четыре основных хемотипа багульника, биосинтез терпенов у которых идёт по выраженным биогенетическим направлениям: с преобладанием терпенов ряда п-ментана и макрокомпонента лимонена (южные районы Томской обл., Курильские о-ва), мирцена и соединений азуленинового ряда (северо-восток Томской обл., Хабаровский край), сабинена и др. бициклических монотерпенов (Забайкалье), терпиненов и их производных - п-цимсна, аскаридола (Восточная Сибирь, Амурская обл.). Наибольшее распространение по указанной территории имеет четвёртый хемотип, который встречается среди всех видов багульника. Это свидетельствует о возможном одинаковом биосинтезе терпенов в растениях рода багульник независимо от их видовой принадлежности. Напротив, в багульнике одного вида из разных мест сбора могут синтезироваться ЭМ разного состава, что зависит, по-видимому, от конкретных эколого-географических и генетических факторов. Таким образом, доказана выраженная химическая изменчивость ЭМ багульников в пределах родового комплекса, что необходимо учитывать при сборе лекарственного сырья.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР

Беляев К.В., Воложанин В.В., Коробко П.Ф., Пустовойтова Н.Г., Хаханина Т.И.,
Шейкин О.Г.

*Томский политехнический университет, г.Томск
Кибернетический центр при ТПУ, г.Томск,*

Многоканальный вольтамперометрический анализатор предназначен для количественного химического анализа различных объектов на содержание микроколичеств разнообразных элементов.

Анализы и исследования, проводимые с помощью анализатора, основаны на регистрации и последующей расшифровке вольтамперограмм, представляющих собой зависимость тока, протекающего через электролитическую ячейку, от потенциала индикаторного электрода.

Для повышения селективности (разрешающей способности) чувствительности, расширения функциональных возможностей в анализаторе реализуются следующие варианты релаксационной вольтамперометрии:

- дифференциальный импульсный;
- нормально-импульсный;
- квадратно-волновой;
- ступенчатой вольтамперометрии.

Анализатор может применяться для аналитических измерений и физико-химических исследований в области экологии и медицины, геологии, металлургии, электронной промышленности, сельском хозяйстве, для научных исследований, стандартизации и сертификации продукции.

Анализатор реализован на базе компьютера типа IBM AT/386-486. Аппаратная часть анализатора выполнена в виде адаптера для стандартного слота расширения шины ISA и представляет собой цифро-аналоговый и аналого-цифровой преобразователь обеспечивающий совместную работу компьютера и электролитических ячеек.

Программное обеспечение анализатора выполняет снятие вольтамперограмм, их первичную обработку и расчет концентраций. Пользователь может в широких пределах изменять различные параметры используемые при вольтамперометрии и обработке полученных результатов.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА(III)
НА УГОЛЬНОМ ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ ПИРАЗОЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ**

И. М. Бессарабова, В. А. Захаров, Б. А. Уткелов

НИИ Новых химических технологий и материалов при
Казахском государственном Национальном университете им. Аль-Фараби
Казахстан, 480012, Алма-Ата, Виноградова 95

Разработка химически модифицированных электродов очень важна, поскольку она позволяет сконструировать селективный электрод для определения элемента. Модификация сводится к приданию поверхности рабочего электрода специфических свойств, обеспечивающих селективное определение элемента без предварительного разделения.

Мы использовали угольный пастовый электрод, модифицированный пиразольным сорбентом для вольтамперометрического определения золота (III). Вольтамперные кривые снимали на полярографе ПУ-1. Накопление золота проводили при разомкнутой цепи из солянокислого раствора. Затем электрод помещали в электрохимическую ячейку и регистрировали вольтамперную кривую на фоне 0,1 н соляной кислоты в диапазоне потенциалов от 0 до +1,2 (Хл.с.э.). На вольтамперных кривых наблюдается пик растворения золота при потенциале +0,75-0,80 В. Величина пика зависит от концентрации золота в растворе, времени предварительного накопления и содержания модификатора в пасте. Величина пика пропорциональна концентрации золота в пределах $5 \cdot 10^{-8}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ Моль/л. Нижний предел обнаружения золота $5,0 \cdot 10^{-8}$ Моль/л при времени накопления 30 мин. Определению не мешают палладий (II), железо (III), медь (II), цинк (II), висмут (III), марганец (II). На основе проведенного исследования показана принципиальная возможность определения золота (III) при помощи угольного пастового электрода, модифицированного пиразольным сорбентом. Условия определения: время накопления - 5-30 мин., фон - 0,1 н соляная кислота, содержание модификатора в пасте 10-15 %, степень дифференцирования +20.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ АМФОЛИТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л.А. Бобкова, Л.Н. Скворцова, М.А. Киселева, Л.Б. Наумова, О.В. Чащина

Томский государственный университет

Определение благородных и редкоземельных элементов в различных природных объектах представляет собой сложную задачу. Из-за близости химических свойств и зачастую низкого содержания определяемых элементов прямые физические и физико-химические методы, как правило, малоэффективны. В практике анализа широко используется предварительное ионообменное выделение и концентрирование данных элементов с последующим инструментальным определением. Перспективно применение для этих целей комплексообразующих волокнистых сорбентов, характеризующихся высокой селективностью и скоростью сорбционных процессов.

В работе изучена избирательность волокнистых амфолитов ПАН-ФОСПАН, ПАН-АН-1, ПАН-АС-1, ПАН-МВП в H^+Cl^- - форме к РЗЭ (Yb, Nd, La, Ce, Pr, Sm, Er) на фоне Ca^{2+} , Mg^{2+} ; к ионам платиновой группы (Pt, Pd) и Au(III).

Сорбцию ионов осуществляли в статических условиях из модельных растворов с концентрацией $n \cdot 10^{-4}$ моль/л. Получены коэффициенты распределения (D) по ионам РЗЭ, Pt^{4+} , Pd^{2+} и Au^{3+} в зависимости от pH и ионной силы раствора (m). Высокие значения D для ионов РЗЭ ($n \cdot 10^4$) получены на амфолите ПАН-ФОСПАН, что свидетельствует о высокой избирательности данного сорбента к РЗЭ и возможности их группового отделения от ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} (D=5-10). Наилучшие условия для выделения РЗЭ: pH 4,5 и m 0,1. К ионам платиновой группы и Au^{3+} наибольшую избирательность проявляют амфолиты, имеющие азотсодержащие группы.

По значениям D рассчитаны коэффициенты разделения исследуемых ионов. Наибольшее значение (4) получено для Nd^{3+} и Yb^{3+} на ПАН-ФОСПАН. Проведено разделение этих ионов на колонке (15x0,5) см методом ступенчатого элюирования. Элюенты: для Nd^{3+} - ацетатный буферный раствор с pH 4,5; для Yb^{3+} - 0,5 M HCl.

На основании исследований разработана методика выделения РЗЭ и благородных металлов при анализе нефелиновых пород.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ ПЛОТНОСТИ

С.Ю. БРАТСКАЯ, А.П. ГОЛИКОВ

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток.

Для обработки кривых титрования в настоящее время чаще всего используют функции Грана, как простые, так и модифицированные. При этом константы диссоциации рассчитываются из наклона функций Грана, а концентрации по точке пересечения данной функции с осью абсцисс. Однако для успешного использования данного метода необходимо, во-первых, знать качественный состав исследуемой системы; во-вторых константы диссоциации компонентов не должны быть слишком близки (т.к. в противном случае линеаризация будет выполнена некорректно). Более того, существует ряд систем (сорбенты, белковые системы) для которых метод функций Грана может приводить к бессмысленным результатам, так как он основывается на понятии дискретных констант диссоциации. В нашей работе для обработки результатов потенциометрического титрования мы отказались от использования модели дискретных констант диссоциации. При этом вводится понятие *функции плотности* - общей концентрации компонентов системы, константы диссоциации которых заключены в диапазоне от pK до $pK + dpK$ (pK - модельное пространство, каждое измерение которого соответствует pK диссоциации по некоторой ступени). Записывая в этих терминах уравнения, описывающие кислотно-основное равновесие в процессе потенциометрического титрования и учитывая, что кривые титрования многоосновных кислот-оснований подобны кривым титрования смеси одноосновных кислот, можно получить интегральное уравнение относительно искомой функции плотности. В результате численного решения данного уравнения для экспериментальной кривой титрования, получается функция плотности исследуемой системы. При этом 1) число максимумов функции плотности соответствует числу титруемых компонентов; 2) абсциссы максимумов совпадают с pK диссоциации компонентов; 3) определенный интеграл от функции плотности в заданных пределах pK дает исходные концентрации компонентов смеси, константы диссоциации которых находятся в этих пределах.

Метод не использует информацию о качественном составе смеси и хорошо разделяет компоненты, константы диссоциации которых различаются менее чем на 0.5 логарифмических единиц.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ИОННОГО СОСТАВА ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ (ЭЦ)

Брянский Б.Я., Шураева Л.И.*, Бек Р.Ю.*

ОмГПУ, Омск

**ИХТТИМС СО РАН, Новосибирск*

Для суждения об ионном составе ЭЦ использован автоматизированный комплекс, включающий датчик для обновления твердых электродов непосредственно в растворе. Аналитическими сигналами служили: а) бестоковый потенциал цинкового электрода (E°), измеренный через 1 с после его обновления; б) токи в максимумах I_m на анодных потенциодинамических кривых (АПК) свежесобновленных электродов из Cd, Sn (при -0,8 В отн. н.в.э.) и Zn (-(-1,2+1,1)В), пропорциональные в цианистых растворах, не содержащих ионов цинка, соответственно концентрациям ионов CN^- , OH^- и их сумме.

Методами минимизации суммы квадратов разностей между значениями E_0 и потенциалами, рассчитанными по нескольким моделям ионного состава, получены оптимальные наборы констант устойчивости комплексов K_i и концентрации всех компонентов моделей. Анализ соотношений между K_i и сопоставление расчетных и определенных методом комбинационного рассеяния концентраций CN^- указывают в пользу модели, учитывающей не только монолигандные, но также и смешанные комплексы типа $[Zn(CN)_i(OH)_{4-i}]^{2-}$ ($i=1+3$). Рассчитанные в рамках этой модели значения $[CN^-]_p$ и $[OH^-]_p$ сопоставлены с токами I_m .

Показано, что в случае сигнала на Cd зависимость $I_m = f([CN^-]_p)$ становится нелинейной, а сами значения I_m превышают предельные диффузионные токи I_d в 1,2÷2,2 раза. Последнее можно объяснить истощением приэлектродного слоя по CN^- -ионам, вызывающим распад лабильных цианидсодержащих комплексов цинка и появление у поверхности Cd дополнительного количества ионов CN^- . Это подтверждают расчеты, основанные на уравнениях диффузионно-миграционного переноса ионов через границу раздела "Cd-ЭЦ".

Сигналы на Sn и Zn не изменяют своего характера в ЭЦ по сравнению с цианистыми растворами, не содержащими ионов цинка. Это обусловлено тем, что значения I_m существенно меньше I_d по OH^- ионам из-за пассивации электродов. Этот вывод особенно справедлив для растворов, содержащих относительно мало ионов цинка.

Таким образом, совокупность четырех электрохимических сигналов дает непротиворечивую информацию об ионном составе ЭЦ.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Т.М.Гишудлина, С.Э.Вагина

Политехнический университет, г.Томск

Проведен анализ 60 проб почв некоторых сельскохозяйственных районов на содержание цинка, кадмия, свинца и меди. Сопоставлены результаты определения валового содержания ТМ (пробоподготовка - "мокрое озоление" в окислительной среде) и подвижных форм ТМ (пробоподготовка - экстракция разбавленным раствором азотной кислоты), показана корректность применения второго способа для данного уровня содержаний ТМ. Так, сравнение средних значений содержания ТМ в почвах для обоих способов пробоподготовки (критерий Фишера, уровень значимости 0,05) подтвердило, что выборочные дисперсии однородны и различие между двумя средними незначимо. Кроме того, "мокрое озоление" (Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства.-М.-1989) предполагает использование концентрированных растворов кислоты - кипячение пробы в среде $\text{HNO}_3(1:1)$ H_2O_2 , кипячение фильтра с твердым остатком в растворе $\text{HNO}_3(1:1)$ и промывание фильтра на второй ступени фильтрования горячим 1 М раствором азотной кислоты, что обуславливает достаточно высокое значение контрольного (холостого) опыта и отрицательно сказывается на точности результатов определения.

Оценена эффективность фильтрования и центрифугирования на стадии отделения твердого остатка пробы. Установлено, что потери анализируемых металлов на фильтре сопоставимы с потерями при декантации центрифугированного раствора, и замена фильтрования центрифугированием не вносит систематической погрешности в результаты определения, к тому же, исключается необходимость учитывать содержание ТМ в фильтре.

Таким образом, отказ от "мокрого озоления" и фильтрования обеспечивает улучшение метрологических характеристик методики, позволяет уменьшить значение контрольного опыта, сократить расход реактивов, понизить уровень вредности работы аналитика.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ВНЕДРЕНИЮ ИСЭ В ПРАКТИКУ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Н.Н.Головнев, И.И.Головнева

Красноярский государственный университет

Как метод анализа потенциометрия обладает достоинствами весьма простого приборного оформления, применимого к разнообразным конкретным условиям. Расширение ассортимента ионоселективных электродов (ИСЭ) в последние годы способствует их внедрению в практику химического анализа. В настоящей работе обобщаются результаты исследований, проведенных на кафедре неорганической химии в течение 1985-1996 гг., по внедрению ИСЭ для экспрессного анализа различных объектов (лекарственных препаратов, сточных вод, культуральных жидкостей (к.ж.) пенициллинового и тетрациклинового производств, к.ж. дрожжевого производства и т.д.). Основываясь на количественной информации по влиянию pH на образование фторидных комплексов Si, Al и Fe, разработана экспрессная потенциометрическая методика определения содержания фтора в криолите с помощью фторидселективного электрода методом аналитных добавок. Эффективность методики подтверждена испытаниями в ЦЗЛ КРАЗа. На базе отечественного оборудования создана и внедрена установка для автоматизированного контроля за содержанием фтора в сточных водах КРАЗа.

Разработана и внедрена экспрессная методика определения аммонийного азота в к.ж. пенициллинового (АО "Красфарма") и тетрациклинового (Новосибирский завод медпрепаратов) производств, используя ИСЭ марки ЭМ-НН₄-01. В течение пяти лет рекомендованный способ анализа используется в ЦЗЛ указанных выше предприятий и непосредственно в соответствующих цехах.

Разработаны экспрессные методики определения лактат-ионов в лекарственном препарате "Лактасол" и сорбита - в "Полиамин". Обе методики проходят стадию производственных испытаний в АО "Красфарма". Разработана и внедрена в ЦЗЛ АО "Красфарма" потенциометрическая методика определения сульфат-ионов в к.ж. для получения стрептомицина-сульфата, а также в готовом одноименном препарате.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

А.Е. Гражданников, О.П. Шерemet, В.Н. Кобрина

Институт органической химии СО РАН, г.Новосибирск

Применение фенольных стабилизаторов в производстве полимерных материалов приводит к необходимости аналитического определения пространственно-затрудненных фенолов в различных объектах: промежуточных и готовых продуктах на всех стадиях производства, в сточных водах, твердых отходах, полимерных материалах и даже в пищевых продуктах. Часто высокоэффективная жидкостная хроматография оказывается наиболее удобным методом для количественного анализа антиоксидантов.

В опытно-химическом производстве накоплен опыт по получению целого ряда стабилизаторов, производных алкилфенолов:

- 1) 4-(γ -гидроксипропил)-2,6-ди-трет.бутилфенол (γ -пропанол), 4-(γ -хлорпропил)-2,6-дитрет.бутилфенол, бензол II, стафен.
- 2) Серосодержащие антиоксиданты: 4-(γ -меркаптопропил) 2,6-ди-трет.бутилфенол, стабилизаторы СО-3 и СО-4.
- 3) Сложные смеси: стабилизатор ТАБ (техническая смесь полисульфидов), кубовые остатки производства " γ -пропанола".

Анализ методом жидкостной хроматографии стабилизаторов преследует следующие цели: избежать термического разложения веществ в ходе аналитического эксперимента (при определении состава промежуточных и конечного продукта); получить данные об остаточных количествах токсичных веществ (в основном, 4-(γ -хлорпропил)-2,6-ди-трет.бутилфенола и меркаптоалкилфенолов) в готовом продукте; а также определить содержание фенолов в сточных водах

Разделение компонентов смесей ведется на колонках обращенными фазами типа Nucleosil C₁₈; элюенты: метанол- или ацетонитрил-0.05н фосфорная кислота (9:1) или 8:2, по объему). Детекция в одноволновом режиме ($\lambda=280$ нм). Показана возможность определения фенольных стабилизаторов в воде при концентрациях около 0.1% без предварительного концентрирования.

Предлагаемые методики разработаны для приборов серии "Милихром" и использованы при составлении ТУ на стабилизаторы для текущего контроля технологических процессов, для снятия материальных балансов при разработке исходных данных для проектирования и в токсикологических исследованиях.

**ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА В ВОДАХ, ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ**

М.Г. Демидова, В.Г. Торгов

Институт неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск)

А.Д. Косолапов

Государственное геологическое предприятие КИЗИЛТЕПА-
-ГЕОЛОГИЯ (г. Ташкент)

Актуальность разработки метода определения 10^{-7} - 10^{-4} % селена в водах, почвах и растениях обусловлена легкостью миграции в природе и биологической активностью его соединений. Определение столь низких концентраций возможно лишь при сочетании высокочувствительного инструментального метода с эффективным способом относительного и абсолютного концентрирования селена. С этой целью предложено использовать избирательную экстракцию селена в форме селенорганического соединения гексеном-I из перхлоратно-бромидных растворов при 2-40 кратном концентрировании.

Разработан экстракционно-атомно-абсорбционный (графитовая печь) метод определения общего содержания селена в природных и сточных водах, почвах и растениях после разложения в смеси кислот, в ряде случаев в автоклаве. Предел обнаружения селена равен 0,01 мкг/мл, что при объеме экстракта 2,5 мл навеске образца 5 г или аликвотной части пробы воды 200 мл равно, соответственно, $5 \cdot 10^{-7}$ % или 0,1 мкг/л. S_r определения в диапазоне концентраций селена $1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ % (0,4 - 360 мкг/л в водах) составляет 0,02-0,15. Правильность метода подтверждена анализом двух ГСО природной воды сульфатно-натриевого типа и сопоставлением результатов анализа образцов почвы (супесь, серазем, чернозем, краснозем), ила озера Байкал и золи бурого угля КАТЭК разработанным и независимыми методами - флуориметрическим, рентгено-флуоресцентным (СИ) и нейтронно-активационным. Метод опробован при анализе образцов из Узбекистана, являющегося селеновой биогеохимической провинцией и использован в ходе аттестации экологических объектов. Результаты согласуются с известной в литературе взаимосвязью между природой, составом образца и концентрированием в нем селена.

АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЛИПИДОВ МЕТОДОМ ГЖХ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

СД-112

Дычко К.А., Куряева Т.Т., Рыжова Г.Л.

Томский государственный университет

Жирные кислоты (ЖК) являются одним из основных компонентов разнообразных объектов природного происхождения, поэтому проблема определения состава ЖК имеет первостепенное значение при анализе природных соединений, при проведении медицинских, биологических, биохимических исследований. Существует множество методов определения ЖК : тонкослойная хроматография, ионная хроматография, ион-парная хроматография, ВЭЖХ и др. Однако, основным методом определения ЖК остается газо-жидкостная хроматография (ГЖХ). Но даже на основе хроматографических данных часто оказывается невозможной надежная идентификация сложных анализируемых смесей. В настоящей работе для определения состава ЖК объектов природного происхождения применен метод ГЖХ в сочетании с масс-спектрометрией. Анализ проводили на газовом хроматографе Хром 5 с пламенно-ионизационным детектором и насадочными стеклянными колонками (120 x 0,3 см), неподвижная жидкая фаза SE-30 и SP-1000 , а также кварцевой капиллярной колонке длиной 50 м со стационарной фазой SE-30. Хроматографирование велось в режиме программирования температуры от 100 до 210°C. ЖК идентифицировали в виде их метиловых эфиров по стандартам.

Дополнительно проводился анализ на хроматомасс-спектрометре Финниган SSQ-710 (США) с автоматической обработкой данных. Энергия ионизации 70 эВ. Хроматографирование при программировании температуры от 30 до 210°C на кварцевой капиллярной колонке (30м) со стационарной фазой ДВ-5. Метиловые эфиры определяемых ЖК получали непосредственно из липидов, без предварительного выделения из них ЖК, нагреванием в запаянных ампулах со смесью хлороформ-метанол-серная кислота в соотношении 100:100:1. Этот метод обеспечивает полный гидролиз и метилирование ЖК. Сочетание метода ГЖХ и масс-спектрометрии позволило с высокой точностью проанализировать весь спектр индивидуальных ЖК в исследуемых объектах. Изучаемые липиды содержат ЖК предельного и непредельного рядов с содержанием атомов углерода от 8 до 22, причем, можно отметить высокое процентное содержание среди кислот предельного ряда пальмитиновой и стеариновой кислот, а непредельный ряд в большинстве своем состоит из линолевой и линоленовой кислот.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА БАКТЕРИАЛЬНОГО ЭНДОТОКСИНА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ

Елькин Ю.Н., Воинов В.Г., Красикова И.Н., Горбач В.И., Лукьянов П.А.
Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, Владивосток

Бактериальный эндотоксин (БЭТ) - это липополисахарид (ЛПС), обуславливающий антигенные и токсичные свойства бактерий, состоит из трех компонентов. Один из них, Липид А, включает 3-оксимиристиновую кислоту (ОМК). Ее значительное содержание в липиде А и консервативный состав самого липида обусловили выбор ОМК в качестве химического маркера грамотрицательных бактерий в окружающей среде и в физиологических жидкостях инфицированных пациентов.

Обнаружение и измерение следовых количеств БЭТ осуществляются как ГЖХ-ОИХИМС методом селективного ионного мониторинга (СИМ) или методом ГЖХ ДЭЗ фтормодифицированной ОМК, так и иммунологическим методом Lumulis лизат-тест.

Для измерения количества БЭТ в культуре клеток, а, следовательно, и количества биосинтезированных молекул ЛПС грамотрицательных бактерий на ед. биомассы, где нет с ней ограничений, предложен упрощенный метод прямого СИМ хлороформенного экстракта щелочного гидролиза биомассы с помощью масс-спектрометра резонансного захвата электронов (РЗЭ МС). В основе метода лежит характерное взаимодействие молекул ОМК с медленными электронами и измерение полного тока аналитического аниона (доминирующего в масс-спектре и исключающего вклад анионов иного происхождения).

Высокая точность измерения в этих задачах потребовала внутреннего стандарта (ВС): ОМК-3-Д₁. Однако ВС не исключает неопределенность в степени ее высвобождения из ЛПС бактерий.

Метод использован для оценки степени высвобождения ОМК из возможных положений ее О- и N-связи в хитобиозном коре липида А.

Для этой цели:

1. Создан аппаратно-программный комплекс для селективного измерения тока анионов ОМК во время (4-6 мин) испарения сухой аликвоты гидролизата клеток в ионном источнике РЗЭС.

2. Синтезирован ряд модельных N-и O-гликозиловых эфиров ОМК. Отношение измеренного количества ОМК в их гидролизатах, к рассчитанному из массы образца и строения молекул, предложено как поправочный коэффициент (ПК) высвобождения ОМК из ЛПС различных родов грам отрицательных бактерий в составе биомассы.

Принимая во внимание результаты, полученные для модельных соединений, имитирующих четыре фрагмента структуры липида А бактерий рода *Yersinia*, среднеарифметический ПК на потерю ОМК при гидролизе из биомассы равен 1,27.

Для оценки абсолютного количества ОМК следует знать степень ее деградации в свободном состоянии. Два опыта гидролиза ОМК с ВС и без него дали поправочный коэффициент 0,2, и в конечном счете ПК увеличивается до 1,47.

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ НА ХЛОРОФОРМ, ТЕТРАХЛОРИД УГЛЕРОДА И ТРИХЛОРЭТИЛЕН МЕТОДОМ ГЖХ

А.А.Ефремов, Н.И.Павленко, А.И.Рубайло

Институт химии природного органического сырья СО РАН,
г.Красноярск

Приоритетными токсикантами питьевой воды являются хлороформ, тетрахлорид углерода и трихлорэтилен. Они могут образовываться при хлорировании используемой воды, а также попадать в открытые водоисточники со сточными водами ряда промышленных предприятий.

Существующие методики определения вышеуказанных токсикантов в питьевой воде с использованием фотометрического метода производных реакции Фудживара и хроматографический метод равновесия паровой фазы имеют ряд недостатков, связанных с мешающим влиянием других хлорпроизводных и неполным переходом соединений в паровую фазу.

В данной работе предложен газохроматографический экспресс-метод определения указанных токсикантов в питьевой воде, основанный на их концентрировании потоком азота в пиридин и хроматографическим разделением образующихся хлорпроизводных комплексов пиридина.

Установлено, что эффективное разделение хлороформа, CCl_4 , трихлорэтилена и других хлорпроизводных в виде их комплексов с пиридином достигается на колонках длиной 1,0 м с фазой Separon SA, BD или CNN. Критерий селективности для пар хлороформ - CCl_4 и CCl_4 - трихлорэтилен на таких колонках при 140-170°C составляет 0,3-0,5.

Данная методика позволяет определять хлороформ, CCl_4 и трихлорэтилен с нижним пределом обнаружения ДЭЗ до 0,01 ПДК при степени их извлечения 95-99% в отсутствие мешающего влияния других хлорпроизводных.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Захарова Э.А., Колпаков В.А., Булатов Ю.А., Земаи Л.П.

Томский политехнический университет, ООО "НПП Техноаналит"

На основании обработки массива информации (105 работ) за 10 лет (1985-1995 гг.), посвященной пробоподготовке пищевых продуктов при анализе их методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) выявлены следующие тенденции: 1) традиционные методы - мокрого и сухого озоления по-прежнему широко используются для разложения пищевых продуктов (53% и 9% работ соответственно); 2) при мокром разложении, как правило, используют закрытые сосуды, обеспечивающие повышение температуры и давления; 3) усиливается внимание к воздействию на анализируемые системы физических полей: УФ-облучения (12% работ), микроволнового излучения (12% работ), УЗ-воздействия; 4) отмечено, что для полного разложения органических веществ, мешающих ИВ-анализу, целесообразно сочетать химические и физические методы.

В лаборатории микропримесей ТПУ разработаны различные способы пробоподготовки пищевых продуктов. В частности, для определения ртути в напитках и рыбе методом ИВ используется УФ-облучение растворов в присутствии окислителей (перекиси водорода, ОН-радикалов) или фотокатализаторов в кислой среде. Сконструированы компактные УФ-облучатели, позволяющие обрабатывать одновременно три пробы, помещенные в кварцевые стаканчики и перемешиваемые магнитными мешалками. Облучатель снабжен специально разработанной ртутной лампой, обладающей "жестким" излучением в диапазоне длин волн 254 нм, но малой мощностью - 20 Вт, благодаря чему не требуется дополнительное охлаждение.

Для целей пробоподготовки создана программируемая универсальная печь, позволяющая проводить операции мокрого и сухого озоления 6-9 проб при различных режимах (10 режимов) в кварцевых стаканчиках, в которых затем непосредственно проводят анализ методом ИВ. Разрабатывается установка для пробоподготовки с использованием микроволнового излучения, включающая МВ-печь, закрытые тefлоновые сосуды, систему вентиляции и контроля температуры и давления.

АНАЛИЗАТОР ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ С УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ ПРОБ ТА-1

Иванов Ю.А., Григорьев С.В., Мержа А.Н., Медведев Д.М., Острась М.С

Томский политехнический университет

НПП "ТЕХНОАНАЛИТ"

Принцип действия анализатора ТА-1 основан на получении и расшифровке вольтамперных кривых при протекании электрохимической реакции на твердых электродах и фотохимической реакции в растворе.

Анализатор ТА-1 предназначен для автоматизированного высокопроизводительного массового анализа проб продуктов питания, косметики, воды, высокочистых материалов, руды, минералов, биологических объектов, лекарственных препаратов, почва, ила и других объектов на содержание Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, As, Sb, Sn, Bi, Mn, Co, Ni, Au, Ag и элементов Pt-группы, органических веществ: витаминов (В₁, В₂, С и др.), фенолов и его производных, 3-оксисантрацилиновой кислоты, кардиопротекторов и т.п.

Отличительными преимуществами анализатора являются устранение мешающих растворенных органических веществ и кислорода в пробе с помощью специально сконструированной УФ - лампы мощностью 20 Вт без использования трудоемкого мокрого озонения и дорогого инертного газа, фотохимическая обработка раствора при электрохимической активации индикаторного электрода, одновременный анализ 3-х проб, высокоэффективное вибрационное перемешивание анализируемого раствора, одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu, полная автоматизация анализов проб, простота в эксплуатации и низкая стоимость оборудования и анализов, прилагаемый комплект методик.

Прилагаемый пакет ПО обеспечивает самотестирование, автоматическую разметку вольтамперограмм с вычитанием остаточного фонового тока, идентификацией пиков измерением их высоты до и после стандартной добавки, вычисление концентрации, построение градуировочных графиков и выдачу результатов в виде протокола.

Диапазон измеряемых концентраций	0.0001-100
(мг/л)	
Продолжительность одновременного анализа 3-х проб (мин.)	3-10
Элементы, определяемые одновременно	Zn, Cd, Pb, Cu

АВТОХРОМ—многоканальная система сбора и обработки хроматографической информации

Игнатенко А.Г., Бобрин А.С.

Новосибирский Государственный Университет, Институт катализа СО РАН

В условиях научно—исследовательских, заводских лабораторий и служб ОТК возникает потребность в одновременном обслуживании целой группы хроматографов одним оператором. Как правило, при этом решается задача рутинного анализа. Применительно к этому случаю представляется разумным подключение группы хроматографов к одной ПЭВМ. Нами предпринята попытка решения этой задачи. С этой целью спроектирована система АВТОХРОМ, которая может обслуживать до восьми хроматографов одновременно. Каждый хроматограф снабжен аналого—цифровым преобразователем сигнала детектора, преобразованная величина которого в цифровом виде передается непосредственно в ПЭВМ. ПЭВМ осуществляет накопление хроматограмм в целом. Процесс накопления может контролироваться оператором на экране монитора. По окончании накопления хроматограммы запускается алгоритм обработки. Исходная хроматограмма раскладывается на сумму модельных пиков, каждый из которых представлен четырех—параметрической формой. Параметры отвечают за амплитуду пика, время выхода, ширину и асимметричность. Итерационным процессом отыскиваются параметры каждого пика, после чего автоматически составляется "паспорт—меню" хроматограммы.

При разработке электрической схемы системы АВТОХРОМ особое внимание уделялось повышению динамического диапазона устройства. Для этого 18—ти разрядные АЦП были снабжены программируемыми

СД-117

усилителями, коэффициенты усиления которых переключаются по командам ПЭВМ автоматически.

Программное обеспечение системы АВТОХРОМ работает под управлением операционной системы OS/2, имеет дружелюбный интерфейс пользователя и не предполагает специальных знаний у оператора.

НОВЫЙ МЕТОД ОПЕРАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ

И.А. Кировская, Е.Д. Скутин

Омский государственный технический университет, г. Омск

Предлагаемый метод включает в себя систему полупроводниковых сенсоров-датчиков, предназначенных для экспрессного обнаружения микропримесей в различных технологических средах, а также для контроля газовых выбросов и объектов окружающей среды.

Как основные составляющие элементы метода, сенсоры-датчики характеризуются среди многих преимуществ высокой избирательной чувствительностью (не хуже 10^{-6} См/Па), высокой температурой и временной стабильностью и представляют собой миниатюрные, простейшие по конструкции, дешевые устройства, которые можно производить и употреблять в массовом порядке и в необходимых сочетаниях для решения конкретной контрольно-аналитической задачи. Принцип их работы основан на изменении электропроводности полупроводника при адсорбции анализируемых компонентов.

Так, заслуживают внимания созданные на основе эпитаксиального арсенида галлия сенсоры-датчики для измерения влажности различных газов и для индикации газовых компонентов и термостабилизации в микроэлектронных устройствах - параметрических термостатах.

Использование сенсоров-датчиков влажности позволяет, в частности, избежать дополнительных трудностей при изготовлении интегральных схем и соответствующих устройств, связанных с влиянием воды на поверхностные характеристики полупроводниковых пленок и границ раздела.

Введение сенсоров-датчиков в параметрические термостаты обеспечивает стабильное поддержание в нем постоянной теплопроводности среды, соответственно постоянной температуры и, как следствие, постоянной частоты опорного кварцевого генератора электрических импульсов с пониженным энергопотреблением, а также контроль экологической ситуации в процессе работы летательных аппаратов.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

И.А.Кировская, О.А.Старцева, А.В.Юрьева

Омский государственный технический университет, г. Омск

Известно, что чувствительность детекторов по теплопроводности, используемых в колоночной хроматографии, ограничивается на вещества с теплопроводностью, близкой к теплопроводности газа-носителя. Использование других известных детекторов, включающих в качестве основных элементов пленки оксидов, привело к повышению чувствительности хроматографического определения состава некоторых газовых смесей. Однако, они оказались практически нечувствительными к ацетону, и другим органическим веществам даже при высоких рабочих температурах (порядка 490 °С).

Созданные авторами детекторы на основе пленок теллурида кадмия позволяют в соответствующих режимах определять не только содержание ацетона и других органических веществ, но и микропримесей в них уже при комнатной температуре.

Работа таких детекторов основана на изменении электропроводности полупроводниковых пленок CdTe в условиях адсорбции и десорбции газов.

В частности, результаты детектирования с обычным детектором по теплопроводности и детектором чистоты ацетона (полупроводниковой пленкой CdTe) были получены на приборе ЛХМ-72 с однометровой колонкой диаметром 3 мм, заполненной хроматоном N-AW фракции 0,25-0,30 мм с неподвижной жидкой фазой реоплекс марки 400 - 15 %. Колонка предварительно термостати-ровалась. Температура пленки составляла 25 °С.

Результаты сравнительного анализа показали, что предложенный авторами детектор регистрирует, кроме основного пика (ацетона), совпадающего по времени выхода с пиком, регистрируемым обычным элементом по теплопроводности, еще несколько пиков, отвечающих микропримесям.

Был проведен также хроматографический анализ ряда проб загрязненных зон с использованием других полупроводниковых детекторов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ

В.Н.Кобрина, А.Е.Гражданников, В.К.Морозков*

Новосибирский институт органической химии СО РАН

**АО "Новосибирскэнерго"*

В качестве трансформаторных масел используются нефтяные масла высокой очистки, выпускаемые по ГОСТ 10121-76.

Задача определения примесей фурановых соединений в трансформаторных маслах возникла в связи с необходимостью диагностики состояния трансформаторов без отключения от сети. Фурановые соединения могут накапливаться в трансформаторных маслах за счет термогидролитического расщепления целлюлозной изоляции.

Накопление фурфурола свыше 1 мг/л трансформаторного масла является предельным и сигнализирует о необходимости его замены.

Мировой опыт показывает высокую эффективность проведения диагностики электрооборудования по результатам анализа трансформаторного масла.

Для определения фурановых соединений применен метод высокоэффективной жидкостной хроматографии на микроколоночном хроматографе "Милихром 4" со спектрофотометрическим детектором с компьютерным управлением и обработкой данных.

Примеси фурановых соединений экстрагировали из трансформаторного масла водой и водные экстракты анализировали на содержание фурановых соединений на колонке с обращенной фазой "Nukleosil C-18". Элюирование компонентов проводили в изократическом режиме смесью растворителей ацетонитрил - вода (1:4) со скоростью подачи 100 мкл/мин.

Детектирование компонентов осуществляли при опорных длинах волн 230 и 270 нм.

В образцах трансформаторных масел, отобранных из работающих трансформаторов на различных ТЭЦ Новосибирской области обнаружены фурфурол, 2-фуранкарбонвая кислота и фурфуриловый спирт.

Количественное определение компонентов проводили по градуировочным графикам.

Пределы обнаружения примесей 0,1-0,2 мг/л.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ МЕМБРАННОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ВЕЛИЧИН ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИСЭ

В. В. Коковкин

Новосибирский государственный университет

Потенциометрический коэффициент селективности (ПКС) ионоселективных электродов (ИСЭ) является характеристикой, определяющей эффективный вклад, с которым активность (концентрация) мешающих ионов входит в выражение для потенциала ИСЭ, и для однозарядных катионов формально описывается уравнением:

$$E = E^{01} + (RT/F) \ln (a_i + k_{ij} a_j)$$

где используемые обозначения имеют стандартные значения. Это уравнение обосновано для всех типов мембран, используемых в ИСЭ. Величина k_{ij} зависит от характеристик мембранной системы. Таким образом существует принципиальная возможность оценивать характеристики мембранной системы только из потенциометрических данных.

Однако используемые стандартные методы определения ПКС приспособлены под условия применения ИСЭ как датчика концентрации. Отсюда, в частности, процедура стандартного варианта метода смешанных растворов определения ПКС, рекомендованного IUPAC, аналогична процедуре определения предела обнаружения ИСЭ. Существуют также проблемы с зависимостью ПКС от условий определения.

На примере пластифицированных эфирами фталевой кислоты поливинилхлоридных (ПВХ) пленок, используемых в качестве мембран ИСЭ, и перфторированных полимеров Нафион, используемых в процессах электрохимического разделения, исследованы другие варианты метода смешанных растворов: постоянной концентрации основного иона, последовательных пар ряда селективности. Оценены их точностные характеристики.

В результате для ПВХ мембран в ряду катионов алкиламмония R_4N^+ , где $R=Me, \dots, Neq$, и др. получены термодинамические характеристики переноса CH_2 групп из водного раствора в органическую мембрану. Для мембран Нафион в ряду катионов, включающем щелочные и алкиламмониевые катионы, найдено, что для малых по размерам катионов ПКС определяется подвижностными характеристиками этих катионов в мембране, для больших гидрофобных катионов - характеристиками обмена. Результаты обсуждаются.

**ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА
ПИТАТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОПОНИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ**

В. В. Кожовкин, А. Ю. Набиева, Ю. В. Овчинников, Н. В. Бакаева,
И. В. Проскуракова
Новосибирский государственный университет,
Центральный сибирский ботанический сад СО РАН

При выращивании растений методом гидропонной культуры на гравийном субстрате из питательных растворов выносятся основные его компоненты (K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}), при этом изменяется рН раствора и "жесткость" (Ca+Mg).

Для поддержания состава раствора в диапазоне оптимальных концентраций необходим систематический его контроль. Разработку методик определения компонентного состава питательных растворов проводили с использованием методов кондуктометрии (Ca+Mg), потенциометрии с ионселективными электродами (ИСЭ): K^+ , NH_4^+ , NO_3^- ; рН, фотометрии (PO_4^{3-}).

В докладе приводятся динамики изменения концентраций компонентов питательных растворов, как при взаимодействии с субстратом, так и интродуцентами из семейства Ароидные.

Данные обсуждаются с учетом изменения морфогенетических параметров исследуемых видов растений.

Результаты работы имеют значение для разработки экономичных технологий выращивания интерьерных орнаментальных растений в гидропонной культуре.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЕЛЛУРА (IY) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ**

Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н., Тастанова А.М.

*НИИ Новых химических технологий и материалов
при Казахском государственном Национальном университете им.Аль-Фараби
Казахстан, Алма-Ата*

В последнее время для создания вольтамперометрических сенсорных датчиков наблюдается возникновение интереса к использованию неинертных электродов в аналитической практике. Такие электроды, как правило, обладают повышенной, по сравнению с обычно применяемыми в аналитической электрохимии электродами, чувствительностью к определяемым объектам. Однако, широкое использование таких аналитических датчиков сдерживается из-за трудностей выделения полезного сигнала. Одним из решений этой проблемы может служить построение математической модели и обработка сигнала, поступающего с электрохимического датчика, с помощью ЭВМ.

На примере процессов окисления-восстановления соединений теллура (IY) в щелочных растворах на серебряном электроде показывается возможность определения содержания теллура (IY) с помощью математической модели, включающей учет процессов окисления-восстановления серебра в данных растворах. Диапазон измерения концентраций теллура (IY) составляет $0,05 \pm 0,1$ г/л. Математическая модель предполагает образование трудно-растворимого в растворах КОН соединения серебра с теллуrom на поверхности электрода и учитывает образование и растворение различного рода осадков на поверхности электрода.

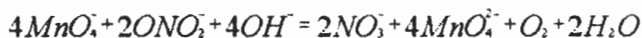
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСОНИТРИТА В НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Д. Кригер, В. А. Ананьев
Кемеровский госуниверситет, Кемерово

При фото- или радиационном воздействии на твердые нитраты образуется перекисный изомер нитрат-иона - пероксонитрит. Его количественное определение основано на потенциометрическом титровании щелочным раствором перманганата после растворения образцов в водном растворе при $pH = 13$, так как при меньших значениях pH это соединение неустойчиво. Целью настоящей работы является проведение метрологических оценок данной методики.

В работе использовали нитраты щелочных металлов марки "х. ч." трижды перекристаллизованные из бидистиллата. Величину потенциала измеряли на pH -метре $mV - 88$. Индикаторный электрод - платиновый (ЭПВ-1); электрод сравнения - хлорсеребряный. Титрование вели перманганатом калия с концентрацией $\approx 10^{-3}$ моль/л. Статистический анализ проводили для выборки из более чем 250 образцов.

Предел обнаружения пероксонитрита по данной методике составляет $\approx 3,0$; $0,4$; $0,4$ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/г для нитратов натрия, калия, рубидия и цезия, соответственно. Как видно, для нитрата натрия эта величина существенно больше, чем для остальных нитратов, что связано, по-видимому, с влиянием ионов натрия на стабильность работы электродной системы в сильно щелочной среде. Для анализа важна степень чистоты используемой щелочи, так как ее загрязнение ведет к завышенным результатам титрования. Скачок титрования начинается в области 294 ± 8 и 265 ± 7 мВ его величина - 31 ± 2 и 54 ± 4 мВ для образцов подвергнутых фото- и радиационному воздействию, соответственно ($P = 0,95$). Такое различие свидетельствует в пользу наличия еще одного продукта образующегося при радиолизе помимо пероксонитрита. На основании положения точки эквивалентности при титровании фотолизованных образцов и стехиометрии химической реакции:



был оценен нормальный окислительный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду. Он равен $0,25 \pm 0,01$ В.

**ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
В КЛИНИЧЕСКОЙ МЕДИЦИНЕ**

Э.Э. Кузнецова, Т.И. Маякова, В.Г. Леонтьева, Д.В. Клыба, В.Н. Петровская

*Научно-исследовательский институт хирургии ВСНЦ СО РАМН, Иркутск
Институт органической химии СО РАН, Иркутск*

В лаборатории экспресс-диагностики и лекарственной терапии НИИХ широко используются хроматографические методы для решения следующих вопросов: идентификация микроорганизмов по продуктам их жизнедеятельности, определение состава и количества конечных и промежуточных продуктов обмена веществ в биосубстратах для выявления метаболических нарушений с целью ранней диагностики заболеваний. Наиболее разработанным является первое направление, позволяющее верифицировать аэробную, анаэробную микрофлору и микобактерии туберкулеза. Традиционная бактериологическая диагностика этих возбудителей длительна, трудоемка, поэтому используют газо-жидкостную хроматографию, основанную на определении специфических метаболитов. В случае неклостридиальных анаэробов - это короткоцепочечные жирные кислоты (C_2-C_6), аэробов - уксусная и пропионовая кислоты и низшие алифатические спирты. Исследование проводили на газовом хроматографе "Хром-5" (Чехословакия) с пламенно-ионизационным детектором на набивных стеклянных колонках. Для диагностики возбудителя туберкулеза, обнаруживаемого по туберкулостеариновой кислоте (ТСК), использовали хромато-масс-спектрометр LKB-2091 (Швеция) в режиме селективного ионного мониторинга по иону с массой 312, соответствующему молекулярному иону метилового эфира ТСК.

Другим направлением является исследование продуктов нарушенного обмена веществ, накапливающихся в крови больных с различными заболеваниями, среди которых наиболее распространен атеросклероз. Информативно среди этих продуктов определение так называемых факторов "риска атеросклероза" - свободного холестерина, эфиров холестерина, мочевой кислоты, холестерина циркулирующих иммунных комплексов, а также метаболитов холестерина - свободных и конъюгированных желчных кислот в сыворотке крови. Метод количественного определения этих соединений был отработан на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром" в обращенно- фазовом режиме (сорбент нуклеосил С18-5). Подобранные нами условия позволяют определять большинство из перечисленных показателей одновременно из одной пробы, введенной в колонку хроматографа.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА И ТАЛЛИЯ НА
УГЛЕРОДНОВОЛОКНИСТОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ЕГО
МОДИФИЦИРОВАННЫХ РТУТЬЮ И ГАЛЛИЕМ ФОРМАХ В
ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

ЛЕВИЦКАЯ С.А., МАТАКОВА Р.Н., КАРПОВА О.В.

*Казахский Государственный Национальный Университет им. Аль-Фараби,
г. Алматы*

В настоящей работе изучено электрохимическое поведение металлов с близкими потенциалами разряда-ионизации (свинца и таллия) на углеродно-волокнистом электроде и его модифицированных ртутью и галлием формам в пирофосфатных электролитах методами инверсионной вольтамперометрии с наложением постоянноточковой и переменноточковой составляющей напряжения. В качестве индикаторного электрода использован углеродно-волокнистый электрод (УВЭ), изготовленный в институте твердого тела СО АН СССР (г.Новосибирск). Модифицирование поверхности УВЭ ртутью и галлием проведено "in situ" на фоне $0,1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в присутствии ионов ртути (II) или ионов галлия (III) при $C_{\text{Hg(II)}}=C_{\text{Ga(III)}}=5\cdot 10^{-4}$ М. Определена рабочая область потенциалов данных электродов в пирофосфатных электролитах в широкой области рН (1-12)

при $j = 1\cdot 10^{-4}$ А/см², что показывает возможность выбора индикаторного электрода для исследования электрохимического поведения металлов в многокомпонентных системах. Изучено влияние концентрации ионов таллия и свинца, потенциала и времени накопления на фоне $0,1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, рН-9 на всех электродах и влияние рН (1-12) на реакции разряда-ионизации таллия и свинца. Показано, что природа материала электрода сказывается в значительном сдвиге потенциалов восстановления окисления таллия и свинца на разных электродах и отражаются на величинах предельных ионов окисления этих металлов. Установлено, что одним из главных факторов, позволяющим получать отдельные анодные полярограммы свинца и таллия в пирофосфатных электролитах является варьирование рН раствора. Найдены оптимальные условия для определения свинца и таллия при использовании УВЭ: ($C_{\text{me}}^{4+} > 1\cdot 10^{-4}$ М) фон $0,1\text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, рН-9, с $E_{\text{нак}} = -1,2$ В (нас. хл. серебр.эл.), $t_{\text{нак}} = 5$ мин, режим снятия переменноточковых полярограмм.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЕКСАНТИОЛА
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Лейтес Е.А., Стась И.Е., Медведева И.А.,

Николаева И.В., Себелева О.Г.

Алтайский государственный университет, Барнаул

Изучено электрохимическое поведение гексантиола (ГТ) на фоне 0,1 - 3,0 М водного раствора NaOH.

В основе аналитического определения лежит реакция электрохимического растворения труднорастворимого соединения гексантиола со ртутью при катодной поляризации ртутно - пленочного электрода.

Произведение растворимости гексантиола со ртутью определено потенциометрически и составляет $9,1 \cdot 10^{-39}$.

Линейность градуировочного графика соблюдается в области $n \cdot 10^{-9}$ - $n \cdot 10^{-5}$ М, при потенциале электролиза - 0,05 В относительно хлорсеребряного электрода. Время электролиза - 1 мин, скорость изменения потенциала - (80-100) мВ/с.

Изучено мешающее влияние Cl^- , Br^- , J^- , SO_4^{2-} и S^{2-} ионов на величину аналитического сигнала ГТ.

Показано, что 50-кратный избыток Cl^- и Br^- , 60-кратный избыток J^- и 100-кратный избыток SO_4^{2-} не мешают определению ГТ. В присутствии сульфид-ионов пик ГТ уменьшается и при соотношении $C_{ГТ}:C_{S^{2-}} = 1:5$ исчезает.

Установлено влияние ионов ртути (II) и (I) на величину аналитического сигнала ГТ. При концентрации $Hg(II)$, $Hg(I)$ $1 \cdot 10^{-4}$ М в растворе величина тока пика возрастает на порядок, что позволяет определять до $1 \cdot 10^{-11}$ М ГТ со стандартным отклонением 0,2.

В присутствии $Hg(II)$ и $Hg(I)$ мешающие влияние галогенид-ионов и сульфат-иона выражено слабее и стократный избыток их не оказывает влияния на аналитический сигнал. Десятикратный избыток S^{2-} - иона уменьшает высоту пика ГТ в присутствии $Hg(II)$ в 3 раза. На определение же ГТ в присутствии $Hg(I)$ ионы S^{2-} не влияют даже при их стократном избытке.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПОД ТОКОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТТРИЯ

В.С. Макаренко

Рубцовский индустриальный институт
г.Рубцовск

Надежные результаты при потенциометрическом титровании можно получить лишь тогда, когда потенциал индикаторного электрода быстро принимает постоянное значение и в точке эквивалентности возникает резкий скачок потенциала.

В целях подбора индикаторного электрода для потенциометрического определения иттрия кунфероном и К-солью бензогидроксамовой кислоты (БГК) были исследованы следующие металлы в качестве индикаторных электродов: Mo, W, Te, Sb, Pb, Al, Cu и Ag. В результате исследований было установлено, что только W, Mo, Te и Sb могут быть использованы в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании.

Для работы нами были выбраны вольфрамовый и теллутовый электроды, так как скачок потенциала по величине больше, чем на других электродах и при повторном титровании хорошо воспроизводится.

Для повышения чувствительности определения мы проводили титрование под током, заключающееся в том, что на электроды накладывается небольшой постоянный ток, порядка нескольких микроампер, который тем не менее оказывается достаточным, чтобы форма кривых титрования стала гораздо более отчетливой даже при очень низких концентрациях определяемых ионов.

Для выбора оптимальных условий потенциометрического титрования под током изучено влияние силы тока на результаты определения иттрия. Определено, что при поляризации индикаторного электрода током 2-4 мка потенциал электрода устанавливается очень быстро и скачок потенциала в точке эквивалентности увеличивается в 1,5 раза по сравнению с классическим потенциометрическим титрованием. Потенциометрическое титрование под током позволяет определять концентрацию ионов иттрия порядка $4,5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л, а классическое потенциометрическое титрование - $1,5 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л.

Таким образом, на основании проведенных нами исследований, установлено, что метод потенциометрического титрования под током с поляризованным электродом обладает рядом преимуществ перед классическим методом титрования.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕЛИОРАНТОВ В ВЫРАЩИВАНИИ РИСА

Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Майер Е.Д.

*Казахский государственный национальный университет им.Аль-Фараби,
г.Алматы, Республика Казахстан*

В эпоху научно-технического прогресса особую активность приобретают исследования, связанные с предупреждением пищевых отравлений небактериальной природы, риск которых возрастает в связи с химизацией всех отраслей сельского хозяйства и растущим химическим загрязнением окружающей среды. Качество пищевых продуктов питания во многом определяется их химическим составом, особенно важно знать микроэлементный состав и их содержание в продукте. Содержание микроэлементов в рисе не превышает 10^{-5} М, поэтому правильность и информативность результатов анализа определяется чувствительностью используемого анализа.

Путем исследования процессов разряда-ионизации цинка, свинца, меди и железа на углеродно-волоконном электроде (УВЭ), модифицированном мелко-капельным ртутным покрытием, в растворе 1 М НСl и 2% KNO_3 в 2% КОН была установлена возможность инверсионно-вольтамперометрического анализа микроэлементов в рисе, выращенном в производственных условиях рисосеющих совхозов Акдалинского массива Алматинской области методом добавок. Установлено, что чувствительность инверсионно-вольтамперометрического определения микроэлементов в рисе на УВЭ значительно выше, чем атомно-абсорбционного метода, широко используемого в настоящее время для анализа микроэлементного состава риса. Так, методом инверсионно-вольтамперометрического контроля с весьма хорошими метрологическими характеристиками ($S_r = 0,01 \pm 0,03$) установлены низкие содержания кадмия и свинца ($\leq 10^{-6}$ М), не улавливаемые методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Возможность более чувствительного инверсионно-вольтамперометрического контроля микроэлементов в рисе позволила установить, что обработка семян риса сульфатом цинка с целью повышения урожайности и морозостойкости культуры приводит к увеличению свинца и кадмия в рисе до количеств, превышающих их ПДК в 13 и 4 раза соответственно, и уменьшению содержаний меди и железа. Эти изменения микроэлементного состава риса пагубно отражаются на здоровье человека, нарушая функции его почек и печени.

“ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СПИРТО-ВОДНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ”

Медведовская И.И., Медведовская Ю.А., Потапова О.А., Квашнина С.Л.,
Солоницына А.

Государственный Университет, ОблСЭС. Ликеро-водочный завод. г.Омск

В связи с утратой государственной монополии на производство спирто-водочных изделий, появлением в продаже фальсифицированных напитков, отсутствии единого ГОСТа на различные марки спирта необходимо обобщение и разработка новых методик определения качественного и количественного состава таких продуктов хроматографическими методами.

При разработке методик в пробах определялось содержание макрокомпонентов этанола и воды, и микропримесей - уксусного и пропионового альдегидов, метилового и этилового эфира уксусной и пропионовой кислот, метанола и сивушных масел.

Рекомендовано определение концентрации макропримесей - этанола и воды, проводить на насадочной колонке при следующих условиях: твердый носитель - полисорб -1, НЖФ-10%, SE-301, длина колонки 2м, температуры соответственно испарителя, колонки и детектора - 175, 140 и 190 С, скорость гелия -3 л/час, детектор - катарометр. Минимальные значения характеристик погрешностей получены при расчетах методом внутреннего стандарта, внутренний стандарт - н. пропанол, продолжительность анализа 5 минут.

Изучены условия определения микропримесей в спиртах и водках на насадочных колонках в режиме ГАХ с сепароном ВД в изотермических условиях с программированием температуры, в режиме ГЖХ на целите 545 с ПЭГ-20м и на капиллярной колонке с ПЭГ-20м.

Расчитаны пределы обнаружения, определены основные метрологические характеристики, проведен сравнительный анализ водок отечественного и зарубежного производства.

АНАЛИЗ СЕРНИСТО-АРОМАТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ НЕФТИ
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. Мии, И. С. Кузьменко, Т. Л. Николаева, Л. Н. Бауэр, И. А. Савинова

Институт химии нефти СО РАН, Томск

Проведено групповое разделение сернисто-ароматических концентратов (САК) нефти методом ВЭЖХ на силикагеле с привитыми NH/CN-группами.

Условия разделения САК нефти отработывали на модельной смеси, состоящей из сернистых соединений и ароматических углеводородов (дипропил-, дигексил-, дифенил- и н-децил-о-толилсульфиды, 2-н-гексил, 2-н-децилтриацетопентаны, 3-н-бутилтриацетопексан, тиофен, бензотиофен, 2-пропил-3-метилбензотиофен, дибензотиофен, нафто[1,2-b]тиофен, 6,7,8,9-тетрагидронафто-[2,3-d]бензо[b]тиофен, толуол, нафталин, дифенил, аценафтен, антрацен, фенантрен, пирен и хризен) на вышеуказанном сорбенте из гексана. Были рассчитаны факторы емкости K_c сульфидов, ароматических углеводородов и тиофеновых соединений.

Наблюдаются одинаковые закономерности удерживания конденсированных ароматических углеводородов и тиофеновых соединений: наличие алкильного обрамления в кольце снижает, а нафтенового обрамления увеличивает удерживание соединения; ароматические соединения с ангулярным расположением ядер удерживаются сильнее, чем соединения, в молекулах которых кольца расположены линейно. Получена линейная зависимость $\lg K_c$ от числа атомов углерода n_c в гетероароматическом соединении. При разделении сульфидов существенную роль играет их строение. Показано, что удерживание сульфидов увеличивается с уменьшением их молекулярной массы.

Полученные данные были использованы для изучения распределения сернистых соединений и ароматических углеводородов в исследуемых концентратах. САК выделяли из дистиллятной фракции высокосернистой нефти экстракцией системами хлорид металла - диметилформамид, жидкостной адсорбционной хроматографией (ЖАХ) на силикагеле, модифицированном тетрахлоридом олова, а также сочетанием методов комплексообразования компонентов нефтяной фракции с хлоридами металлов и ЖАХ образующихся комплексов.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАТУРАЛЬНЫХ И ФАЛЬСИФИЦИРОВАННЫХ ВИНОГРАДНЫХ ВИН И КОНЬЯКОВ МЕТОДОМ ГХ/МС.**С.В.Морозов, А.И.Вялков, Г.А.Игонина****Новосибирский институт органической химии СО РАН, г.Новосибирск**

В настоящее время серьезной проблемой потребительского рынка является дифференциация натуральных и фальсифицированных виноградных вин, коньяков и других алкогольных напитков. Химический состав виноградных вин и коньяков изучен в настоящее время достаточно подробно и включает соединения, являющиеся компонентами винограда; соединения, образующиеся в процессе ферментации и соединения, добавляемые в процессе ферментации.

Основой метода распознавания натуральных и фальсифицированных виноградных вин и коньяков может быть идентификация и оценка содержания ряда характерных ароматообразующих веществ, содержащихся в экстрактах вин и коньяков. Характерными веществами для идентификации могут быть кислоты, оксикислоты, спирты, кетоны, фураны и сложные эфиры. Обнаружение в экстрактах вин и коньяков известных веществ в концентрациях больше или меньше допустимых пределов, а также не характерных для виноградных вин и коньяков веществ, особенно ароматических пищевых эссенций, может служить основанием для отнесения образцов виноградных вин и коньяков к натуральным или фальсифицированным.

Для оценки возможности использования вышеуказанного подхода методом ГХ/МС изучены составы экстрактов заведомых образцов натуральных и фальсифицированных вин на газовом хроматографе HP 6890A с масс-селективным детектором HP 5972A, библиотекой масс-спектров NIST CSD (62 000 соединений) и системой обработки данных "ChemStation". Анализ образцов натуральных вин позволил идентифицировать в них основные и характерные компоненты. В образцах фальсифицированных вин, помимо характерных веществ, идентифицированы соединения (например, линалилпропионат и триэтилцитрат), которые не характерны для натуральных вин и используются как ароматические пищевые эссенции.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИОРИТЕТНЫХ ТОКСИКАНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ГХ/МС.

С.В.Морозов, А.И.Валков, Г.А.Игонина, С.А.Ачкалова, О.А.Зуева, С.А.Нехорошев
Новосибирский институт органической химии СО РАН, г.Новосибирск

В основе любого заключения об экологической обстановке лежит информация об уровнях загрязнения объектов окружающей среды (ООС) токсикантами, особенно приоритетными, к которым относятся полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлор-, фосфор- и азотсодержащие пестициды, фенолы и полиароматические углеводороды (ПАУ), представляющие в настоящее время глобальную экологическую угрозу вследствие токсичности, персистентности и повсеместного распространения в ООС.

В докладе обсуждается методика идентификации и количественного определения широкого круга приоритетных токсикантов различной природы методом ГХ/МС в одной пробе; методика реализованная на ГХ/МС системе фирмы "Хюлетт - Паккард", состоящей из газового хроматографа HP 6890A (капиллярная колонка HP-1), масс - селективного детектора HP 5972A (чувствительность по ГХБ в режиме полного сканирования - 10 пг, в режиме регистрации индивидуальных ионов - 200 фг), библиотеки масс - спектров NIST CSD (62 тыс. соединений), системы обработки данных "ChemStation". Погрешность измерений не превышает 20 %, пределы обнаружения 5 - 100 нг/л (нг/кг). Наличие системы электронного управления газовыми потоками, аутосамплера и соответствующего программного обеспечения позволят проводить идентификацию соединений и количественный анализ по заданным критериям в автоматическом режиме. Критериями идентификации являются: наличие синхронных пиков на масс - хроматограммах характеристичных ионов, попадание всех пиков в соответствующие окна времен удержания, отсутствие наложений на хроматографические пики, правильное соотношение площадей пиков характеристичных ионов, отношение сигнал/шум ≥ 3 .

Разработанная методика использована для целевого и обзорного анализа загрязнения ООС Алтайского края и Новосибирской области.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СПИРТАХ И АЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ.

С.В.Морозов, А.И.Вялков, Г.А.Иголина, С.А.Ачкалова, Г.Н.Орнацкая
Новосибирский институт органической химии СО РАН, г.Новосибирск

С химической точки зрения все спирты и приготовленные на их основе водки представляют собой многокомпонентные системы, содержащие кроме этилового спирта и воды следующие основные компоненты: алифатические спирты, альдегиды, сложные эфиры и кислоты. Количество компонентов в алкогольных напитках, приготовленных с использованием этиловых и коньячных спиртов, а также в натуральных винах существенно выше. Определение состава и количественного соотношения этих компонентов, многие из которых обладают токсическими эффектами, в спиртах, водках, коньяках, винах и др. алкогольных напитках позволяет проводить их дифференциацию по типам, а также идентификацию на принадлежность к натуральным или фальсифицированным продуктам.

В работе представлены результаты газохроматографического исследования образцов питьевых и технических спиртов, водок, коньяков, вин и др. алкогольных напитков. Исследования выполнены на хроматографах HP 5890A [кварцевая капиллярная колонка HP - INNOWax: 25 м • 0.2 мм • 0.4 мкм (ПЭГ20М)] и "Модель 3700" (кварцевая капиллярная колонка: 15 м • 0.22 мм • 3 мкм (SE-30), снабженных пламенно - ионизационными детекторами и системами обработки хроматографических данных "ChemStation" и "ChromStar".

Для контроля точности измерений проведены экспериментальные работы по метрологической аттестации методики анализа. Суммарная погрешность измерений не превышает 10 %. Предел обнаружения не хуже 0.0001 об% для метанола и 1 мг/л безв. спирта для других компонентов. Предлагаемая методика позволяет определять основные компоненты спиртов и алкогольных напитков на уровне ниже гигиенических нормативов, отличается простотой и экспрессивностью и может быть использована для идентификации спиртосодержащих жидкостей неизвестной природы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd В ВОДАХ ЯПОНСКОГО МОРЯ МЕТОДОМ
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Недашковский А.П.

Тихоокеанский океанологический институт дальневосточного отделения РАН
г.Владивосток

В период с 25.11. по 07.12.95г. в 26 рейсе НИС "Академик Лаврентьев" на разрезе Владивосток -Ниигата (8 станций) определялось содержание растворенного Cd. Пробоотбор выполнялся с помощью 40 л батометров Нискина в бутылки из полиэтилена высокого давления, которые предварительно в течение 3-х недель выдерживались в разб. HNO_3 . Измерения проводились на борту судна методом инверсионной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на дисковом вращающемся электроде из углеситалла в присутствии ионов Hg^{2+} при естественном pH морской воды. Измерительная установка-СВА-1БМ (НПП "Буревестник",СПб). Относительная ошибка измерений~15% (концентрация Cd=50 нг/л). Расчет концентраций выполнялся методом добавок.

Содержание Cd на разрезе в поверхностном слое 0-10 м характеризуется однородностью (коэффициент вариаций~22%) и составляет в среднем~18 нг/л. С глубиной содержание Cd монотонно возрастает, достигая 47 нг/л на горизонте 2000 м. Увеличение с глубиной концентрации Cd хорошо коррелирует с ростом концентрации растворенного кремнезема ($\Delta\text{Cd}/\Delta\text{Si}=3.6 \cdot 10^{-6}$ моль/моль). Измеренные концентрации Cd меньше среднего содержания Cd в Тихом океане (~70нг/л), но больше чем в центральной Атлантике (3-24нг/л). Предполагается, что измеренное содержание Cd характеризует его фоновый уровень в Японском море.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ НА ПРОБИРНОМ КАМНЕ

В. П. Никитин, Б. П. Борисов, Р. Х. Аккалаева, Н. Н. Тамбовцев,
И. К. Фадеева, А. Ю. Буракова, В. Д. Емельянова

Российская государственная пробирная палата
г. Москва, г. Санкт-Петербург

Показана возможность рентгеноспектрального определения количественного химического состава ювелирных сплавов с использованием "натиров" на пробирном камне.

Определение благородных металлов на пробирном камне используется в течение многих десятилетий в практике работы золотоприемных пунктов, предприятиях ювелирной промышленности и государственных инспекциях пробирного надзора, как у нас в стране, так и зарубежом. Этот метод позволяет устанавливать пробу сплавов ювелирных изделий с точностью до 0,5 % масс.

В данной работе исследованы "натиры" на пробирном камне с позиций использования их в качестве объектов анализа различных вариантов рентгеноспектральных методов, а именно:

- микрозондового рентгеноспектрального на установке "MS-46" (ф. Камека);
- рентгенофлуоресцентного с волновой дисперсией на приборе "PW-2400" ф. "PHILIPS";
- энергодисперсионного на оборудовании двух фирм - "ED-2000" ф. "OXFORD" и "DX-95" ф. "EDAX"- "PHILIPS".

Замена в методе тестирования ювелирных сплавов на пробирном камне конечной визуальной стадии на рентгеноспектральный анализ позволила устанавливать полный количественный состав сплавов и достигать по золоту и серебру точности определения до 0,4 % масс:

Использование "натиров" на пробирном камне в качестве образцов анализа позволило использовать рентгеноспектральный метод для установления количественного химического состава крупных музейных экспонатов, мелких деталей ювелирных изделий, деталей с покрытиями и т. п.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕСУРСА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В БУРЫХ УГЛЯХ ЛЕНСКОГО БАССЕЙНА

Петрова Г.И., Бычев М.И., Быкова Т.И., Худякова И.Г.

Институт горного дела Севера СО РАН, г. Якутск

Известны методы определения содержания свободных и общих гуминовых кислот в бурых углях. Можно предполагать, что в обоих указанных случаях высокомолекулярные органические вещества углей выщелачиванию не подвергаются.

Разработанный в ИГДС СО РАН электрохимический способ воздействия на бурые угли позволяет осуществить их деструкцию по метиленовым "мостиковым" связям, в результате чего значительно возрастает выход гуминовых веществ (Патент Российской Федерации N 1648077).

Электрохимической переработке (ЭХП) в прикатодном пространстве электролизера в растворе электролита подвергались бурые угли Кангаласского месторождения Ленского угольного бассейна, после чего осуществлялась экстракция гуминовых веществ растворителем. Сравнение выходов гуминовых веществ (в пересчете на гуминовые кислоты), полученных в результате ЭХП бурых углей, и определений по соответствующему ГОСТу приведено в таблице.

Гуминовые кислоты, % на daf						
свободные	суммарный выход после электрохимической обработки продолжительностью (часы):					
	6	12	18	24	30	36
26,3	5,53	12,42	20,13	29,04	38,79	51,72

Таким образом, электрохимический процесс обработки бурого угля, являясь достаточно глубоким деструктивным процессом в относительно "мягких" условиях переработки, может быть использован как аналитический метод для оценки полного ресурса гуминовых кислот в бурых углях.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В СТОЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ ВОДАХ

Пичугина В.М.

Томский политехнический университет

Источников загрязнения мышьяком сточных и природных вод достаточно, поэтому определение его содержания в природных и сточных водах - актуальная проблема. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) обладает низким пределом обнаружения и достаточной экспрессностью определения. ПДК мышьяка в питьевых водах 0,05 мг/кг, т.е. концентрации достаточно большие, а в сточных и природных водах концентрации мышьяка еще больше.

Целью работы является определение мышьяка в сточных, природных и очищенных водах. Для определения мышьяка методом ИВ необходимо привести все формы мышьяка в $As(3+)$. Пробоподготовка вод для определения мышьяка включает следующие этапы: окисление мышьяка с помощью азотной кислоты при нагревании в присутствии солей магния до $As(5+)$, удаление органических примесей при температуре 550-580° С, восстановление $As(5+)$ до $As(3+)$ сернистым гидразином в серной кислоте и определение мышьяка на фоне 0,1 М Трилона Б.

Для определения $As(3+)$ использован в качестве рабочего электрода золотографитовый электрод. Потенциал анодного пика As находится в интервале +(0,01 - 0,05) В при pH = 3-4. Массовая концентрация мышьяка в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей мышьяка.

Совершенствование стандартизации продуктов питания

Солюьева О.И.

Омский государственный университет, Омск

Белки являются важнейшими компонентами в пищевых продуктах. Одним из источников поступления в организм человека белка среди повседневных продуктов питания является сыр, отдельные виды которого содержат до 29% полноценных белков, что значительно превышает этот показатель в говядине, окороке, колбасе Докторской. Между тем, действующая нормативно-техническая документация (ГОСТ 7616-85 "Сыры сычужные твердые", ГОСТ 11041-88 "Сыр Российский" и другие) предусматривает среди физико-химических показателей лишь определение содержания жира, влаги и NaCl, не уделяя должного, на наш взгляд, внимания установлению минимально допустимых пределов содержания белка.

Вместе с тем существуют стандартные методики определения белка в молоке - методом Кьельдаля (ГОСТ 23327-78, с изменением №1 в августе 1984 г.) и колориметрический (ГОСТ 25179-82), позволяющие определить массовую долю азотсодержащих веществ и, с помощью фактора пересчета, содержание белка.

Представляется целесообразным распространить действие указанных стандартов методов испытаний и на сыры, схожие с молоком по технической природе. Это потребует также внесения изменений (либо дополнений) в стандарт ГОСТ 7616-85 "Сыры сычужные твердые. Технические условия" и другие стандарты технических условий (требований), объектом в которых являются сыры.

Данная информация может быть использована при стандартизации методик анализа пищевых продуктов, являющихся важнейшими объектами.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И РТУТИ В ПРИРОДНЫХ И
ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ**

ХАЛФИНА П.Д., СЕРГЕЕВА В.В., БОРИСОВА Н.В.

КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КЕМЕРОВО

Соединения мышьяка и ртути представляют повышенную опасность для жизнедеятельности человека и окружающей среды. Существующие методы количественного определения мышьяка и ртути с одной стороны не позволяют определять эти элементы в концентрации менее 10^{-7} моль/л, а с другой стороны требуют применения такого дорогостоящего реагента как соединения золота. Предлагается методика инверсионно-вольтамперометрического определения мышьяка и ртути с использованием новой электродной системы, состоящей из трех стеклоуглеродных стержней, запрессованных в общий корпус из фторопласта. В качестве дополнительного элемента вместо соединения золота используется раствор нитрата серебра в концентрации 10^{-7} моль/л. Определение мышьяка проводят на фоне $1N H_2SO_4$. Методика определения мышьяка содержит также подготовку пробы к анализу (мокрое озонение смесью кислот: HF , H_2SO_4 и HNO_3 с дальнейшей отгонкой мышьяка в виде AsH_3). Минимально определяемая концентрация по мышьяку составляет 10^{-8} моль/л.

Для подготовки проб к анализу на ртуть также используют мокрое озонение смесью серной и азотной кислот. Определение ртути проводят на фоне $0,1 M HNO_3$ или $0,1 M HClO_4$. Минимально определяемая концентрация ртути составляет 10^{-8} моль/л.

Проведен анализ клинкера Беловского цинкового завода и почв различных районов Кемеровской области на содержание мышьяка и ртути. Среднее содержание мышьяка в клинкере составляет 100 г/т , в почве $0,5 \text{ г/т}$. Содержание ртути в почве и клинкере менее $0,2 \text{ г/т}$.

**ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕНОСНОГО ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА "ЭХО-П".**

Хомушка Г. М., Беляев С. П., Сизов Н. И., Архипова М. В.
Институт экспериментальной метеорологии, г. Обнинск

Для экспресс-анализа органических соединений разработан ряд методик, в основу которых положено предварительное экспресс-концентрирование пробы (в ряде случаев сочетающееся с экспресс-дериватизацией), обеспечивающее, при необходимости, селективное концентрирование анализируемого класса загрязняющих веществ (ЗВ) и последующее хроматографическое разделение и экспресс-определение индивидуальных соединений с использованием переносного хроматографа "ЭХО-П", выпускаемого предприятием "Сибиртек" (г. Новосибирск). Такое сочетание дает возможность селективного и чувствительного определения ЗВ на фоне большого числа сопутствующих компонентов в отличие от неселективных термохимических и других датчиков.

В разработанных методиках оптимизирован пробоотбор и пробоподготовка, сведено к минимуму время проведения этих операций за счет подбора подходящих сорбентов, характеризующихся высокой скоростью сорбционно-десорбционного равновесия, а также экспресс-методов дериватизации. Время, затрачиваемое на пробоподготовку, в среднем составляет 5-15 минут. Методики позволяют проводить определение ЗВ в природных средах в концентрациях ниже ПДК.

Разработаны следующие методики:

1. Методики определения альдегидов и кетонов (ацетальдегид, формальдегид, пропионовый, изомасляный, изовалериановый и кротоновый альдегиды, ацетон) в атмосферном воздухе и воде.
2. Методики определения хлорфенолов (дихлорфенолы, трихлорфенолы, пентахлорфенол) в атмосферном воздухе и воде.
3. Методики определения хлорорганических пестицидов (ДДТ, ГХЦГ, ГХБ) в атмосферном воздухе и воде.
4. Методики определения нитроароматических соединений (нитротолуолы, тринитротолуол) в воздухе и воде.

Методы и используются НПО "Тайфун" для оперативного анализа ЗВ в объектах окружающей среды в полевых условиях (вода реки Волги по маршруту Москва-Нижегород-Тверь-Москва; выбросы завода пластмасс, Калужская область; почвы Тульской области и т. д.).

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД И ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОЧВ НА СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.А. Хустенко, Э.А. Захарова, В.М. Пичугина, А.В. Заичко,
Т.П. Толмачева, Н.П. Пикула, Е.Г. Гаврилова

Томский политехнический университет, Томск
ООО НПП "Техноаналит", Томск

Метод инверсионной вольтамперометрии успешно применяется для контроля природных, питьевых и сточных вод, а также вытяжек из почв на содержание токсичных металлов. С целью повышения экспрессности анализа и надежности результатов разработан и широко используется анализатор ТА-1 (фирма "Техноаналит Лтд.", ТПУ), который позволяет автоматизировать в условиях лаборатории определение Mn , Zn , Cd , Pb , Cu , Bi , Sb , Hg , As и др. Отличительной особенностью анализатора является наличие УФ-реактора, позволяющего проводить фотохимическую минерализацию вод и почвенных вытяжек непосредственно в трех электрохимических ячейках перед ИВ - определением. Показано, что перемешивание анализируемого раствора путем вибрации индикаторных электродов увеличивает чувствительность определения элементов в 3-5 раз по сравнению с перемешиванием магнитной мешалкой и в 6-8 раз - по сравнению с барботажем инертным газом.

В анализаторе реализованы дифференциально-импульсная (ДИВ) и квадратно-волновая (КВВ) вольтамперометрии. Использование данных режимов регистрации приводит к пяти-, десяти- кратному увеличению чувствительности определения полезного сигнала, снижению предела обнаружения до 0,0001 мг/л. Кроме того, в режиме ДИВ возможно определение Cd , Pb , Cu , Hg без удаления кислорода. Определение Hg и As проводится после соответствующей пробоподготовки, исключаяющей потери и обеспечивающей правильность их определения.

Анализ вод и вытяжек почв с помощью анализатора ТА-1 отличается экспрессностью, производительностью, простотой.

Методики анализа прошли метрологическую экспертизу и согласование в Госстандарте РФ и рекомендованы к использованию при проведении аналитического контроля качества вод в системе Министерства экологии РФ.

ДИТИОПИРИЛМЕТАН - НОВЫЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ТИТРАНТ

В.К.Чеботарев, Б.И.Петров, Л.В.Щербакова, И.В.Галкина
Алтайский государственный университет, Барнаул

Дитиопирилметан является серосодержащим производным пиразо- лона. В зависимости от кислотности среды он подвергается протони- зации и в виде одно-или двухзарядных катионов образует с ацидо- комплексами ионные ассоциаты. Чаще всего реагент в виде бидентат- ного нейтрального лиганда входит во внутреннюю сферу катионных и нейтральных комплексов с сульфидобразующими ионами металлов. Реа- гент широко использовался в спектрофотометрических и экстракци- онно-фотометрических определениях элементов. Для многих сульфид- образующих ионов изучены условия комплексообразования, причем отмечается, что состав комплексов может быть различным при раз- личной кислотности, определена растворимость самого реагента в различных растворителях (наибольшая растворимость в 10М серной кислоте). Эти сведения можно широко использовать в других мето- дах анализа.

Потенциометрия лишь эпизодически использовалась для уточне- ния состава комплексных соединений, а в потенциометрических тит- рованиях реагент не использовался. Основываясь на богатом опыте работы с серосодержащими органическими реагентами мы сочли целе- сообразным исследовать дитиопирилметан в качестве нового титранта в потенциометрии на сульфидобразующие ионы металлов. Для этого исследованы зависимости потенциалов различных индикаторных элект- родов из металлов - Ag, Au, Pt, W, C, Al, Ta, Mo, Pd, Mg, Cu, Te, Sb от кон- центрации сульфидобразующих ионов и реагента (концентрации $1 \cdot 10^{-5}$... $1 \cdot 10^{-4}$ М). Установлено, что максимальная разность потенциалов наблюдалась на электродах из Ag, Pt, Pd, Cu и Te, они и являются наиболее пригодными для использования. Дальнейшие исследования проводили с индикаторным электродом из серебра и хлорсеребряным электродом сравнения. До точки эквивалентности (т.э.) электрод из серебра образует электрохимическую систему $M^{n+} / [MR_n], [AgR], Ag$ и действует как электрод III рода, за т.э. образуется система $R / [AgR]$, Ag, т.е электрод из серебра функционирует как электрод II рода.

Определены оптимальные условия потенциометрических титрова- ний ионов Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} и $Te(IV)$. Интервалы кислотности, создан- ные серной кислотой, соответственно, 0,8...1,5, 0,9...6,1, 0,3... 3,5М, 0,8...3,8; минимальные определяемые концентрации 20...50 мкг/мл. Составы комплексных соединений $Ag^+ : R = 1:1$, $Pd^{2+} (Cu^{2+}, Te^{4+}) : R = 1:2$, и $Te^{4+} : R = 1:3$. Методики обладают достаточной избиратель- ностью, относительное стандартное отклонение не превышает 0,01%.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ N-СУЛЬФОДИТИООКСАМИДОМ

В.К.Чеботарев, Т.В.Парнева, А.Е.Мосунова
Алтайский государственный университет, Барнаул

Производные рубeanоводородной кислоты, как и другие серосодержащие аналитические органические реагенты, дают прочные внутрикомплексные соединения с сульфидобразующими ионами металлов. Отличительной особенностью этих реагентов является их способность реагировать с ионами Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Tl^{3+} как в сильно- и слабокислой среде, так и в щелочной среде в присутствии таких лигандов, как амиак, тартрат, цитрат; а ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} реагируют только в щелочной среде и присутствии вышеперечисленных лигандов, что повышает избирательность реагентов как потенциометрических титрантов по сравнению с классическим потенциометрическим титрантом - диэтилдитиокарбаминатом натрия. Введением в молекулу рубeanоводородной кислоты различных радикалов, не затрагивающих функциональную аналитическую группу $=\text{N}-\text{CS}-\text{CS}-\text{N}=(\text{N}=\text{CSH}-\text{CSH}=\text{N}-)$, можно направленно изменять аналитические свойства органического реагента в нужную нам сторону.

Нами впервые синтезированы производные рубeanоводородной кислоты с гидрофильным заместителем, N - сульфурубeanоводородная кислота ($\text{NH}_2\text{CSCSNH}_2\text{SO}_3\text{H}$), введение гидрофильного радикала - HSO_3^- несколько повысило растворимость реагента в воде, но она осталась достаточно малой и для исследований использовались спиртовые растворы. Реагент образует прочные внутрикомплексные соединения в кислой среде с ионами Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Tl^{3+} , а с Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} - только в щелочной среде, поэтому избирательность реагента выше, чем у рубeanоводородной кислоты, а число ионов, дающих достаточно прочные соединения меньше.

Все потенциометрические исследования проводились с использованием электрода из серебра и хлорсеребряного электрода сравнения. При определении ионов серебра до точки эквивалентности (т.э.) индикаторный электрод функционирует как электрод I рода Ag^+/Ag , после т.э. как электрод II рода - $\text{R}/\text{AgR}, \text{Ag}$; при титровании других ионов до т.э. электрод функционирует как электрод III рода - $\text{M}/\text{MRn}, \text{AgR}, \text{Ag}$, после т.э. - как электрод II рода.

Найдены оптимальные условия потенциометрических титрований Ag^+ , Hg_2^{+2} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} - интервалы pH, соответственно, 1,5...3,50; 3,00...7,00; 10,05...12,20; 1,36...5,000; 0,35...3,26; 9,48...12,00, минимальные определяемые концентрации до 5 мкг/мл; определения обладают достаточной избирательностью; относительные ошибки определений лежат в пределах 0,2...1,0%.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ГЖХ-ДЭЗ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ХЛОР- ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В МОРСКИХ ОБЪЕКТАХ

Школьный А.Г., Елькин Ю.Н.

Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН,

Владивосток, Россия, E – mail: elkin@piboc.marine.su

Широкое использование хлорорганических пестицидов (ХОП) в сельском хозяйстве, а также смыв их с объектов применения, приводит к попаданию ХОП в прибрежные воды.

Накопление ХОП в трофических цепях и способность некоторых морских водорослей и моллюсков к аккумуляции ХОП осложняется сравнительно высокой химической устойчивостью пестицидов этого класса.

Для исследования брали гексановые экстракты трех объектов из разных прибрежных районов Приморского края : сухой травы *Zostera marine* ; выделяемого из нее полисахарида (коммерческое название – зостерин) и полисахарида из мидий *Stenomytilus grayanus* (коммерческое название – митилан). Определение проводилось на ГЖХ ЭХО с детектором электронного захвата и с поликапиллярной колонкой (980 мм, SE – 54) соединенного с ПК.

В ходе экспериментов на хроматограммах экстрактов исследуемых образцов были обнаружены пики нескольких электрон – захватывающих веществ. Идентифицировать удалось ДДТ и продукты его разложения : ДДЕ и ДДА, а также гамма изомер ГХЦГ. В экстрактах сухой травы *Zostera marine* содержание ХОП выше, чем в продуктах ее переработки. Что составляет по ДДТ порядка 5 мкг/кг сухой травы *Zostera marine* и 0,5 мкг/кг для зостерин и митилана.

Целью данной работы было установление корреляции между содержанием ХОП в данных морских объектах и географией применения ХОП в Приморском крае, а также отработка методики извлечения ХОП из морских объектов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ВИСМУТ - ЭДТА

Н.А. Ермакова

Тюменский государственный университет, г. Тюмень

В гальванотехнике для нанесения металлических покрытий различного назначения широко используются электролиты на основе комплексных соединений. Известно, что качество гальванопокрытий зависит от условий электролиза, состава и кислотности электролитов, от природы преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде комплексов металлов.

В работе исследовано комплексобразование в системе висмут - этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), электрохимическими и оптическими методами.

Методами стационарных поляризационных кривых, вращающегося дискового электрода, температурно-кинетическим изучена кинетика процесса электровосстановления ионов висмута на твердом электроде в трилонатных растворах. Экспериментальные данные, полученные при изучении причин возникновения на поляризационной кривой двух предельных токов в электролитах с рН 0,7-2,5 интерпретированы с использованием результатов расчета мольных долей протонированных форм ЭДТА, что позволило предположить, что в области первого предельного тока разряжаются протонированные, в области второго предельного тока - нормальные комплексы висмута.

Анализ кривых зависимости оптической плотности от рН раствора показывает, что в кислой среде (рН -0,8 ... 0,2), где ЭДТА присутствует в виде протонированных форм, образуются протонированные комплексы BiY и выделяются 5 ионов водорода, в области рН 1,2 - 2,5 образуются непротонированные комплексы BiY и выделяется один ион водорода. Протонированные комплексы висмута с ЭДТА устойчивы при рН меньше 1, непротонированные - в широком интервале рН 3 -10.

Рассчитаны реальные константы устойчивости протонированных и непротонированных комплексов по методам Назаренко и сдвига равновесия. Сделаны попытки использовать расчетные методы для объяснения механизма образования различных комплексов в системе висмут - ЭДТА. Полученные данные позволяют полагать, что протонированные комплексы образуются в результате взаимодействия протонированных форм ЭДТА с гидратированными ионами висмута, при рН больше 1,2 протонированные комплексы разрушаются с образованием нормальных комплексов висмут - ЭДТА.

Наиболее качественные покрытия со 100% выходом по току и высокой скоростью осаждения получают из электролитов с рН 2 - 8 в условиях существования и разряда непротонированных комплексонатов висмута.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1	Л.Л. Петров ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ, РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ИНТЕРВАЛАХ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДАХ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА	7
ПЛ-2	В.П. Фадеева ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	8
ПЛ-3	С.В. Качин, О.П. Калякина, О.Н. Кононова, А.Г. Холмогоров, В.В. Патрушев, Е.В. Михлина МАКРОСЕТЧАТЫЕ ИОНИТЫ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	9
ПЛ-4	М.А. Федотов МЕТОД ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	13
ПЛ-5	В.В. Малахов, А.А. Власов, Н.Н. Болдырева, Л.С. Довлитова МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ, ДЕСЯТЬ ЛЕТ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ	17
ПЛ-6	В.В. Малахов, А.А. Власов, Н.Н. Болдырева, Л.С. Довлитова МЕТОДОЛОГИЯ И ТЕХНИКА ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ	21
ПЛ-7	К.С. Лебедев, И.И. Строков, С.П. Киршанский, О.Н. Шарапова, Л.В. Фролова КОМПЬЮТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БАНКОВ ДАННЫХ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	25
ПЛ-8	В.Н. Пиоттух-Пелецкий СПЕКТРЫ ФРАГМЕНТНЫХ СОСТАВОВ СТРУКТУР КАК ИНСТРУМЕНТ УСТАНОВЛЕНИЯ И ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	26
ПЛ-9	В.К. Чеботарев, Ю.К. Краев, И.В. Воронкина ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА	30
ПЛ-10	В.Н. Музгин, А.А. Пупышев ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО – СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИ АРБИТРАЖНЫХ И СЕРТИФИКАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ	34
ПЛ-11	В.А. Любочко ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	35
ПЛ-12	И.Р. Шелпакова, Т.А. Чанышева, В.И. Косяков КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ В АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	39

ПЛ-13	А.А. Пупышев, А.К.Луцак, В.Н. Музгин ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОГО РАЗРЯДА МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	43
ПЛ-14	А.И. Сапрыкин, И.С. Беккер, Х.-И. Дитце РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РАДИОЧАСТОТНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА КАК ИОННОГО ИСТОЧНИКА ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ	47
ПЛ-15	В.И. Ригин ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ АБСОЛЮТНОГО МЕТОДА СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	48
ПЛ-16	В.Г. Цимбалист, Г.Н. Аношин, А.А. Васильева, Н.П. Голованова ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА РУД, МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	52
ПЛ-17	С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин, П.А. Герасимов РАЗРАБОТКА АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПЛАТИНОИДОВ В ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА ОСНОВЕ ДВУСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА И ФОТОДИОДНОЙ МАТРИЦЫ	55
ПЛ-18	С.В. Морозов, Т.А. Асташева, А.И. Вялков, В.Ф. Стариченко ОБНАРУЖЕНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОЦЕНКА УРОВНЕЙ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-п -ДИОКСИНОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ГХ/МС	58
ПЛ-19	А.И. Сичко, Т.А. Кобелева, Л.Г. Никонова, В.А. Тоболкина, В.В. Быкова, Н.А. Скребцова, Л.В. Наговицина, Н.В. Наговицина, И.А. Насырова, Т.А. Угрюмова, Е.М. Шаповалова, Ф.К. Балобанов, А.А. Сусликова ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ	61
ПЛ-20	О.В. Шуваева МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ. СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ	66
ПЛ-21	Ю.С. Григорьев, А.С. Прокушкин, Н.В. Пахарькова, Н.В. Абакумова, М.А. Бучельников ОПЕРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА	70
ПЛ-22	А.А. Ефремов, А.И. Рубайло РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С НИЖНИМ ПРЕДЕЛОМ ОБНАРУЖЕНИЯ 0.1 мкг/л	74
ПЛ-23	В.А. Ананьев ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЗОТРОПНО ПОГЛОЩАЮЩИХ СВЕТ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	77
ПЛ-24	Л.И. Владимирова, С.В. Константинов, Г.В. Павлинский ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА АТТЕСТАЦИИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ, АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДИК И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ	81

ПЛ-25	В.Г. Дроков, В.П. Зарубин, А.Д. Казмиров, В.Н. Морозов, Ю.Д. Скудаев, А.М. Подрезов СРАВНИТЕЛЬНАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК ЭМИССИОН- НОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ НА СОДЕРЖАНИЕ ПРОДУКТОВ ИЗНОСА	84
ПЛ-26	Д.Г. Миклин НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ THERMO JARREL ASH, UNICAM, TEI, SPECTRACE (практика и опыт Intertech Corp.)	88
ПЛ-27	Ю.А. Карбаинов, С.Н. Карбаинова, В.А. Мамаева ТЕОРИЯ МНОГОСТАДИЙНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТ- АМПЕРОМЕТРИИ И ПРОБЛЕМА КОСВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ ПАОВ В ОЧИЩЕННОЙ ВОДЕ И ВОДНЫХ СРЕДАХ	89
ПЛ-28	Н.Ф. Захарчук, Н.С. Борисова ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВТСП-МАТЕРИАЛОВ И ЦИАНИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ	92
ПЛ-29	М.А. Илющенко, В.А. Захаров, С.М. Калугина, О.С. Копылова, Л.В. Яковлева КОРРОЗИОННЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ: ТЕОРИЯ И СВОЙСТВА	96
ПЛ-30	Е.Ф. Радаев, Р.Н. Золотарь, Г.И. Маринина МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА	100
ПЛ-31	Е.Е. Чернова, Ю.А. Карбаинов, Н.Н. Никитенков, Т.И. Хаханина ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ	104
ПЛ-32	Ю.И. Иванов НОВАЯ ЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ	107

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

СД-1	Н.Н. Аветисян, В.К. Чеботарев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ	113
СД-2	Н.Н. Аветисян, В.К. Чеботарев, Ю.П. Киприна ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАДМИЯ	114
СД-3	Т.А. Бабкина, Л.И. Потапенко ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОХРОМНЫХ ИНДИКАТОРОВ В АНАЛИЗЕ ФЛЮОРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	115
СД-4	Н.Ф. Бейзель, О.В. Шуваева, В.А. Герасимов ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА В ВЫСОКОЧИСТОМ ГАЛЛИИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ ГЕНЕРАЦИИ ГИДРИДОВ	116
СД-5	С.П. Беляев, Г.М. Хомушку, А.И. Шилина, Т.Н. Моршина, С.П. Бесчаснов, А.В. Митрошков ОСОБЕННОСТИ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ГОРОДОВ СИБИРИ ПРОДУКТАМИ СГОРАНИЯ ТОПЛИВА НА ПРИМЕРЕ г. Кызыла	117
СД-6	С.И. Брязгина, А.Ф. Чуднов ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА ОТРАВЛЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ПЛАТИНОИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	118
СД-7	Т.Ф. Богданова, В.Н. Пиоттух-Пелецкий, К.С. Чмутина КОМПЬЮТЕРНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ СООТВЕТСТВИЯ ИК СПЕКТРА СТРУКТУРЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ	119
СД-8	Г.А. Валл, Г.С. Кацнельсон ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ	120
СД-9	В.И. Вершинин КОМПЬЮТЕРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ В НЕРАЗДЕЛЕННЫХ СМЕСЯХ	121
СД-10	М.Г. Воронков, Г. Долмаа, Э.И. Дубинская, С.Г. Шевченко, Л.В. Клыба, К.Б. Петрушенко, Т.И. Вакульская, Н.И. Шергина, Н. Нямдулам, Г. Очир, Д. Бат-Эрдэнэ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТУМЭНЦОГТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МОНГОЛИИ	122
СД-11	П.С. Галкин, М.Б. Никонова, Л.М. Левченко, В.Н. Митькин, Е.В. Щекотова, Л.М. Орленко ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ВО ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	123
СД-12	В.Г. Гаранин, И.Р. Шелпакова, А.В. Смирнов, В.И. Попов, В.А. Лабусов АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ (МАЭС)	124

СД-13	В.В. Головина, А.О. Еремина, Ю.Г. Головин, В.Г. Бакач ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА ПРОБ СНЕГА	125
СД-14	В.И. Жейвот, Д.Н. Дыбцев ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ СРЕД	126
СД-15	Н.Ф. Захарчук, Н.С. Борисова, Фриц Шольц СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ, ВВЕДЕННЫХ В ОБЪЕМ И НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА	127
СД-16	Р.Н. Золотарь, В.В. Костяева ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАГЕНТОВ РЯДА ХИНОНИМИНОВ	128
СД-17	Р.Н. Исаев, Е.П. Мерзлякова СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ	129
СД-18	О.П. Калякина, С.В. Качин, О.Н. Кононова, А.Г. Холмогоров СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ВОДЕ	130
СД-19	А.Н. Капитонов, К.Ф. Попов, А.А. Алексеев, Н.Н. Габышев, Е.С. Оконешникова ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ	131
СД-20	И.В. Каранди, М.М. Бузланова ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ pH-МЕТРИ- ЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ мкг-КОЛИЧЕСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	132
СД-21	С.В. Качин, Н.В. Белоусова, Э.М. Гильдебрандт ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТОВ И СИЛИКАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРАМИ ЭВЛИТИНА И СИЛЛЕНИТА И КОНТРОЛЬ ИХ КАЧЕСТВА	133
СД-22	В.А. Ковалева, Г.Н. Аношин РАДИОХИМИЧЕСКОЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ	134
СД-23	В.В. Коковкин, О.В. Шуваева, С.В. Морозов, В.И. Маматюк, Н.Ф. Бейзель, Т.Н. Макаренко, Л.А. Павлюк, А.Л. Власенко СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД И СНЕЖНОГО ПОКРОВА В РЕГИОНЕ НОВОСИБИРСКА В ОТНОШЕНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА, НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ	136
СД-24	Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, Е.Д. Кубрина СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	137
СД-25	Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, Д.П. Налобин РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА МАССОВОЙ ДОЛИ РТУТИ	138
СД-26	Д.Г. Лисиенко, Н.В. Ульянова РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УСКОРЕННОГО СТАРЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА В ПАРАХ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ	139

СД-27	В.Н. Лосев, А.М. Жижаяев, И.П. Бахвалова, Н.В.Мазняк ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРО- КОЛИЧЕСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	140
СД-28	В.Н. Митькин, Л.М. Левченко, О.В. Коренева, Е.В. Щекотова, М.Б.Никонова, Т.А. Чанышева РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	141
СД-29	С.Г. Молодцов, В.Н. Пиотух-Пелецкий, Т.Ф. Богданова, Б.Г. Дерендяев ФОРМИРОВАНИЕ СПИСКА СТРУКТУР, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ АНАЛИЗИРУЕМОМУ ИК-СПЕКТРУ	142
СД-30	С.А. Морозко, Е.В. Логинова, И.П. Бахвалова, В.Н. Лосев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦВЕТО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПРИ СОЗДАНИИ ТЕСТ-МЕТОДИК ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	143
СД-31	О.Н. Никуличева, В.П. Фадеева, В.А. Логвиненко, А.П. Крысин РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПО ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИМ ДАННЫМ	144
СД-32	Д.Ф. Нохрин, Е.В. Забокрицкая, Т.П. Чурина САЛИЦИЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС МЕДИ(II) В АНАЛИЗЕ ДЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ	145
СД-33	Л.А. Осташевская, М.И. Подгорная НЕЗАВИСИМАЯ ЭКСПЕРТИЗА КОМПЛЕКСНОЙ СИСТЕМЫ УСТАНОВ- ЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	146
СД-34	Б.И. Петров, Н.Е. Чечушкова, Л.С. Егорова РАСШИРЕНИЕ ПЕРЕЧНЯ ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ С ВЫСАЛИВАТЕЛЕМ	147
СД-35	Н.И. Петрова, Т.М. Корда АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В СТОЧНОЙ И ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЕ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ	148
СД-36	С.И. Прокочук ОЦЕНКА СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ	149
СД-37	С.Г. Пушкин, М.Ю. Климович, Г.Н. Шрайбман, В.А. Невоструев, Т.В. Дикунова, Л.Д. Кригер, С.И. Баннов, Л.А. Куприянова ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВЫ И ХВОИ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ КУЗБАССА	150
СД-38	Л.И. Разворотнева, Г.Н. Аношин, В.Г. Цимбалист, Т.С. Юсупов МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОДХОДА К ХИМИЧЕСКОМУ РАЗЛО- ЖЕНИЮ ТРУДНОВСКРЫВАЕМЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД	151
СД-39	В.В. Романчук, С.И. Баннов, И.А. Коробецкий КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА УГЛЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	153
СД-40	Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, В.М. Городилова, Н.М. Мордвинова ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ И СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТОДИК АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ СЕРТИФИКАЦИИ	154

СД-41	А.Н. Смагунова, Д. Дорж, С.Д. Паньков, Л.Е. Протасова НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	155
СД-42	А.Н. Сутурин, Н.Н. Куликова, Л.Ф. Парадина, Т.В. Погодаева РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТРОФИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ОТХОДЫ-ПОЧВА-РАСТЕНИЕ	156
СД-43	С.В. Темерев, В.П. Галахов, А.А. Бондарович К ПРОБЛЕМЕ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНОЛЕД- НИКОВЫХ БАССЕЙНАХ АЛТАЯ	157
СД-44	В.Д. Тихова, М.М. Шакиров, В.П. Фадеева, М.И. Дергачева ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯМР ¹³ С, ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМИ- ЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ	158
СД-45	А.А. Цибулько, Г.И. Раздьяконова ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ	159
СД-46	В.К. Чеботарев, А.Е. Мосунова, Н.В. Воронкина, Ю.К. Краев КРИТЕРИЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАЗДЕЛЕНИЙ И СПЕКТРОФОТО- МЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ	160
СД-47	А.Ф. Чуднов, С.И. Брязгина ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИХЛОРЕТАНА И ТЕТРАХЛОРМЕТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	161
СД-48	С.Г. Шевченко, Л.В. Клыба ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ЖИРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	162
СД-49	О.В. Шуваева, К.П. Куценогий, В.И. Резчиков, В.Д. Барышев, А.И. Смирнова, Л.Д. Иванова, А.А. Сухоруков ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ	163
СД-50	С.И. Баннов, И.Л. Сладкова, И.А. Коробецкий ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ МЕТОДАМИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ИНДУКЦИОННО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ	164
СД-51	И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, Г.В. Волкова, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ	165
СД-52	О.Ю. Белозерова, А.Л. Финкельштейн ПРИМЕНЕНИЕ БИЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПО ГЛУБИНЕ ОБРАЗЦА ДЛЯ РСМА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ	166
СД-53	О.Ю. Белозерова, А.Л. Финкельштейн ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСАДКОВ СНЕГОВОГО ПОКРОВА	167

СД-54	Н.В. Белоусова, В.А. Любочко АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БЛАГОРОДНЫЕ И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ ПРЯМЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ	168
СД-55	И.Е. Васильева, А.М. Кузнецов БАЗА ДАННЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ГРАДУИРОВАНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА	169
СД-56	И.Е. Васильева, О.Ю. Мылыгина, Л.А. Решетник, Г.А. Белоголова, Е.В. Шабанова МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ВОЛОС	170
СД-57	Т.Н. Гуничева ПРОБЛЕМЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	171
СД-58	Т.Н. Гуничева, Т.С. Айсуева, Е.В. Чупарина, Г.А. Белоголова РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОСУБСТРАТОВ БЕЗ ИХ РАЗРУШЕНИЯ	172
СД-59	Т.Н. Гуничева, Т.С. Айсуева, Е.В. Чупарина НЕДЕСТРУКТИВНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОЧВ, ИЛОВ, РЕЧНЫХ И ДОННЫХ ОСАДКОВ	173
СД-60	Ш. Гэрбиш, А.Н. Смагунова, Д. Дорж, О. Болормаа ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ ПРИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	174
СД-61	А.А. Зирка, Л.Н. Шабанова АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИ- ЗАЦИЕЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЭТИЛСВИНЦА В ПОВЕРХНОСТ- НЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ	175
СД-62	В.В. Иваненко, В.Н. Кустов, А.Ю. Метелев, К.А. Ракица ЯДЕРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ОКЕАНА	176
СД-63	В.В. Иваненко, В.Н. Кустов, А.Ю. Метелев, К.А. Ракица, Ван Мин, Сяо Дуюань ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РУД КИТАЯ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКО- ЗЕМЕЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ	177
СД-64	В.В. Иваненко, В.Н. Кустов, Сяо Дуюань, Ван Цзифей НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ОБЪЕКТАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КИТАЯ	178
СД-65	В.В. Иваненко, А.Ю. Метелев, К.А. Ракица, Ван Мин, Сяо Дуюань МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД В СПОСОБЕ ТОНКИХ СЛОЕВ	179
СД-66	В.В. Иваненко, К.А. Ракица, А.Ю. Метелев, Ван Мин ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ МЕЖЭЛЕМЕНТНОГО ВЛИЯНИЯ В МЕТОДЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	180
СД-67	М.С. Исмагилов, С.А. Назимов, И.А. Коробецкий ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕЙ КУЗБАССА	181

СД-68	О.М. Карпукова, Е.И. Иванова, В.В. Полонникова, А.Н. Смагунова РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОЛОСАХ	182
СД-69	А.И. Кузнецова, Г.В. Калмычков, В.А. Русакова, Н.Г. Чумакова О ПРОБОПОДГОТОВКЕ ПОЧВ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ	183
СД-70	В.Н. Кустов, О.Н. Левицкая, В.В. Иваненко ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ ФТОРА В ПОТОКЕ	184
СД-71	Л.Н. Куриленко, А.Н. Калягин, И.Г. Родзик, Т.Ю. Бутенко, Н.Я. Коварский ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА	185
СД-72	Е.Ю. Ларионова, Н.Н. Гончарова, Л.Д. Андрулайтис, Е.П. Халикова ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ	186
СД-73	Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИРИДИЯ	187
СД-74	В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В МЕДНЫХ РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ	188
СД-75	А.Ю. Метелев СПОСОБ БЕЗЭТАЛОННОГО РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	189
СД-76	А.Ю. Метелев ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ ППД	190
СД-77	А.Ю. Метелев СПРАВОЧНАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЗБУЖДЕНИЯ В РРА	191
СД-78	Е.И. Молчанова, А.Н. Смагунова, А.В. Смагунов, А.Н. Логутин, Н.А. Черкасова, О.Ф. Розова ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ (ПО) АНАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА SRM25/1VM ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА (РФА) МАТЕРИАЛОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА	192
СД-79	Г.В. Павлинский, А.Ю. Портной ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО НЕРАЗРУ- ШАЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК, СЛОЕВ, ПОКРЫТИЙ	193
СД-80	Л.А. Павлова ПРОГРАММА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА НА ЭЛЕКТРОННОЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИ- ЗАТОРЕ JSXA-733	194
СД-81	Л.А. Павлова ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПИРОХЛОРОВ ПРИ РЕНТ- ГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОННОЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗЕ	195
СД-82	Т.О. Павлова, А.Л. Финкельштейн ВАРИАНТ СПОСОБА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОПРАВКИ ДЛЯ РЕНТГЕНО- ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ	196

СД-83	Л.Ф. Парадина, А.Н. Сутурин РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ЗОЛ УГЛЕЙ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА	197
СД-84	Т.В. Погодаева, А.Н. Сутурин КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ КАК ФАКТОР КАЧЕСТВА БУТЫЛИРОВАННОЙ БАЙКАЛЬСКОЙ ВОДЫ	198
СД-85	Н.В. Полосьмак, Л.П. Кундо, В.В. Малахов, А.А. Власов, И.Л. Краевская, И.А. Овсянникова, Г.С. Литвак, Л.М. Плясова, Л.П. Соловьева, А.Н. Шмаков ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ НАХОДОК ИЗ ЗАМЕРЗШИХ ПОГРЕБЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ	199
СД-86	А.А. Пупышев, Н.Л. Васильева ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ III Б ПОДГРУППЫ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНОВ	200
СД-87	К. А. Ракита РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ В НАСЫЩЕННОМ СЛОЕ ОБРАЗЦА	201
СД-88	Е.В. Смирнова, И.Е. Васильева СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ ПРОБ СЛОЖНОГО СОСТАВА	202
СД-89	Л.Ф. Суворова, А.А. Конева ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА "SUPER-PROBE-733" ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА РЕДКИХ Cr-V-МИНЕРАЛОВ ПРИБАЙКАЛЬЯ	203
СД-90	Т.А. Чанышева, Л.Н. Комиссарова АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВО ФТОРУГЛЕРЕДЕ	204
СД-91	Т.А. Чанышева, Л.Н. Комиссарова, В.И. Косяков, И.Р. Шелпакова ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ГАЛЛИИ ПРИ ЧАСТИЧНОМ РАСТВОРЕНИИ МАТРИЦЫ В ТОКЕ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРА	205
СД-92	Л.Н. Шабанова, Е.Г. Образовский ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ (БЛАГОРОДНЫХ) МЕТАЛЛОВ ВО ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ	206
СД-93	Л.Н. Шабанова, Н.И. Сен, А.А. Зирка МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ И ОРГАНИЗАЦИЙ г. НОВОСИБИРСКА	207
СД-94	Л.П. Шаулина, И.П. Голентовская, М.М. Смагунова, Л.И. Анциферова, С.В. Амосова СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ	208
СД-95	С.И. Аборнев СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИДНЫЙ ЭКСТРАКТОР С ТЕПЛОМЫМ НАСОСОМ	209
СД-96	С.И. Аборнев, А.А. Власов, В.В. Малахов, В.Н. Сидельников ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	210

СД-97	Л.С. Анисимова, В.Ф. Слипченко, Ю.А. Акенеев, О.Г. Филичкина, Г.Б. Слепченко ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	214
СД-98	Т.А. Бабкина, Л.И. Потапенко, А.П. Соловьева СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА И ХРОМА В ПЛАТИНЕ	215
СД-99	М.М. Балданов, Б.Б. Танганов, Б.Д. Охинов ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	216
СД-100	М.М. Балданов, Б.Б. Танганов, Б.Д. Охинов К ПРОБЛЕМЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ СМЕСИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ ИОННОЙ ПЛАЗМЫ	217
СД-101	Е.В. Белоусов, П.В. Зибарев АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ АТМОСФЕРЫ, ОТЯГОЩА- ЮЩИХ ЗАБОЛЕВАНИЯ ДЫХАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ЖИТЕЛЕЙ ПРОМЫШ- ЛЕННЫХ ЗОН ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА	218
СД-102	Н.И. Белоусова, В.А. Хан ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ СИБИРСКО-ДАЛЬНЕ- ВОСТОЧНЫХ БАГУЛЬНИКОВ	219
СД-103	К.В. Беляев, В.В. Вологжанин, П.Ф. Коробко, Н.Г. Пустовойтова, Т.И. Хаханина, О.Г. Шейкин ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР	220
СД-104	И.М. Бессарабова, В.А. Захаров, Б.А. Уткелов ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА(III) НА УГОЛЬНОМ ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПИРАЗОЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ	221
СД-105	Л.А. Бобкова, Л.Н. Скворцова, М.А. Киселева, Д.Б. Наумова, О.В. Чащина ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ АМФОЛИТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКО- ЗЕМЕЛЬНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	222
СД-106	С. Ю. Братская, А.П. Голиков РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ ПЛОТНОСТИ	223
СД-107	Б.Я. Брянский, Л.И. Шураева, Р.Ю. Бек ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ИОННОГО СОСТАВА ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ (ЭЦ)	224
СД-108	Т.М. Гиндуллина, С.Э. Вагина ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ИНВЕРСИОННО- ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ	225
СД-109	Н.Н. Головнев, И.И. Головнева НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ВНЕДРЕНИЮ ИСЭ В ПРАКТИКУ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	226

СД-110	А.Е. Гражданников, О.П. Шерemet, В.Н. Кобрina ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ	227
СД-111	М.Г. Демидова, В.Г. Торгов, А.Д. Косолапов ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА В ВОДАХ, ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ	228
СД-112	К.А. Дычко, Т.Т. Куряева, Г.Л. Рыжова АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЛИПИДОВ МЕТОДОМ ГЖХ И МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ	229
СД-113	Ю.Н. Елькин, В.Г. Воинов, И.Н. Красикова, В.И. Горбач, П.А. Лукьянов ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА БАКТЕРИАЛЬНОГО ЭНДОТОКСИНА МЕТО- ДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ	230
СД-114	А.А. Ефремов, Н.И. Павленко, А.И. Рубайло ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ НА ХЛОРОФОРМ, ТЕТРАХЛОРИД УГЛЕРОДА И ТРИХЛОРЭТИЛЕН МЕТОДОМ ГЖХ	232
СД-115	Э.А. Захарова, В.А. Колпаков, Ю.А. Булатов, Л.П. Земан СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	233
СД-116	Ю.А. Иванов, С.В. Григорьев, А.Н. Мержа, Д.М. Медведев, М.С. Острaсть АНАЛИЗАТОР ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ С УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ ПРОБ ТА-1	234
СД-117	А.Г. Игнатенко, А.С. Бобрин АВТОХРОМ - МНОГОКАНАЛЬНАЯ СИСТЕМА АВТОМАТИЧЕСКОГО СБОРА И ОБРАБОТКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ	235
СД-118	И.А. Кировская, Е.Д. Скутин НОВЫЙ МЕТОД ОПЕРАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ	237
СД-119	И.А. Кировская, О.А. Старцева, А.В. Юрьева ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	238
СД-120	Н.В. Кобрina, А.Е. Гражданников, В.К. Морозков ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ	239
СД-121	В.В. Коковкин ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ МЕМБРАННОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ВЕЛИЧИН ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИСЭ	240
СД-122	В.В. Коковкин, А.Ю. Набиева, Ю.В. Овчинников, Н.В. Бакаева, И.В. Проскуракова ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОПОНИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИ- ЧЕСКИХ И ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ	241
СД-123	Э.Г. Конакбаева, А.Н. Нефедов, А.М. Тастанова ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА (IV) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ	242
СД-124	Л.Д. Кригер, В.А. Ананьев ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСОНИТРИТА В НИТГАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	243

СД-125	Э.Э. Кузнецова, Т.И. Маякова, В.Г. Леонтьева, Л.В. Клыба, В.Н. Петровская ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КЛИНИЧЕСКОЙ МЕДИЦИНЕ	244
СД-126	С.А. Левицкая, Р.Н. Матакова, О.В. Карпова ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА И ТАЛЛИЯ НА УГЛЕРОД- НОВОЛОКНИСТОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ РТУТЬЮ И ГАЛЛИЕМ ФОРМАХ В ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	245
СД-127	Е.А. Лейтес, И.Е. Стась, И.А. Медведева, И.В. Николаева, О.Г. Себелева ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЕКСАНТИОЛА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	246
СД-128	В.С. Макаренко ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПОД ТОКОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТТРИЯ	247
СД-129	Р.Н. Матакова, Г.Л. Бадавамова, Е.Д. Майер ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕЛИОРАНТОВ В ВЫРАЩИВАНИИ РИСА	248
СД-130	И.И. Медведовская, Ю.А. Медведовская, О.А. Потапова, С.Л. Квашнина, А.И. Солоницына ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СПИРТО-ВОДНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГ- РАФИЕЙ	249
СД-131	Р.С. Мин, И.С. Кузьменко, Т.Л. Николаева, Л.Н. Бауэр, И.А. Савинова АНАЛИЗ СЕРНИСТО-АРОМАТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ НЕФТИ МЕ- ТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	249
СД-132	С.В. Морозов, А.И. Вялков, Г.А. Игонина РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАТУРАЛЬНЫХ И ФАЛЬСИ- ФИЦИРОВАННЫХ ВИНОГРАДНЫХ ВИН И КОНЬЯКОВ МЕТОДОМ ГХ/МС	250
СД-133	С.В. Морозов, А.И. Вялков, Г.А. Игонина, С.А. Ачкалова, О.А. Зуева, С.А. Нехорошев ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИОРИТЕТНЫХ ТОКСИКАНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ГХ/МС	251
СД-134	С.В. Морозов, А.И. Вялков, Г.А. Игонина, С.А. Ачкалова, Г.Н. Орнацкая ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СПИРТАХ И АЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ	252
СД-135	А.П. Недашковский ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd В ВОДАХ ЯПОНСКОГО МОРЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	253
СД-136	В.П. Никитин, Б.П. Борисов, Р.Х. Аккалаева, Н.Н. Тамбовцев, И.К. Фадеева, А.Ю. Бурлакова, В.Д. Емельянова РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ НА ПРОБИРНОМ КАМНЕ	254
СД-137	Г.И. Петрова, М.И. Бычев, Т.И. Быкова, И.Г. Худякова ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕСУРСА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В БУРЫХ УГЛЯХ ЛЕНСКОГО БАССЕЙНА	255
СД-138	В.М. Пичугина О ВОЗМОЖНОСТЯХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В СТОЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ ВОДАХ	257

СД-139	О.И. Соловьева СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТАНДАРТИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ	258
СД-140	П.Д. Халфина, Е.В. Сергеева, Н.В. Борисова ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И РТУТИ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШ- ЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ	259
СД-141	Г.М. Хомушку, С.П. Беляев, Н.И. Сизов, М.В. Архипова ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕНОСНОГО ГАЗОВОГО ХРОМА- ТОГРАФА "ЭХО-П"	260
СД-142	Л.А. Хустенко, Э.А. Захарова, В.М. Пичугина, А.В. Заичко, Т.П. Толмачева, Н.П. Пикула, Е.Г. Гаврилова УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ВОЛЬТАМПЕРО- МЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД И ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОЧВ НА СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	261
СД-143	В.К. Чеботарев, Б.И. Петров, Л.В. Щербакова, И.В. Галкина ДИТИОПИРИЛМЕТАН - НОВЫЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ТИТРАНТ	262
СД-144	В.К. Чеботарев, Т.В. Парнева, А.Е. Мосунова ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ N-СУЛЬФОДИТИООКСАМИДОМ	263
СД-145	А.Г. Школьный, Ю.Н. Елькин ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ГЖХ-ДЭЭ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕ- ДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ХЛОР-ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИ- ЦИДОВ В МОРСКИХ ОБЪЕКТАХ	264
СД-146	Н.А. Ермакова ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ВИСМУТ - ЭДТА	265

РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ

РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ



Applied Research Laboratories

ЛУЧШИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО И РЕНТГЕНО- ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

В 1935 году мы выпустили на рынок первый промышленный спектрограф.

В 1953 году поставили первый спектрометр в Россию.

Сегодня мы предлагаем широкий выбор спектрометров и квантометров для атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа твердых и жидких проб.

Специализированные искровые приборы для промышленности - высокое качество экспресс-анализа при умеренной стоимости:

- Quantoport** Портативный переносной спектрометр для быстрой сортировки металлов в рабочих условиях
- ARL 2460** Квантометр (до 36 аналитических линий) для анализа однотипных матриц; поставляются модификации прибора для анализа сплавов на основе железа, алюминия, меди и пр.
- ARL 3460** Квантометр (до 60 аналитических линий) - наиболее распространенный прибор для анализа всех продуктов металлургического производства
- ARL 4460** Квантометр с оптической системой Пашена - Рунге и генератором искрового разряда с управляемой формой искрового разряда; спектроскопия с разрешением во времени
- QUANTOSHELTER** - полностью автоматизированная лаборатория (пробоподготовка + робот + спектрометр) для установки в цеху или непосредственной близости от него
- SMS-800, SMS-1000** - автоматические системы подачи пробы к спектрометру и анализа

Гибкие оптические спектрометрические системы серии ARL 3500

для высокочувствительного экспресс-анализа:

- *высококласная оптика*

- *источник возбуждения спектра - по выбору:*

исkra, ICP, искpa / дуca, ICP / искpa, ICP / дуca

- ARL 3560** Квантометр с оптической системой Пашена - Рунге с фиксированными каналами (до 60 аналитических линий)
- ARL 3580** 60 каналный полихроматор Пашена-Рунге в комбинации с управляемым компьютером сканирующим монохроматором

Рентгенофлуоресцентные приборы с дисперсией по длине волны

- ARL 8460** Квантометры для одновременного определения до 14 элементов (8460) или до
- ARL 8660** 31 элемента (8660) - незаменимое средство аналитического контроля в условиях стабильной производственной программы
- ARL 8480** Комбинированные приборы - квантометр (до 6 каналов в приборе 8480 и до
- ARL 8680** 22 каналов в 8680) в сочетании с гониометром - гарантия решения любых аналитических задач
- ARL 9400** Сканирующий прибор с микропроцессорным управлением: точность установки гониометра $\pm 0,0002^\circ$ при скорости сканирования до $4800^\circ 2 \theta / \text{мин}$, короткая трубка, до 9 кристаллов, до 4 коллиматоров, 2 детектора

ПРИБОРЫ С МАРКОЙ ARL ИЗВЕСТНЫ ВО ВСЕМ МИРЕ
ARL - ЭТО ГАРАНТИЯ КАЧЕСТВА ПРИБОРОВ И ОБСЛУЖИВАНИЯ

Московское представительство фирмы ARL:

121059 Москва, Бережковская
набережная, 12, Подъезд 15/1

Тел. (095) 240 93 20, 240 98 63, 240 93 86, 931 91 53
Факс: (095) 241 70 88, 931 91 53

Сервисная служба фирмы ARL в СНГ - ТОО "АРЛЕКС":

630128 Новосибирск, ул. Пасечная, 1

Тел. / Факс: (3832) 324831, 324836

АО "ВМК-Оптоэлектроника"

- *Линейки фотодиодов*
- *УФ-ВИД-ИК спектрофотометры*
- *Атомно-эмиссионные спектрометры*
- *Атомно-абсорбционные спектрометры*
- *Рентгеновские дифрактометры*
- *Проекционные оптические сканеры*
- *Медицинские рентгеновские сканеры*



АО «ВМК-Оптоэлектроника» образовано в 1989 году в г.Новосибирске коллективом инженеров Академгородка и завода «Восток» для разработки и выпуска малых серий научных приборов с использованием фотодиодных линеек.

Объединение усилий специалистов в областях электроники, оптики и оптоэлектроники позволило в кратчайшие сроки создать серию оптических спектральных приборов нового поколения, использующих преимущества многоэлементных приемников излучения. Непосредственный контакт, установленный АО «ВМК-Оптоэлектроника» с научными группами СО РАН, применение приборов в реальных научных исследованиях явились катализатором совершенствования аналитических приборов.

Основные направления деятельности:

С 1989 года АО «ВМК-Оптоэлектроника» поставило около 50 анализаторов спектра в крупнейшие научные центры России, такие как ГОИ, ФИАН, ВНИИОФИ, ИАЭ, МЭИ, ГИПО, СО РАН.

АО «ВМК-Оптоэлектроника» - единственная в РОССИИ фирма, производящая цветные проекционные сканеры сверхвысокого разрешения «СКАН-5120» (5120x7000x36бит) для ввода в компьютер карт, изображений трехмерных объектов, а также ввода изображений с микроскопов.

К новейшей разработке относится многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров «МАЭС-10» для коренной реконструкции морально устаревших спектрометров и квантометров отечественного и иностранного производства.

Имеется положительный опыт использования линеек фотодиодов для реконструкции атомно-абсорбционных спектрометров, применения их в рентгеновских дифрактометрах типа «ДРОН» вместо ФЭУ без использования гониометра.

Фирма «ВМК-Оптоэлектроника» занимает лидирующее положение в разработке анализаторов рентгеновских изображений, заменяющих рентгеновскую пленку, и совместно с СКТБ МРТ «МОСРЕНТГЕН» заканчивает разработку рентгеновского диагностического комплекса и флюорографического аппарата.

Фирма «ВМК-Оптоэлектроника» всегда открыта к сотрудничеству по разработке и созданию особо сложного научного и технологического оборудования, использующего в качестве регистрирующих элементов линейки фотодиодов, а также в области освоения серийного производства наукоёмкой продукции.



АО "ВМК-Оптоэлектроника"

Россия, 630090, г.Новосибирск-90, пр. Лаврентьева, 3.

Тел: (3832) 35-43-71, 39-94-29; факс: 35-48-51, 35-43-71.

E-mail: root@vmk.iae.nsk.su, WWW : vmk.iae.nsk.su.

МАЭС-10

Многоканальный Анализатор Атомно-Эмиссионных Спектров

Предназначен для модернизации спектрографов и квантометров отечественного и иностранного производства путем замены фотопластинок и ФЭУ на линейки фотодиодов.

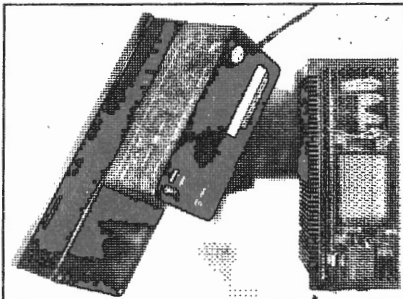
Состоит из фотоприемного блока, выполненного на основе микросборки термостабилизированных фотодиодных линеек, и имеющего фланец стандартной фотокассеты, интерфейса для компьютера IBM PC, блока питания.

Фотодиодные линейки могут быть расположены по кругу Роуанда или по поверхности любой формы.

Основные преимущества:

- долговременная стабильность параметров;
- высокая квантовая чувствительность (до 95%);
- широкий диапазон спектральной чувствительности;
- широкий динамический диапазон (до 10E8);
- отсутствие ошибок ручной обработки;
- отсутствие технологии химической обработки;
- отсутствие ограничений на количество линий;
- возможность анализа формы линии (учет фона);
- мгновенное получение результата;
- простота ведения базы данных и архивов;
- твердотельная технология, надежность;
- компактность и малый вес.

Внешний вид:



Программный пакет "Атом" работает в среде Windows-95 в диалоговом режиме и предоставляет аналитику широкий круг возможностей: визуализация и измерение интенсивности спектральных линии, построение градуировочных графиков с возможностью их стандартизации, расчет концентрации элементов в пробах, метрологическая оценка и статистическая обработка результатов измерений, вывод результатов анализа на печать. Программный пакет содержит базу данных спектрально-аналитической информации, которая может пополняться аналитиком в процессе работы.

МАЭС-инструмент для разработки аналитических методик.

МАЭС позволяет провести коренное обновление стандартного спектроаналитического оборудования с минимальными затратами.

Оставьте рутинный труд компьютеру, используйте МАЭС!



АО "ВМК-Оптоэлектроника"

Россия, 630090, г.Новосибирск-90, пр. Лаврентьева, 3.

Тел: (3832) 35-43-71, 39-94-29; факс: 35-48-51, 35-43-71.

E-mail: root@vmk.iae.nsk.su, WWW : vmk.iae.nsk.su.

АО "ВМК-Оптоэлектроника"

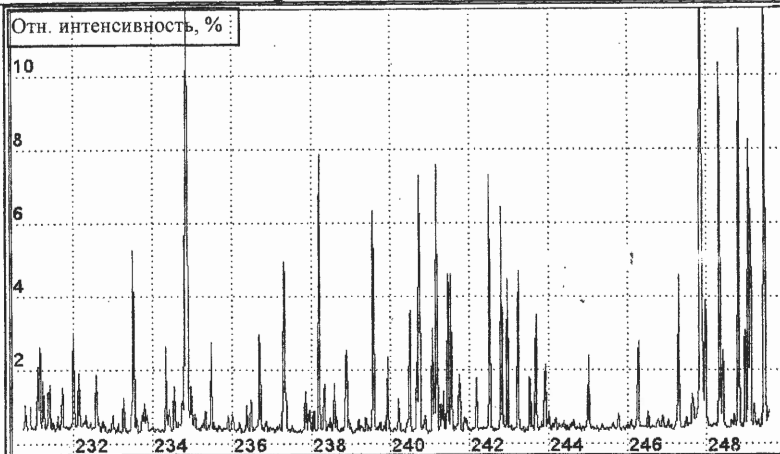


Рис.1. Фрагмент спектра образца сравнения 3.3E-3% масс графитового концентрата.

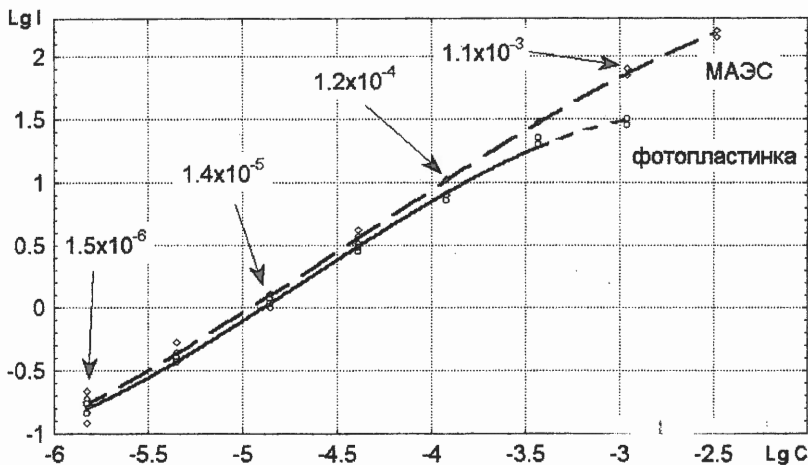


Рис.2. Сравнение градуировочных графиков меди (Cu 327,396)



АО "ВМК-Оптоэлектроника"

Россия, 630090, г.Новосибирск-90, пр. Лаврентьева, 3.

Тел: (3832) 35-43-71, 39-94-29; факс: 35-48-51, 35-43-71.

E-mail: root@vmk.iae.nsk.su, WWW : vmk.iae.nsk.su.

V КОНФЕРЕНЦИЯ “АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА”

под общей редакцией профессора В.В. Малахова

Составители: Т.В. Замулина
Е.Л. Михайленко

Обложка: Н.Ф. Потеряева

Компьютерная вёрстка: Ю.И. Климова
Л.И. Гренбэк

Сканирование и обработка (2019) А.А. Спиридонов
ИК СО РАН

Подписано в печать 11.09.96 Печ. л. 18 Формат 60 x 84/16
Тираж 300 Бумага офсетная №1 Печать офсетная Заказ № 200

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5