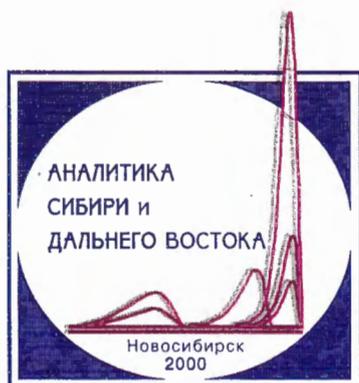
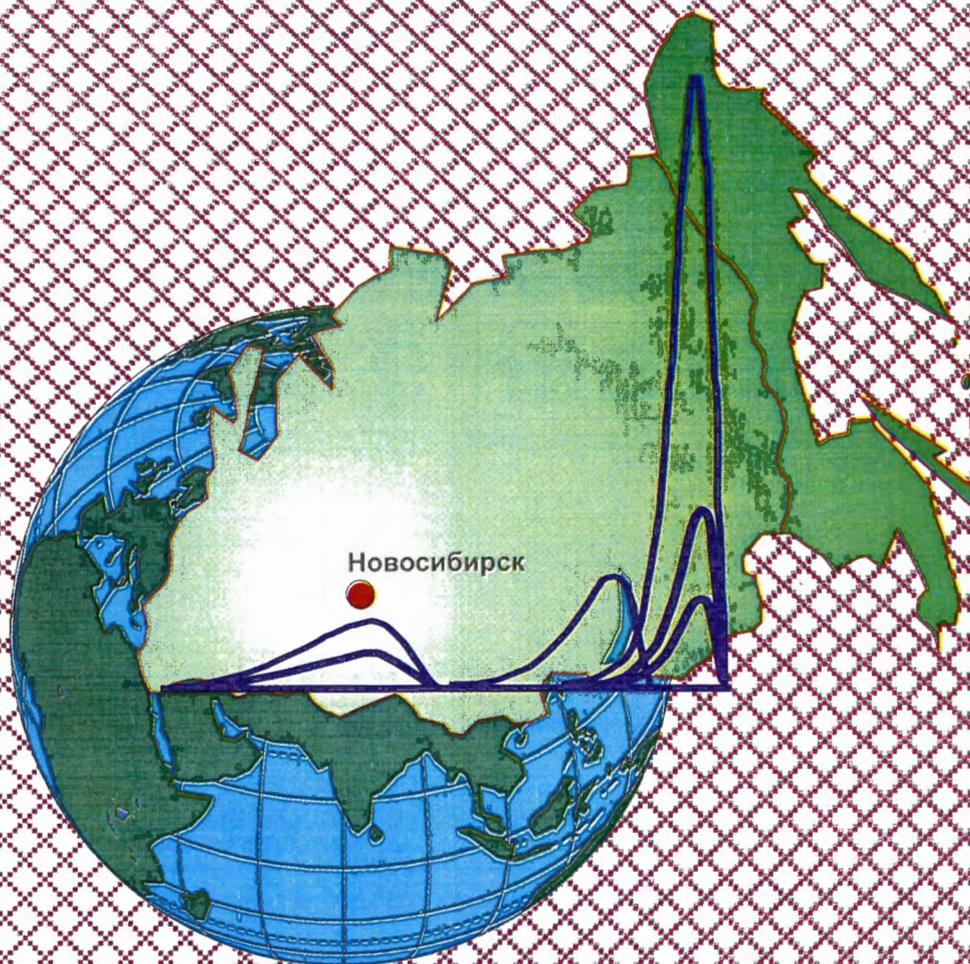


Российская Академия наук
Научный совет по аналитической химии РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН



VI Конференция АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНОГО ВОСТОКА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Новосибирск 2000

Российская Академия наук
Научный совет по аналитической химии РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

**VI КОНФЕРЕНЦИЯ
"АНАЛИТИКА СИБИРИ
И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА - 2000"**

21 - 24 ноября, 2000
НОВОСИБИРСК

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск - 2000

VI Конференции "АНАПИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА - 2000" оказали поддержку:

- Российский Фонд Фундаментальных Исследований, Москва
- Научный Совет по программе «Сибирь», Новосибирск
- Международный благотворительный научный фонд имени К.И. Замараева, Новосибирск
- INTERTECH Corporation, USA
- Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
- Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск
- Институт геологии нефти и газа СО РАН, Новосибирск
- Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения СО РАН
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

к.г.-м.н. Г.Н. Аношин	Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН	Новосибирск
г.х.н. В.И. Вершинин	Омский государственный университет	Омск
к.т.н. В.М. Грузнов	КТИ геофизического и экологического приборостроения	Новосибирск
г.х.н. Б.Г. Деренгяев	Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН	Новосибирск
к.х.н. В.И. Жейвот	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН	Новосибирск
г.х.н. М.С. Захаров	Тюменский государственный университет	Тюмень
акад. Ю.А. Золотов	Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова	Москва
к.х.н. А.Н. Капитонов	Аналитический центр ЯНЦ СО РАН	Якутск
г.х.н. Ю.А. Карбаинов	Томский политехнический университет	Томск
к.х.н. П.Н. Корсун	Институт естественных наук БФ СО РАН	Улан-Удэ
к.х.н. С.В. Качин	Красноярский государственный университет	Красноярск
к.х.н. Т.Г. Папергина	Читинский институт природных ресурсов СО РАН	Чита
к.х.н. Д.Ф. Макаров	АО «Норильский комбинат»	Норильск
г.х.н. В.В. Малахов	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН	Новосибирск
акад. В.Н. Пармон	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН	Новосибирск
г.х.н. П.П. Петров	Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН	Иркутск
г.х.н. Б.И. Петров	Алтайский государственный университет	Барнаул
к.х.н. С.Г. Пушкин	Институт угля и углекислоты СО РАН	Кемерово
к.х.н. Е.Ф. Рагаев	Дальневосточный государственный университет	Владивосток
г.х.н. В.Н. Сидельников	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН	Новосибирск
к.х.н. П.И. Хомик	Хабаровский медицинский университет	Хабаровск
г.х.н. И.Р. Шелпакова	Институт неорганической химии СО РАН	Новосибирск
к.х.н. О.В. Шуваева	Институт неорганической химии СО РАН	Новосибирск

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

г.х.н. В.В. Малахов Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Заместители председателя:

г.т.н. А.И. Сапрыкин Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
к.х.н. В.П. Фадеева Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

Секретарь

Т.В. Замулина Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Члены Оргкомитета:

Н.Ф. Бейзель Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
к.х.н. А.А. Власов Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
к.х.н. О.Н. Никуличева Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск
В.Д. Тихова Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск
к.х.н. П.Н. Шабанова АООТ «Институт Гидроцветмет», Новосибирск

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

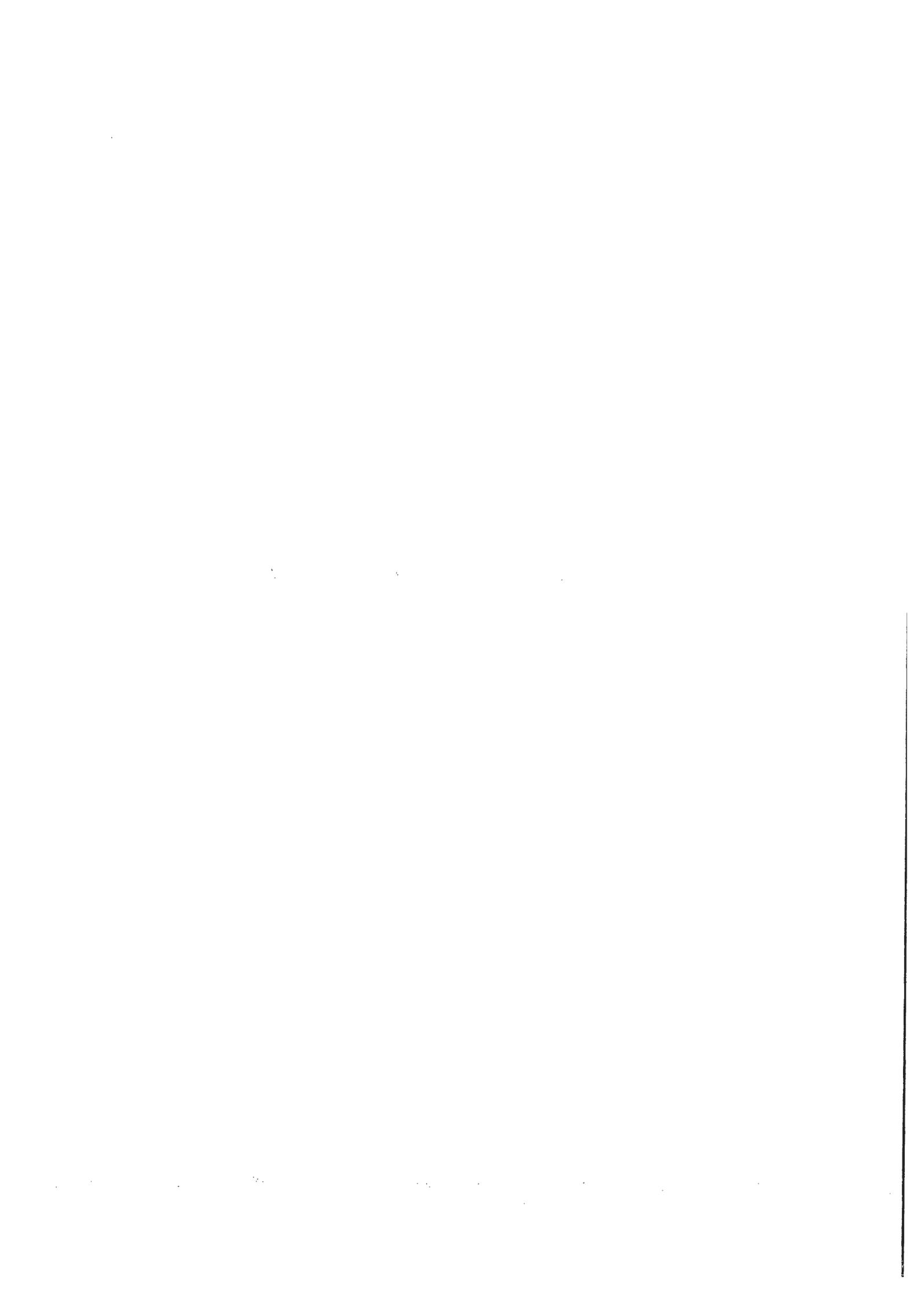
29

30

31

32

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ



АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ПОРОГЕ XXI ВЕКА**Ю.А. Золотов**

*Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, 119899 ГСП-3 Москва, Ленинские горы, МГУ;
Fax: (095)939-4675, e-mail: zolotov@analyt.chem.msu.ru*

В новое столетие аналитическая химия входит с огромным арсеналом методов и средств химического анализа, развитой теорией и общей методологией анализа, богатейшим опытом решения сложнейших практических аналитических задач, широкой сетью лабораторий и мощным кадровым потенциалом. В уходящем веке аналитическая химия считалась одной из наиболее важных областей химии, сейчас она к тому же приобрела черты междисциплинарной науки, что нашло отражение в использовании иных наименований этой науки (аналитика, аналитические науки, химическая метрология и др.).

На рубеже веков определились тенденции, которые, по-видимому, получают развитие в первые годы третьего тысячелетия. В их числе миниатюризация средств анализа вплоть до создания многофункциональных приборов (капиллярный электрофорез, проточно-инжекционные анализаторы) на микроэлектронном чипе. На Питтсбургской конференции 2000 года демонстрировался первый коммерческий прибор такого типа. Карманные же анализаторы для определения одного или даже нескольких веществ стали уже массовыми, например, при анализе воздуха рабочей зоны или при определении растворенного в воде кислорода. С этим отчасти связано и другое направление - все более широкий переход от лабораторного анализа к анализу в тех местах, где находится анализируемый объект. Для этой цели создаются портативные и простые в управлении автономные приборы, тест-средства, соответствующее методическое и метрологическое обеспечение.

Намечается принципиально новый подход к решению проблемы селективности анализа. Использование методологии экспертных систем, распознавания образов, нейронных сетей позволяет получать общую характеристику объекта без избирательного определения индивидуальных компонентов. Наборы неселективных датчиков позволяют создавать очень полезные устройства типа "электронного носа" и "электронного языка". Последний дает возможность, например, быстро обнаружить фальсификацию алкогольной продукции или тип пива. С другой стороны, необычайно быстро развива-

ПЛ-1

ются методы разделения сложных смесей с идентификацией компонентов, определением последовательности расположения фрагментов молекулы и т.д. Ясно, что прежде всего в этом заинтересованы биохимия, молекулярная биология, биотехнология, медицина. Большое число Нобелевских премий в области химии, а также физиологии и медицины присуждено за последние 30 лет как раз за методические работы, позволяющие радикально продвинуться в указанных областях. Начиная с аминокислотных анализаторов, основанных на использовании ионного обмена, создано поразительно много мощнейших приемов и средств расшифровки состава биологически активных соединений. Работы по геному человека - это ведь тоже в очень значительной степени аналитическая работа. Очевидно, что мы можем ожидать дальнейшего прогресса в этих областях, где решающую роль играют различные варианты хроматографии и родственные ей методы.

Отдельные разделы современной аналитической химии - создание методов и средств дистанционного, непрерывного, локального, вещественного анализа; к сожалению, эти направления, несмотря на их важность, в отдельные разделы-то, пожалуй, еще и не оформились (кроме локального анализа).

Заметна стагнация в направлении обеспечения особо высокой точности анализа; за последние 20 лет здесь нет серьезных прорывов. Работы по снижению предела обнаружения продолжаются несколько более успешно, но лишь в специальных условиях, в отдельных системах; в случае массового анализа мешает фоновое содержание определяемых компонентов. Однако, как раз в особых-то случаях достигается иногда фантастическая чувствительность (определение диоксинов, полициклических углеводородов или некоторых щелочных металлов).

Массовый анализ все в большей степени автоматизируется, и этот процесс, несомненно, будет продолжаться. Нельзя не отметить также совершенно новые возможности, которые дает компьютеризация анализа.

Презентационный доклад
THERMO INSTRUMENT SYSTEMS – МИРОВОЙ ЛИДЕР
В АНАЛИТИЧЕСКОМ ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Frederic Ford

*INTERTECH Corporation,
3 Commerce Drive, Suite 301, Atkinson, NH03811, USA
Тел.: (603)8939566, факс: (603)8939279.
E-mail: intertech@intertech.mv.com*

THERMO INSTRUMENT SYSTEMS (THERMO) является подразделением транснационального мега концерна Thermo Electron. В THERMO входит более 70 занимающихся научным приборостроением компаний, среди них – Thermo Jarrell Ash, Nicolet, VG, ARL, Orion, Hilger, Baird, Finnigan, Unicam, Cahn и др.

THERMO – мировой лидер аналитического приборостроения по всем показателям.

С 1998 года THERMO с большим отрывом от остальных конкурентов удерживает первое место в мире по объемам продаж. Объем продаж оборудования в 1999 году составил более 2 млрд долларов.

THERMO является самой быстро растущей среди приборостроительных компаний. Рост продаж в 1999 году составил 26%.

THERMO выпускает самый широкий диапазон оборудования для атомной и молекулярной спектроскопии, общелабораторного оборудования. Нет аналитических задач, для решения которых THERMO не выпускает приборов.

Выпуская приборы всего диапазона от простых до самых сложных, THERMO постоянно создает новые поколения аналитического оборудования. Наиболее яркие примеры – эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой IRIS, масс-спектрометр высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Axiom, ИК-Фурье спектрометр Avatar, атомно-абсорбционный спектрофотометр SOLAAR-M, искровой квантометр со спектрометрией, разрешенной во времени, ARL 4460. Приборы, выпускаемые THERMO, являются лидерами в своих классах оборудования.

Сибирский регион – не исключение в общей картине доминирующего положения THERMO. Например, из восьми масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, находящихся в распоряжении сибирских предприятий и организаций, семь приборов изготовлены на заводах THERMO. Эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой распределены следующим образом: Новосибирск – всего 8 (из них 5 изготовлены на заводах THERMO), Новокузнецк – 3 (2), Норильск – 8 (8), Омск – 2 (0), Красноярск – 11 (10).

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
И МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Г.И. Барам

*Лимнологический институт Сибирского отделения РАН,
664033, Иркутск, а/я 4199. Факс: (3952) 460405. E-mail: baram@mail.ru*

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), являясь, по сути, универсальным высокочувствительным методом химического анализа при исследовании объектов окружающей среды, до сих пор находит относительно ограниченное применение. Особенно хорошо это видно при рассмотрении различных систем химического мониторинга окружающей среды, где к применяемым методам анализа выдвигаются весьма специфические требования. Причины такого отношения к ВЭЖХ связаны с высокой стоимостью аппаратуры и эксплуатационных расходов, с повышенными требованиями, предъявляемыми к квалификации персонала, с отсутствием унифицированных методик анализа и процедур подготовки образцов. Таким образом, очевидно, что внедрению ВЭЖХ в практику должна предшествовать большая подготовительная работа комплексного характера. Такая работа была начата нами более 10 лет назад в Лимнологическом институте СО РАН (Иркутск) в рамках проблемы создания системы химического мониторинга водосборного бассейна оз. Байкал.

Из экономических соображений при создании системы мониторинга было решено ограничить число используемых для химического анализа методов, ориентируясь, главным образом, на такие универсальные, высокочувствительные и высокопроизводительные инструментальные методы как ГЖХ и ВЭЖХ. Так как основным назначением системы мониторинга должно было быть наблюдение за изменением состава воды оз. Байкал, то метод ВЭЖХ виделся доминирующим. Вторым обстоятельством, определяющим выбор этих методов, послужило то, что площадь наблюдаемого района была очень большой и значительную часть данных предполагалось получать с помощью передвижных (автомобильных и корабельных)

лабораторий. В связи с этим используемая аппаратура должна была отвечать требованиям и особенностям таких лабораторий.

К настоящему времени основа для практической реализации системы химического мониторинга водосборного бассейна оз. Байкал практически создана. Основным методом анализа в ней выступает микроколоночная ВЭЖХ, как предельно экономичный вариант жидкостной хроматографии. Главными звеньями системы мониторинга являются следующие блоки:

1. В Сибирском отделении РАН разработан и серийно производится в ЗАО "ЭкоНова" (Новосибирск) и в АО "Бердский электро-механический завод" (Бердск, Новосибирская обл.) портативный, микроколоночный, высокоэффективный и автоматический хроматограф "Миличром А-02", предназначенный для эксплуатации в стационарных и мобильных лабораториях [1]. Хроматограф прошел самые тщательные испытания во многих лабораториях в РФ и за рубежом и везде получил высокие оценки.
2. Разработан и апробирован пакет ВЭЖХ-методик определения в воде, в снеге, в аэрозоле и в почве целого ряда химических веществ (более 100 названий), важных для целей мониторинга. К таким веществам относятся полициклические ароматические углеводороды, фенолы, фталаты, нитросоединения, пестициды, жирные кислоты, фитопигменты, неорганические анионы и катионы.
3. Разработаны учебные пособия и организована система подготовки специалистов в области ВЭЖХ-анализа в рамках учебной программы и периодически проводимых Школ по ВЭЖХ на кафедрах аналитической химии Иркутского и Новосибирского государственных университетов.

Таким образом, на примере создания системы химического мониторинга оз. Байкал показана возможность широкого внедрения ВЭЖХ в практику, и этот опыт может быть использован при разработке других комплексных аналитических программ.

1. G.I.Baram. Portable liquid chromatograph for mobile laboratories. I. *Aims. J. Chromatogr. A*, **728**, No.1-2 (1996) 387-399.

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИК СПЕКТРОСКОПИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ НА
ОСНОВЕ БАЗ ДАННЫХ «МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТР - ФРАГМЕНТНЫЙ
СОСТАВ СОЕДИНЕНИЯ»****Б.Г. Дерендяев, В.Н. Пиоттух-Пелецкий***Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск*

В докладе дается обзор современного состояния в области использования баз данных (БД) по ИК спектроскопии и масс-спектрометрии для решения спектро-аналитических задач органической химии. Обзор по методам «искусственного интеллекта», опирающимся на базы знаний, представлен в работе [1].

Обсуждаются традиционные приемы анализа спектров с использованием БД вида «структура соединения – молекулярный спектр», достоинства и недостатки известных методов решения типичных для молекулярной спектроскопии задач. Особое внимание уделяется перспективам использования баз данных нового типа, в которых структурные формулы соединений, наряду с традиционным представлением в виде молекулярных графов, описаны полными наборами неизоморфных связанных фрагментов. При использовании БД вида «молекулярный спектр - фрагментный состав соединения» открываются новые возможности, обусловленные спецификой описания структурных формул соединений в БД и методами анализа поисковых ответов [2-4]:

- эффективное опознание 2-, 3- и 4-вершинных фрагментов, охватывающих набор практически любых функциональных групп и заместителей;
- эффективное распознавание достаточно крупных фрагментов молекул, построенных из 5-, 6-, 7-связных вершин (скелетообразующих атомов, атомы водорода не рассматриваются как вершины);
- прогноз предполагаемого числа скелетообразующих атомов соединения;
- прогноз молекулярного ИК- или масс-спектра органического соединения заданного строения;
- проверку соответствия предполагаемой структуры соединения экспериментальному спектру на основе покрытия молекулярного графа набором распознаваемых по спектру фрагментов;
- таксономию структурных формул соединений с целью поиска общего для них связанного подграфа. Этот прием позволяет устанавливать крупные структурные фрагменты изучаемого по ИК и/или масс-спектру соединения.

Наряду с перечисленным возможно решение других задач, важнейшие из которых – оптимизация алгоритмов поиска и отбора информации из БД с целью повышения результативности применения БД в аналитической практике.

Литература.

1. М. Е. Эляшберг. //Успехи химии. - 1999. - Т. 68. - С. 579-604.
2. V.N.Piottukh-Peletsky, I.K.Korobeinicheva, T.F.Bogdanova, S.G.Molodtsov, B.G.Derendyaev // Anal. Chim. Acta 409 (2000) 181-185.
3. В.Н.Пиоттух-Пелецкий, И.К.Коробейничева, Б.Г.Дерендяев // Ж. Анал. Хим. 1999, т.54, № 10, с. 1020-1030.
4. В.Н.Пиоттух-Пелецкий, Б.Г.Дерендяев, О.Н.Шарапова // Ж. Структ. Хим. 2000, т. 41, № 2, с. 379-390.

НАДЕЖНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ: ВЫБОР КРИТЕРИЕВ

В.И. Вершинин, Н.Б. Ильичева, И.И. Медведовская, О.В. Соколова, В.А. Топчий

*Омский государственный университет, 644077, Омск-77, пр. Мира 55а;
тел.: (3812) 641201, e-mail: vershin @ chem.omsu.omskreg.ru*

Наиболее современные хроматографы позволяют автоматически идентифицировать компоненты пробы по мере их выхода из колонки, используя табличные значения удерживания. Критерии совпадения обычно задаются пользователем произвольно и одинаково для всех пиков, а надежность идентификации при этом количественно не оценивается. В докладе сообщается об алгоритмах, позволяющих дать априорную вероятностную оценку надежности при заданном критерии совпадения (d), а также оптимизировать величину d . Учитывается воспроизводимость и селективность удерживания, предполагается нормальное распределение случайных и отсутствие систематических погрешностей. База данных должна быть ограничена типом НЖФ, температурой колонки, возможным составом исследуемых смесей и уточнена применительно к конкретной колонке и прибору. Показано, что для отнесения хорошо разрешенных пиков при высокой воспроизводимости и селективности характеристик удерживания пригоден трехсигмовый критерий. При невыполнении этих условий используются алгоритмы, минимизирующие суммарную вероятность обеих идентификационных ошибок (пропуска сигнала и ложного опознания).

Экспериментальная проверка на большом статистическом материале (качественный анализ бензинов по стандартным методикам, хроматографы Perkin Elmer высшего класса, капиллярные колонки, программное обеспечение TurboChrom Navigator и Ріапоеи) в основном подтвердила нормальный характер распределения характеристик удерживания (t) при коэффициенте вариации порядка 0,1%-0,5%. Случайные погрешности для разных пиков одной хроматограммы закоррелированы. Селективность табличных значений t и, соответственно, надежность идентификации при неизменных критериях неодинакова для разных компонентов, что ведет к необходимости диверсификации критериев. Сопоставление разных режимов расшифровки подтвердило теоретические рекомендации.

Так как для повышения надежности идентификации на практике используется повторное хроматографирование пробы в разных условиях, предложено ввести понятие критического числа совпадений. Предложены алгоритмы его расчета на основе схемы Бернулли или с применением оригинального статистического калькулятора.

ПРИНЦИПЫ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.Н. Сидельников, Ю.В. Патрушев

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. Акад. Лаврентьева, 5. E-mail: Vlad@catalysis.nsk.su*

Одним из направлений развития инструментального анализа является разработка методов, которые позволяют существенно уменьшить время анализа и, в идеальном случае, проводить измерение в масштабе реального времени. В случае газо-жидкостной хроматографии стадией, которая лимитирует по времени процесс определения компонентов в смеси, является сам процесс разделения на хроматографической колонке.

Очевидным подходом к сокращению процесса элюирования вещества через хроматографическую колонку является уменьшение влияния диффузионных явлений на процесс разделения. Технический набор методов, который используют при данном подходе, основан на использовании колонок с минимально возможным газовым объемом колонки и тонким слоем жидкой фазы, что приводит к уменьшению времени установления равновесия газ-жидкость (в ряде случаев газ-сорбент).

Прежде всего это короткие капиллярные колонки с малым (10-50 микрон) диаметром капилляра, что позволяет проводить разделение со скоростью до 10^4 теор. тарелок в секунду. Возможно использование микронасадочных колонок, заполненных сорбентом малого диаметра (порядка 10 микрон), что дает возможность элюирования со скоростью 10^3 теор. тарелок в секунду.

При использовании такого рода колонок возникает ряд как фундаментальных, так и технических ограничений по их использованию.

Относительно новым подходом к ускорению процесса разделения являются поликапиллярные колонки, которые лишены ряда недостатков, присущих капиллярным малого диаметра и микронасадочным.

Временная ширина хроматографических пиков для экспрессных колонок может иметь значения 0,05 – 0,1 сек., что предъявляет жесткие требования к регистрирующему тракту хроматографической системы и инжектору. Поэтому, в ряде случаев, при использовании серийной хроматографической аппаратуры затруднительно в полной мере реализовать их скоростные свойства. В работе приведены данные по типичным характеристикам хроматографического пика для экспрессных колонок в сравнении с аналогичными характеристиками для классических колонок других типов. На основании этих данных обсуждаются требования к различным элементам хроматографической системы (инжектор, детектор, электронный усилитель и система обработки данных), которые не внесут искажения в наблюдаемую экспрессную хроматограмму.

ИЗУЧЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СОВРЕМЕННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

А.А. Пупышев

*Уральский государственный технический университет, каф. ФХМА
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Факс: (3432)750196; e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru*

Термохимические процессы, протекающие со всеми составляющими анализируемой пробы в источниках атомизации, ионизации и возбуждения спектров, отличаются, как правило, большой сложностью. Это связано с многокомпонентностью системы (матрица, сопутствующие элементы, аналит, растворитель, химические модификаторы, электрод или подложка, атмосфера), множественностью этапов преобразования аналита до момента генерирования его сигнала, широким температурным диапазоном, неоднородностью, нестационарностью и неравновесностью реальных спектральных источников. Поэтому экспериментальное исследование термохимических процессов в спектральных источниках с целью объяснения наблюдаемых явлений, разработки высокочувствительных и высокоточных методик анализа требуют больших объемов работы. Использование надежных модельных представлений позволяет значительно ускорить решение этих задач и переходить к прогнозированию оптимальных методических условий анализа для конкретных аналитических задач.

В данной работе обоснована применимость равновесной термодинамики к описанию термохимических процессов в спектральных источниках, представлен обзор возможностей и современных достижений этого направления.

Термодинамическое моделирование позволяет учесть конкретный количественный многокомпонентный состав систем, реализуемых в спектральных источниках, необходимые диапазоны температур и давления. При этом возможно прослеживание поведения любого аналита и практически любого компонента пробы в растворенном состоянии, конденсированной фазе (в том числе с учетом образования твердых растворов), газовой фазе и плазме (т.е. с учетом процессов ионизации). На любом этапе моделирования возможна количественная оценка содержания аналита в форме разнообразных индивидуальных веществ, в том числе и в форме, генерирующей

ПЛ-6

аналитический сигнал. Это позволяет прогнозировать оптимальные методические условия анализа.

Возможности метода термодинамического моделирования в приложении к пламенам: расчет температуры и состава газов пламени для любого качественного и количественного состава исходной газовой смеси, в том числе и при введении органических растворителей; определение эффективности атомизации и ионизации аналита, а также эффективности образования его молекулярных соединений; прогнозирование термохимических влияний в конденсированной и газовой фазе, спектральных помех.

Для электротермической атомизации и испарения моделирование позволяет: проследить термохимические процессы на стадиях сушки, пиролиза, атомизации и очистки; оценивать степень участия матрицы пробы, сопутствующих компонентов и материала атомизатора в процессах; описывать механизм действия химических модификаторов и производить их подбор; прогнозировать температуры реализации стадий.

При рассмотрении дугового источника возбуждения спектров с введением пробы из тела электрода возможно: описание процессов в кратере или на поверхности электрода; определение фракционности поступления компонентов; подбор реагентов для повышения или понижения летучести компонентов; определение состава плазменного облака; прогнозирование условий плазмы для регулирования аналитического сигнала.

Для методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием моделирования удастся: описать термохимические процессы для любых плазмообразующих газов, заданной нагрузки плазмы растворителем и пробой; получать полный состав аналитической зоны с учетом одно- и двукратной ионизации атомов; проследить химические и ионизационные влияния в плазме; оценивать потери ионов в ионном пучке; прогнозировать спектральные наложения двукратно заряженных атомных ионов и полиатомных ионов.

Сформулированы основные задачи дальнейшего развития метода термодинамического моделирования для описания термохимических процессов в спектральных источниках, практического применения моделирования в аналитической практике и обучении аналитиков.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ФЕРМЕНТАТИВНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Т.Н. Шеховцова, Н.А. Багирова, И.А. Веселова, Л.Е. Гришина,
С.В. Мугинова, И.Ф. Долманова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119899 Ленинские горы, Москва
Факс: 095-9394675, e-mail: shekhov@analyt.chem.msu.ru*

Известно, что основными достоинствами ферментативных методов анализа являются высокая чувствительность и селективность наряду с экспрессностью, а также простотой аппаратуры и методики эксперимента. Нами предложены новые специфические подходы, позволяющие еще в большей степени улучшить метрологические характеристики этих методов.

Нами установлено, что для значительного повышения чувствительности (в 100-5000 раз) и селективности определения ионов тяжелых металлов по их ингибирующему действию на пероксидазу из корней хрена целесообразно одновременное введение в реакции окисления арилдиаминов либо двух ингибиторов – иона металла и серосодержащего органического соединения (например, Hg(II) и тиомочевины, Bi(III) и дитиотреитола); либо ингибитора и органического соединения, играющего роль второго субстрата фермента в индикаторной реакции (Cd(II) или Pb(II) совместно с диэтилдитиокарбаминатом (ДЭДТК)).

Показано, что для регулирования чувствительности, точности, экспрессности определения неорганических и органических ингибиторов и субстратов ферментов чрезвычайно перспективно применение препаратов ферментов, выделенных из различных источников. Так, установлено, что степень ингибирующего действия на кислые фосфатазы таких анионов, как фторид, вольфрамат, молибдат, зависит от источника фермента: в частности, константы ингибирования кислых фосфатаз из клубней картофеля и проростков пшеницы фторид-ионами равны 0.022 и 8600 мкМ, а нижние границы определяемых содержаний (C_H) фторида с использованием обоих ферментов составили 0,25 и 10 нМ, соответственно. Изучение влияния ряда фенолов на каталитическую активность пероксидаз из корней хрена, клеток люцерны, арахиса, ксилотрофного гриба в реакциях окисления о-дианизидина и 3,3',5,5'-тетраметилбензидина показало, что все изученные ферменты имеют различную

ПЛ-7

чувствительность к ингибирующему действию фенолов и их производных. Это позволило разработать наиболее чувствительные методики их определения ($C_H = 0,2-1,0$ мкМ) с использованием пероксидазы арахиса и гриба. Выяснено также, что щелочные фосфатазы различного происхождения – из кишечника цыпленка (I), тюленя (II), *E. Coli* (III) по-разному относятся к действию ионов тяжелых и переходных металлов, и, в частности, цинк(II), входящий в активный центр этих ферментов, ингибирует фермент (I), не оказывает влияния на активность фермента (II) и активирует фермент (III). Установленное явление позволило разработать различные по чувствительности и селективности методики определения цинка по реактивации апоферментов изученных фосфатаз, впервые полученных нами действием ЭДТА и с применением диализа.

Различное влияние на кинетику ферментативных процессов (в частности, пероксидазное окисление арилдиаминов) в присутствии органических ингибиторов (например, фенилтиомочевины) или вторых субстратов (ДЭДТК) ртути органических соединений (РОС) позволило использовать для их чувствительного и селективного определения различные аналитические сигналы – скорость индикаторной реакции либо продолжительность индукционного периода на кинетических кривых, – изменяющиеся пропорционально концентрации РОС.

Нами показано, что использование носителей, а также модификаторов с различными свойствами для иммобилизации ферментов, способствует значительному повышению активности и стабильности последних, а также чувствительности и точности определения их ингибиторов. Так, применение пенополиуретана в качестве нового носителя (ранее в этих целях были использованы полистирол, бумаги разного типа, силикагели), а хитозана и N-фталилхитозана в качестве модификаторов иммобилизованных пероксидаз и щелочных фосфатаз позволило разработать простые и экспрессные тест-методики определения ртути(II), кадмия(II), свинца(II) и метилртути с C_H 2,5 пг/мл, 1 нг/мл, 0,05 нг/мл и 7,5 пМ, соответственно.

ПРЕИМУЩЕСТВА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАСТВОРЕНИЯ ПРОБ В РЕЖИМЕ ON-LINE

Л.И. Плескач, Г.Д. Чиркова

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

Повышение экспрессности и производительности анализа невозможно без ускорения и автоматизации химического растворения проб. Для выбора эффективных путей решения этой задачи применительно к конкретным объектам анализа необходимо учитывать механизм соответствующих гетерогенных химических реакций. Скорость растворения твердого вещества в жидком реагенте определяется законом действующих масс и термодинамическими условиями проведения процесса. Однако на эти общие закономерности накладываются ограничения, связанные с гетерогенным характером процесса химического растворения: необходимо дополнительно учитывать влияние площади поверхности раздела фаз и скорости массопереноса на границе раздела. Установлено, что скорость растворения минералов и других твердых веществ чаще определяется скоростью диффузионных процессов, а не скоростью химической реакции на поверхности частиц. В случае, когда лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности (растворение легированных сталей), ускорение процесса может быть достигнуто повышением температуры раствора и давления за счет применения автоклавов, при этом скорость химических реакций растет быстрее скорости диффузии.

Очевидно, что для проведения реакции химического растворения в режиме on-line необходимо, чтобы его длительность не превышала 5 мин. Это возможно лишь при диффузионном типе процесса растворения, когда его скорость лимитируется массопереносом. При этом обязательным условием является интенсивное перемешивание реакционной среды. Однако, существует предел интенсификации массообмена перемешиванием из-за способности твердых частиц удерживать на поверхности тонкий неподвижный (диффузионный) слой раствора. Дальнейшее ускорение растворения может быть достигнуто применением средств интенсификации массопереноса, воздействующих непосредственно на диффузионный слой частиц. Наиболее эффективно в этом отношении наложение внешних силовых полей - электромагнитного, высокочастотного, постоянного электрического, ультразвукового. Для режима on-line значительные технические преимущества имеет ультразвук (УЗ). Микроволновое излучение позволяет ускорить не только массоперенос, но и химические реакции, однако аппаратное

ПЛ-8

оформление для режима on-line получается значительно сложнее УЗ генератора. На сегодня только УЗ методы растворения обладают рекордной экспрессностью - за 5 минут золото полностью извлекается из навески массой 50 г. Авторами разработан, многократно испытан, аттестован и внедрен экспрессный атомно-абсорбционный метод определения золота и серебра с УЗ растворением проб массой 50 г, который не уступает пробирному методу по представительности и надежности. Устройство для его реализации "УДАР" позволяет вести анализ порошковых проб в непрерывном режиме (on-line) с производительностью 30 проб/час при навеске 10-50 г. По сравнению с обычным кислотным растворением проб УЗ метод обеспечивает сокращение расхода кислот в 2-3 раза, выброса их паров в атмосферу примерно в 100 раз, расхода электроэнергии в 30-40 раз. Надежность и правильность результатов анализа с использованием предлагаемого устройства подтверждена многочисленными испытаниями в авторитетных лабораториях. Три методики атомно-абсорбционного определения цветных металлов, золота и серебра с УЗ растворением официально признаны пригодными для подсчета запасов месторождений.

Методики экспрессного определения золота и серебра по надежности и представительности не уступают пробирному методу, при этом длительность анализа единичной пробы не более 10 минут даже при навеске 50 г. Важным преимуществом УЗ метода по сравнению с пробирным является компактность устройства "УДАР" (масса до 25 кг, габариты 500x500x300 мм, мощность до 0,5 кВт), исключение выбросов свинца в атмосферу, сокращение энергозатрат в 10-20 раз, возможность обслуживания неквалифицированным персоналом. Поскольку состыковка устройств с анализатором ААС или ИСР осуществляется только за счет присоединения тонкого выходного шланга к капилляру распылителя, не существует ограничений по типам приборов - устройство может обеспечивать автоматический анализ в паре с любым коммерческим анализатором с производительностью 30-60 проб/час. Дисперсионный анализ составляющих суммарной погрешности показал, что вклад этапа растворения пробы в режиме on-line не превышает 10%, тогда как погрешность фотометрирования достигает 90%. Следовательно, повышение точности анализа может быть достигнуто использованием ААС более высокого класса точности.

Другие важные области применения метода - экология и агрохимия. Возможность за несколько минут в режиме on-line провести анализ проб почвы массой до 100 г на техногенные загрязнения в настоящее время очень актуальна.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ БЕЗЭТАЛОННЫХ СТЕХИОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

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

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

Стехиографические безэталонные методы молекулярного и фазового анализа позволяют проводить качественное и количественное определение химических соединений по их главному признаку – стехиометрии элементного состава. В докладе приведены новые результаты, полученные в теории, методологии и практике двух стехиографических методов – дифференцирующего растворения (ДР) и ионной хромато-стехиографии (ИХС).

Метод ДР. В ряду методов определения состава и структуры твердых веществ (РФА, ЯМР, ЭПР, ЯГР, ИК, КР и др.) ДР является единственным безэталонным методом быстрого определения стехиометрического состава (простейших формул) и количественного содержания фаз в многоэлементных гетерофазных веществах.

Теория ДР. Для модельных систем получены зависимости, связывающие селективность разделения смесей фаз с условиями динамического режима их растворения. Наибольший интерес представляет зависимость степени соразстворения фаз от вида функции изменения концентрации растворителя во времени. Для пространственно неоднородных фаз переменного состава сформулирован принцип аффинности их стехиограмм, позволяющий идентифицировать такие фазы в составе гетерофазных веществ.

Методология ДР. Получил дальнейшее развитие уникальный способ стехиографического титрования, позволяющий оптимизировать процесс последовательного растворения фаз при анализе объектов, для которых не известны ни число фаз и их количественное содержание, ни элементный состав и стехиометрия, ни реальная структура и скорости растворения фаз. Изучены и классифицированы факторы, которые в той или иной степени ограничивают аналитические возможности ДР. Эти факторы обусловлены химической природой и реальной структурой твердых веществ, некоторыми эффектами реакций между твердыми веществами и растворителями, а также возможностями детектора-анализатора и конструктивными особенностями стехиографа.

ПЛ-9

Области применения метода ДР. Основная область применения ДР – фазовый анализ разнообразных веществ и материалов (гетерогенные катализаторы, ВТСП (керамика, кристаллы, пленки), люминофоры, неорганические пигменты, магнитные материалы, минералы, природные аэрозоли, археологические находки, металлургические продукты (шлаки, пыли), продукты механохимической активации и др.). В последнее время ДР все чаще используют при физико-химических исследованиях (характеристика химической «однородности-неоднородности» и реакционной способности твердых фаз, изучение кинетики и механизма (химизма) процессов превращения твердых веществ). Метод ДР находит применение в препаративной и синтетической химии (разделение сложных гетерофазных образцов на более простые смеси или индивидуальные фазы, прецизионное корректирование фазового состава твердых веществ).

Метод ИХС. В 1998 году в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН был создан первый образец стехиографа, в котором ионный хроматограф «Цвет-3006» сочленен с многоэлементным детектором-анализатором АЭС ИСП – атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно связанной плазмой («VAIRD», США). Разработан пакет программ для ЭВМ, позволяющий проводить как расчеты для нахождения стехиометрических формул и количественного содержания разделяемых соединений, так и метрологическую оценку результатов анализа.

Для определения методом ИХС анионного состава были использованы водные растворы сульфоталоцианинов Co, Ni, Cu, гетерополисоединений (P-Mo, Si-Mo, As-W) и смесей сульфита и селеносульфата натрия. При проведении анализа не было необходимости в хроматографировании стандартных растворов соответствующих анионов, поскольку АЭС ИСП калибровали по стандартным растворам определяемых элементов.

В докладе сделан вывод о том, что конструирование аналитических приборов с учетом принципов стехиографии позволяет существенно расширить возможности различных методов при молекулярном (ионном, фазовом) анализе многих сложных веществ, прежде всего – неизвестного состава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 00-03-32516).

ПРОГРАММНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

А.Г. Терещенко, О.В. Терещенко, В.В. Соколов, Р.Ш. Юнусов

*НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете,
634050, Томск, пр. Ленина, 2а,
факс: (3822) 418-560, E-mail: admin@admin.hvri.tpu.edu.ru*

Автоматизированное рабочее место (АРМ) «Химик-аналитик», разработанное в НИИ высоких напряжений при ТПУ, применяется для информатизации деятельности аналитических лабораторий промышленных предприятий. Основными структурными элементами этой автоматизированной системы являются пять блоков, состоящие, в свою очередь, из отдельных баз данных (справочников) и форм ввода.

В блоке **«Объекты и методы анализа»** накапливаются сведения об объектах анализа, нормативных показателях их качества, методах и методиках количественного анализа. В качестве объектов анализа могут быть: природные и сточные воды, выбросы в атмосферу, промышленные отходы, исходное сырье, готовая продукция и т.д.

Блок **«Производство»** содержит информацию о предприятии в целом, отдельных цехах и технологических установках. База данных «Контрольные точки» осуществляет связь между блоком «Производство» и блоком «Объекты и методы анализа». Здесь же осуществляются расчеты выбросов загрязняющих веществ в атмосферу (например, от трубы, циклона).

В блоке **«Лаборатории»**, помимо общей информации о лабораториях, хранятся списки контрольных точек и методик, соответственно контролируемых и используемых данной лабораторией. Центральной частью этого блока является база данных «Лабораторный журнал», куда заносятся результаты анализа, и где производится их метрологическая обработка: проверяется применимость используемой методики по диапазону концентраций определяемого вещества, определяется среднее значение, сходимость параллельных определений, рассчитывается погрешность результата, полученное значение сравнивается с нормой для данного показателя. В «Лабораторный

ПЛ-10

журнал» помимо исходных данных, при необходимости, заносятся и промежуточные результаты расчетов.

Программный блок **«Документооборот»** позволяет организовывать запросы по полям «Лабораторного журнала», на их базе создавать отчеты и представлять их в виде выходных документов лаборатории.

«Аналитический» блок позволяет оценивать содержание «Лабораторного журнала», выходных документов данного предприятия и производить по ним гибкие выборки, производить сопоставительный анализ сведений из баз данных по выбранным критериям. Этот блок содержит три формы: «Диспетчер отчетов», «Выявление нарушений» и «Графики». С помощью первой формы из всего массива документов, хранящихся в базах данных АРМ «Химик-аналитик», по заданным критериям осуществляется поиск необходимых документов и отчетов с последующим их просмотром и распечаткой на бумажном носителе. Форма «Выявление нарушений» производит поиск именно тех документов, в которых содержится информация о превышении нормативов качества. Форма «Графики» предназначена для табличного и графического отображения изменения состава анализируемых объектов для заданной контрольной точки в зависимости от времени или вида технологической цепочки.

Гибкая структура автоматизированной системы позволяет использовать АРМ на всех предприятиях независимо от их размера и отраслевой принадлежности. В ближайшее время АРМ станет необходимым для химика-аналитика в такой же мере, как современные специализированные компьютерные программы для бухгалтера. В дальнейшем планируется развитие данной компьютерной программы и превращение ее в электронную основу системы качества на предприятии.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ В ГЕОХИМИИ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Л.Л. Петров

*Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, а/я 4019,
факс: (3952) 46-40-50; E-mail: petrov@igc.irk.ru*

При рассмотрении вопроса об использовании стандартных образцов (СО) для метрологического обеспечения аналитики при выполнении геохимических программ различной сложности автором было обращено особое внимание на недостаточность существующих подходов при обеспечении достоверности аналитических данных. Необходимо, чтобы система управления качеством аналитических работ (УКАР) в большей мере, чем это существует сейчас, обеспечивала профилактику возможных ошибок, т.е. обладала свойством предупреждения их возникновения (профилактичность по А.Б.Шаевичу).

Введено понятие сложности аналитических программ, основывающееся на учете их многофакторности и многоуровненности каждого фактора. Формула сложности аналитических программ может выглядеть как $\sum_{i=1}^n C_i M_i L_i t_i$ - для самой простой, когда анализируется содержание одного элемента ($\sum_{i=1}^n$) в одном виде анализируемых сред (C_i) по одной методике (M_i) в одной лаборатории (L_i) в течение однократного аналитического исследования (t_i). Для самой сложной программы, когда обеспечивается проект типа геохимического картирования больших территорий, исследуется множество элементов ($\sum_{n=1}^n$) в нескольких природных средах (C_n) большим количеством аналитических методов (M_n) в различных аналитических лабораториях (L_n) в значительный отрезок времени (t_n), формула такова $\sum_{n=1}^n C_n L_n M_n t_n$.

На основе многолетних данных материалов по простым аналитическим программам (обычная формула $\sum_{i=1}^n C_i M_i L_i t_n$), связанным с использованием химико-спектральных методов (обычная формула $\sum_{i=1}^n C_2 M_i L_i t_n$) результатов обработки данных межлабораторных экспериментов (формула $\sum_{i=1}^n C_i M_n L_n t_n$) получены оценки общих для таких программ погрешностей.

Несомненно, что величина S_r , характеризующая погрешности аналитических программ межлабораторного эксперимента (МЛЭ) и межлабораторного контроля (МЛК) в среднем в 2-3 раза выше, чем для более простых программ и характеризуется величиной близкой к 0,5-0,55. Детальным исследованием имеющихся материалов показано, что наибольшая доля в величине погрешности, характерной для данных МЛЭ, обеспечивается за счет межлабораторной ошибки. Зафиксированы и некоторые исключения, когда определяющей может быть межметодная погрешность.

ПЛ-11

Обработка накопленного аналитического архива, с выделением основных составляющих погрешности, дает возможность сделать вывод о том, что в величине общей погрешности анализа, осуществляемого в значительные сроки, существенную долю составляют погрешности градуировок. Этот же вид погрешности является определяющим в величине межлабораторной ошибки при осуществлении МЛЭ, что подтверждается в работе лучшим качеством результатов, поставленных «дисциплинированными» лабораториями (применявшими в эксперименте соответствующие СО). Тезис о существенной доле в величине общей погрешности анализа (S_r) погрешности, связанной с недостатками градуирования (S_r^{cp}), позволяет в принципе говорить о возможности получения тех же самых результатов аттестации (по величине погрешности установленного содержания) при значительном уменьшении числа участников МЛЭ, что, несомненно, сейчас крайне актуально.

К наиболее сложным проектам в нашей практике мы относим проект МГХК с формулой сложности $\text{Э}_n\text{С}_n\text{М}_n\text{Л}_n\text{t}_n$, который, к сожалению, не был развернут полностью. В связи с этим, реальных оценок общих погрешностей его аналитической программы мы не имеем. Такая оценка выполнена расчетно, на основе имеющихся данных по более простым программам и минимальным значениям некоторых параметров формулы сложности. Представляется, что полученные оценки погрешностей различных по уровню сложности программ отражают реальное состояние дел. Это значит, что в случае осуществления наиболее сложных программ, с участием многих (нескольких) лабораторий, имеется большая вероятность не достичь запланированных в проекте целей. Позитивное решение вопроса возможно с учетом тезиса о существенной доле погрешности градуирования в величине общей погрешности анализа. Именно на этой основе возникло и было предложено применение при осуществлении наиболее крупных аналитических программ обязательной минимальной коллекции (ОМК) стандартных образцов.

Дополнительным фактором, способствовавшим выдвижению данного предложения, явилась реальная возможность обеспечить все лаборатории-участницы такого проекта единой ОКМ, основанной на финансово-доступных образцах, разработанных в СССР (и России). Это как раз тот случай, когда прямое применение СО может быть более предпочтительным по сравнению с вариантом двух или трехступенчатой иерархической подсистемы образцов (Шаевич, 1987).

В докладе рассмотрены также возможности использования архива данных по аттестации СО для оценки состояния аналитики (характеристика аналитического метода, сравнительная оценка уровня работы сообщества лабораторий).

Презентационный доклад

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. ПРИБОРЫ КОМПАНИИ NICOLET INSTRUMENT CORPORATION

А.В. Беляев

Московское представительство компании INTERTECH Corporation (США)

Молекулярная спектроскопия, и в первую очередь спектроскопия в инфракрасной области спектра, является одним из важнейших и наиболее универсальных методов исследования структуры различных веществ.

С появлением ИК-Фурье спектрометров, сменивших традиционные дисперсионные приборы, инфракрасная спектроскопия сделала огромный шаг вперед и дала исследователям новые возможности, недоступные ранее.

Компания Nicolet Instrument Corporation является пионером в области создания коммерческих ИК-Фурье спектрометров. Именно Nicolet Instrument выпустила в 1976 году первый серийный прибор такого типа. Начиная с этого момента Nicolet Instrument вышла в лидеры среди производителей оборудования для ИК-спектроскопии и в настоящее время является крупнейшим в мире производителем, удерживая 40% мирового рынка приборов для ИК-спектроскопии.

Сегодня производственная программа фирмы Nicolet Instrument включает семь моделей ИК-Фурье спектрометров, три модели спектрометров комбинационного рассеяния, три модели ИК-микроскопов и две модели микроскопов комбинационного рассеяния, различные приставки и аксессуары для пробоподготовки, а также ряд специализированных приборов, созданных на базе ИК-Фурье спектрометров.

Кроме того, компания Nicolet Instrument является признанным лидером в области создания программного обеспечения для ИК- и КР-спектроскопии, работающего в среде Windows. Первый программный пакет OMNIC 1.0 был выпущен на рынок в 1990 году. В настоящее время все спектрометры Nicolet Instrument комплектуются 32-х битным программным обеспечением OMNIC 5.1b, обладающим широкими возможностями по управлению прибором, математической обработке спектров, поиску по библиотекам ИК-спектров, количественному анализу и т.д.

В настоящее время в самых различных организациях во всем мире эксплуатируется более 10,000 спектрометров Nicolet Instrument и это количество продолжает постоянно расти, одновременно расширяется круг областей применения данного оборудования.

Презентационный доклад

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРОВ THERMO JARRELL ASH SOLUTIONS (TJA, VG, UNICAM AA) ДЛЯ АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Г.Л. Бухбиндер

*Красноярское представительство INTERTECH Corporation,
660012 Красноярск, ул. Гладкова, 6, 12-й этаж
Тел. (3912)361490, (3832)335315, факс (3912)666786, (3832)335315.
E-mail: intertech@nsu.ru*

Основу современного атомно-спектрального анализа составляют четыре ключевых метода: атомно-абсорбционный (АА), атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (АЭ-ИСП), масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и масс-спектральный высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой (МСВР-ИСП).

Компания Thermo Jarrell Ash Solutions (TJA Solutions) производит оборудование для использования этих методов. TJA Solutions была образована в 2000 году объединением компаний TJA, VG Elemental и Unicam AA. Это объединение позволило предложить пользователю новое поколение приборов, основанных на самых передовых технологиях.

Для АА метода предлагается спектрометр серии SOLAAR M. Конструкция прибора, основанная на эшелле спектрометре, предусматривает одновременное бескомпромиссное размещение пламенного и электротермического атомизатора (ЭТА), учет неселективного поглощения в ЭТА с применением Зеемановского и/или дейтериевого корректора фона, минимальный расход газов и пробы при атомизации в пламени.

Спектрометр IRIS Advantage ICAP объединяет скорость и точность одновременного АЭ-ИСП спектрометра с гибкостью последовательного. Это обеспечивается применением CID-детектора (детектора с инжектируемым зарядом), что делает IRIS Advantage ICAP самым мощным из когда-либо созданных АЭ-ИСП спектрометров. CID-детектор, состоящий из 262000 светочувствительных пикселей, обеспечивает измерение любых аналитических линий и одновременный учет фона в диапазоне 167-800 нм. В спектрометре может быть использовано аксиальное и/или радиальное наблюдение ИСП.

В МС-ИСП спектрометре PQ ExCell реализованы новые технологии PlasmaScreen и SST, направленные на снижение фона из-за многоатомных ионов, образованных аргонном. Plasma Screen автоматически реализует режим «холодной» плазмы, уменьшая образование многоатомных ионов и делая возможным определение таких элементов, как Li, Na, K, Ca, Fe на уровне нг/л. SST технология основана на столкновении ионного пучка с гелием. Количество многоатомных ионов значительно уменьшается, так как они после столкновения распадаются на составляющие их компоненты. Это дает возможность определять K, Ca, Cr, Fe, Cu, As, Se на уровне нг/л.

Для полного отделения определяемых элементов от влияющих многоатомных ионов предназначен МСВР-ИСП спектрометр Axiom. Он может быть использован для определения изотопных соотношений с точностью до 0.003% отн.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ****Ю.С. Шафринский, С.С. Беднаржевский***Институт нелинейных исследований, Новосибирск
Т/ф: (383 2) 48 62 49, E-mail: Sibnptip@mail.ru*

Во всех промышленно развитых странах вопросам выпуска и применения стандартных образцов (СО) уделяется самое пристальное внимание.

Созданные нами СО почв элементного состава и агрохимических показателей [1], а также СО растительных материалов элементного состава, биохимических показателей и радионуклеидов [2] повсеместно используются в аналитических лабораториях РФ и Стран ближнего зарубежья. Общее количество лабораторий, в которые внедрены данные образцы, составляет около 500. В связи с широким спросом на СО и достаточным их количеством для дальнейшего использования сроки действия многих образцов почв и растений продлены Госстандартом России до 2002 г. [1, 2].

В 1995 г. разработаны и утверждены Госстандартом России до 2005 г. пять СО контрастных почв, в которых аттестованы до 40 разнообразных агрохимических показателей, включая и подвижные формы техногенных микроэлементов.

Многолетние работы по выпуску различных продуктов биологического происхождения [2] были продолжены и завершились в 1999 г. созданием четырех отечественных образцов состава животных органов и тканей (мясо говяжье, печень говяжья, кровь и кость крупного рогатого скота), а также золы пяти биоматериалов.

В межлабораторных исследованиях химического состава указанных образцов активно участвовали сотни аналитических лабораторий России, а также стран ближнего и дальнего зарубежья. Благодаря их усилиям удалось аттестовать в образцах до 70 различных показателей. К настоящему времени они прошли метрологическую экспертизу и направлены на утверждение Госстандартом РФ с последующим включением в Государственный реестр средств измерений. Завершены также работы по выпуску новой серии СО состава почв и растений.

С 1995 по 1998 г. созданы и после утверждения Госстандартом России внедрены в народное хозяйство страны четыре СО водок и два СО этилового пищевого спирта разной степени очистки. Они аттестованы на большее число показателей для метрологического обеспечения физико-химических и газохроматографических методов

ПЛ-12

анализа [3, 4]. В 1999 г. для контроля за содержанием токсичных микропримесей по ГОСТ 30536-97 разработан комплект из четырех СО этилового пищевого спирта с различными концентрациями загрязнений, а также один СО этилового синтетического спирта. Данные образцы утверждены Госстандартом России и внесены в Государственный реестр средств измерений. Аналогичные работы с 2000 г. проводятся и по созданию серии СО водок разного качества.

Таким образом, в 2000 г. нами завершается создание единой системы стандартных образцов. Она включает около 70 СО состава почв, растений, мяса и мясопродуктов, золы биоматериалов, спиртов, напитков (водки и др.). Использование этих образцов играет определяющую роль для достижения требуемой точности измерения показателей безопасности и качества сельскохозяйственного сырья на всех этапах технологической цепочки его производства и переработки, начиная от почвы до готовых продуктов питания [5, 6].

Литература

1. Шафринский Ю.С., Самохвалов С.Г., Беднаржевский С.С., Акинина Е.В., Налобин Д.П. Государственные стандартные образцы состава почв. – Новосибирск. Изд. МАСС, 1998, 28 с.
2. Шафринский Ю.С., Самохвалов С.Г., Беднаржевский С.С., Акинина Е.В., Налобин Д.П. Государственные стандартные образцы состава растительных материалов. – Новосибирск. Изд. МАСС, 1998, 24 с.
3. Беднаржевский С.С., Шафринский Ю.С., Верясов Ю.В., Сажинов Г.Ю., Налобин Д.П. Государственные стандартные образцы состава водок. – Новосибирск. Изд. МАСС, 1998, 28 с.
4. Беднаржевский С.С., Шафринский Ю.С., Ухов Г.Я., Налобин Д.П., Смирнов Г.И., Акинина Е.В. Государственные стандартные образцы состава этилового спирта. – Новосибирск. Изд. МАСС, 1998, 24 с.
5. Беднаржевский С.С. Агромониторинг и контроль качества сельскохозяйственной продукции. Монография. – Новосибирск: СО МИНИ РАН, 1996, 256 с.
6. Сажинов Г.Ю., Беднаржевский С.С. Экологическая безопасность пищевой продукции. Монография. – Новосибирск: СО МИНИ РАН, 1999, 416 с.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ

С.Б. Шубина, М.Е. Трофимова, Т.А. Мельничук, А.А. Бальчугов

*Государственный научный центр Российской Федерации
ОАО «Уральский институт металлов» (ГНЦ РФ ОАО «УИМ»),
Екатеринбург, 620219, ГСП 174, ул. Гагарина, 14
Факс: (3432) 74-14-33, E-mail: root@sam.e-burg.ru*

Обсуждается состояние проблемы, её специфика, трудности, задачи и новые разработки в области создания стандартных образцов (ГСО, СО) для определения кислорода, водорода, азота в металлах.

Выполнен обзор действующих в России, СНГ и за рубежом ГСО (SRM) чёрных и цветных металлов, сплавов на их основе; оценивается их метрологическое значение.

Исследованы особенности и стабильность дисперсных СО для определения кислорода и азота, изучена полнота метрологических функций подобных СО, установлены ограничения.

Приведены данные исследований в области новых перспективных разработок (СО для спектрального анализа, фракционного газового анализа кислородосодержащих фаз, определения кислорода в меди и др.).

**ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ СО СОСТАВА ЧИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ, АТТЕСТУЕМЫХ РАСЧЕТНЫМ СПОСОБОМ**

Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, В.Н. Музгин

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, УГТУ, Физико-технический факультет

В настоящем сообщении обобщен опыт создания, аттестации и применения СО состава чистых материалов, предназначенных для метрологического обеспечения методик элементного анализа, накопленный кафедрой ФХМА УГТУ-УПИ. Показано, что в этом случае предпочтительным является метод синтеза материалов с аттестацией по процедуре приготовления. Оптимальный способ введения аттестуемых элементов состоит в обработке растворами их соединений специально подготовленной дисперсной основы с последующей термической обработкой в контролируемой атмосфере. Рассмотрены вопросы выбора соединений, несущих аттестуемые элементы, способов перевода их в раствор, режимов термической обработки композиций, оценки качества применяемых реактивов, позволяющих осуществить в ходе синтеза контроль за содержанием примесей. На этой основе разработаны конкретные методики внесения около 50 элементов в оксидные, карбонатные, металлические матрицы и графитовый порошок. Предложены конструкции измельчителей и гомогенизаторов, обоснованы условия их применения, обеспечивающие высокую эффективность и практически полную стерильность операций. Отработана технология получения некоторых металлических СО методом порошковой металлургии. Изучены вопросы определения погрешности аттестованных значений, даны рекомендации по оценке и учету отдельных компонент, обусловленных неоднородностью и нестабильностью материалов, а также возникающих в ходе синтеза. Подчеркнуто, что при аттестации по процедуре приготовления одним из важнейших и трудоемких этапов является установление состава основы. Рассмотрены особенности применения СО для градуировки средств измерений, аттестации СОП, метрологической аттестации и контроля погрешностей МВИ. Обзором характеристик разработанных нами 15 типов ГСО показана эффективность рекомендаций, приведенных в данной работе.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

А.И. Сапрыкин, Г.Н. Аношин*

*Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева 3. E-mail: saprykin@che.nsk.su*

**Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск*

В последнее десятилетие в связи с требованиями современных технологий к чистоте материалов и реактивов, исследованиям в области геологии, геохимии, геохронологии и объектов окружающей среды произошло стремительное развитие высокочувствительных и прецизионных методов элементного анализа самых разнообразных объектов. Одним из наиболее информативных и быстро развивающихся методов является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Высокая эффективность ионизации и относительная простота фонового масс-спектра послужили основной причиной применения индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов в масс-спектрометрии. В первых приборах этого типа использовали квадрупольные масс-анализаторы низкого разрешения, что существенно ограничивало определение микроэлементов вследствие наложения молекулярных ионов, образующихся в аргоновой ICP плазме. В приборе нового типа, каким является ICP-MS "ELEMENT", используется масс-анализатор секторного типа с обратной геометрией Нира-Дженсона. Этот прибор обеспечивает три степени разрешения: $m/\Delta m = 300, 3000$ и 8000 , что достаточно для разделения пиков аналитических ионов и молекулярных ионов плазменного газа и растворителя (ArH_n^+ , ArO_n^+ , $Ar(OH)_n^+$, ArN_n^+ и др). В результате пределы обнаружения большинства элементов достигают рекордных значений до $1-10$ пг/г или $1-10$ ppt при анализе водных растворов неорганических кислот. Еще одним преимуществом ICP-MS является возможность определения изотопных отношений, что позволяет решать многие фундаментальные проблемы геохронологии и палеоклимата, а также устанавливать источники антропогенного загрязнения природных объектов.

Существенным достижением в области анализа микрообъектов является сочетание ICP-MS с устройством для лазерной абляции (LA), позволяющим с высокой чувствительностью до $10^{-7}\%$ (1ppb) анализировать твердые образцы с пространственным разрешением до 10 мкм. Метод LA-ICP-MS позволил провести уникальные минерало-геохимические исследования распределения редкоземельных элементов в минералах ультраосновных мантийных включений.

ЭКСПРЕССНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДЛЯ МАССОВЫХ АНАЛИЗОВ

В.М. Грузнов, В.Г. Филоненко, А.Т. Шишмарев

*Конструкторско-технологический институт геофизического и
экологического приборостроения Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, факс: 332-904; E-mail: majak@uiggm.nsc.ru*

Экспрессное определение следовых количеств органических веществ в полевых (внелабораторных) условиях имеет актуальное значение для существенного повышения качества контроля вредных веществ в жизненно важных объектах окружающей среды, включая питьевые и поверхностные воды, почву, воздух жилой зоны и рабочих мест, продукты питания. Проблема массового контроля взрывчатых веществ (ВВ) имеет особое значение в борьбе с терроризмом. Наличие аналитического прибора на месте отбора проб значительно ускоряет процесс обследования большого числа объектов. С другой стороны, вполне очевидны преимущества применения экспрессных анализаторов и в лабораторных условиях, например, для контроля пищевых продуктов.

В настоящей работе обоснованы параметры экспрессной газовой хроматографии, реализованные в портативных приборах «ЭХО», предназначенных для массовых анализов следовых количеств органических веществ, обоснованы параметры и режимы скоростного аналитического канала, содержащего вихревой сбор паров с обследуемых объектов, сорбционное обогащение пробы, термодесорбционный импульсный ввод пробы в колонку. В качестве разделительного элемента применена поликапиллярная колонка (ПКК), не уступающая по нагрузочной способности насадочным колонкам, но заметно превосходящая их по эффективности и скорости разделения пробы.

Из анализа условий обнаружения ВВ и определения органических загрязнителей в объектах окружающей среды было определено, что массовые экспрессные определения широкого круга органических веществ в широком перечне объектов окружающей среды можно эффективно осуществлять при следующих параметрах газовой хроматографии: эффективность колонок – 1000-3000 т.т.; время разделения – в интервале 10 с – 3 мин; разделяющая способность колонок – 7-10 полностью разделенных пиков; набор детекторов, включающий, как минимум, электрозахватный (ЭЗД), фотоионизационный (ФИД), пламенноионизационный (ПИД) детекторы. Эти требования реализовывались в портативных газовых хроматографах ЭХО.

Для дистанционного вихревого пробоотбора экспериментально показано наличие оптимального отношения потоков воздуха закручиваемого и отсасываемого из центра

вихря для эффективного съема паров с обследуемой поверхности и при малом энергопотреблении (не более 5 Вт).

Экспрессное улавливание паров ВВ на сорбенте оптимизировалось с использованием модели многоканальных ловушек. Получена зависимость проскока паров β от параметров ловушки и расхода воздуха Q через ловушку:

$$\beta = \exp(-Q_d / Q),$$

где $Q_d = 6\pi Dnl s$, n – число каналов в ловушке, l – длина канала, s – коэффициент или вероятность прилипания молекул ВВ к поверхности ловушки.

Показано, что в случае ловушек из металлических сеток увеличивать расход воздуха и идти на потери пробы за счет проскока ради экспрессности накопления целесообразно до некоторого предела, определяемого параметрами ловушки и коэффициентом диффузии вещества.

При рассмотрении условий экспрессного ввода пробы в колонку учитывались процессы десорбции и разбавления пробы в камере ввода после десорбции. Теоретически и экспериментально показано, что высокая эффективность ввода может быть получена при времени дозирования менее 0,5 с.

Скоростное разделение при невысоких перепадах давления (меньше 0,7 атм) и сравнительно большом объеме вводимой пробы (до 3000 нг в пробе) достигалось на поликапиллярной колонке (ПКК).

Существенной особенностью ПКК является слабая зависимость эффективности от объемной скорости газа-носителя в интервале $30 \div 200$ см³ /мин и невысокие температуры разделения органических веществ, например, нитросоединения типа ВВ разделяются при $150 \div 170$ °С.

На основе результатов проведенных исследований создано семейство высокоэффективных экспрессных портативных газовых хроматографов ЭХО, снабженных набором высокочувствительных ионизационных детекторов и быстродействующими поликапиллярными колонками. Хроматографы снабжены ручным дистанционным отборником проб воздуха для обнаружения взрывчатых веществ, шприцевым вводом и петлевым дозатором для аналитических измерений. Приборы соответствуют международным рекомендациям на портативные газовые хроматографы. По быстродействию они превосходят аналоги полевого и лабораторного исполнения в несколько десятков раз, а по чувствительности и точности определения не уступают известным коммерческим образцам зарубежных лабораторных приборов.

В докладе приведены примеры экспрессного анализа ВВ, питьевой воды, продуктов питания.

**ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ И ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СУПЕРЭКОТОКСИКАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,
ПИЩЕВОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ****Э.А. Круглов**

*Башкирский республиканский научно-исследовательский
экологический центр
Государственного комитета Республики Башкортостан
по охране окружающей среды,
450075, Башкортостан, Уфа, проспект Октября, 147,
факс (3472) 31-35-03, E-mail: ecocnt@diaspro.com*

Под супертоксикантами понимают токсические вещества, для которых величины LD₅₀ и ПДК на несколько порядков ниже, чем для токсикантов первой группы опасности. Официально это название пока не принято, однако, мировая научная общественность определила подобный класс соединений и назвала их POPs (Persistent Organic Pollutants) или СОЗ (Стойкие органические загрязнители). К ним отнесены: полихлордибензодиоксины – ПХДД, полихлордибензофураны – ПХДФ, полихлордифенилы - ПХД, алдрин, диэлдрин, ДДТ, эндрин, гексахлорбензол, хлордан, мирекс, токсафен, гептахлор. Иногда сюда относят 3,4-бенз(а)пирен. Содержание этих соединений нормируется на уровне 10⁻¹² граммов для ПХДД и ПХДФ и до 10⁻⁹ граммов для токсафена.

Определение содержания СОЗ состоит из трех основных стадий: выделение, концентрирование и инструментальное определение содержания СОЗ в субстрате.

Метрологические характеристики измерительной части методик достаточно хорошо разработаны и широко применяются на практике. Оценка же качества и надежности процессов концентрирования примесей и очистки концентратов разработана недостаточно.

Любой процесс концентрирования микропримесей зависит от многих параметров, в первую очередь, от состава и концентрации других примесей (как говорят, матрицы), количество некоторых может превышать измеряемые примеси в тысячи и миллионы раз. В пищевых продуктах, таких как соки и спиртные напитки, растительные и животные жиры, мясо и рыбопродукты и т.д. эти соотношения заведомо не были

определены. В этом случае для определения надежности процессов концентрирования могут быть применены методы теории вероятности.

Используя теорему Бейса, авторы показывают, что надежность процессов концентрирования микропримесей, с точки зрения получения количественного выхода концентрируемого вещества, мала и в большинстве случаев не выше 0,1 – 0,2. Это говорит о том, что процесс концентрирования микропримесей всегда должен быть контролируемым.

Одним из способов контроля процесса концентрирования при определении микропримесей является метод внутреннего стандарта, широко применяемый при количественных расчетах в хроматографии. По этому методу к начальной пробе – определенному весу или объему добавляют точно известное количество не содержащегося в пробе чистого компонента - метку. Вещество метки не должно сильно отличаться по своим свойствам и концентрациям от компонентов, подлежащих определению в анализируемой смеси. Для оценки большого количества компонентов следует применять несколько внутренних стандартов.

При анализе сложных смесей органических примесей в пищевых продуктах и объектах окружающей среды часто используют метод хромато-масс-спектрометрии. В этих случаях наиболее целесообразно использовать в качестве метки изотопно-меченные вещества. В работе приводятся примеры определения суперэкоотоксикантов в различных объектах с помощью метода изотопно-меченных внутренних стандартов.

**ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ.
РАСШИРЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ**

В.И. Федоров, Ю.П. Мешалкин

*Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

Флуорометрия может стать одним из наиболее чувствительных методов анализа. В комплексе с такими способами разделения смеси веществ как высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный электрофорез она даст в руки аналитика класс методов, сочетающих высокую чувствительность с высокой селективностью.

Флуорометрические детекторы с ламповыми источниками дали возможность поднять чувствительность анализа по сравнению со спектрофотометрическими детекторами только для узкого класса веществ, имеющих высокие квантовые выходы флуоресценции. Во всех остальных случаях приходится прибегать к пре- или постколоночной дериватизации анализируемых веществ.

Использование лазеров в качестве источников излучения до сих пор не дало существенного продвижения в анализе большинства органических веществ, так как широко применяемые лазеры генерируют в ближнем ультрафиолетовом диапазоне (330...360 нм) или в видимой области спектра, тогда как максимумы поглощения большинства органических соединений находятся в глубокой ультрафиолетовой области (200...280 нм), их квантовые выходы низки ($\sim 10^{-2} \dots 10^{-3}$). Поэтому их флуоресценция не возбуждается такими источниками.

Нами создан спектрометрический комплекс, где источником возбуждения флуоресценции является 4-я гармоника лазера на алюмоиттриевом гранате с неодимом (длина волны - 266 нм). Лазер работает в квазинепрерывном режиме, длительность импульса составляет 200 нс, частота следования 3 кГц, что позволяет относительно просто выполнять регистрацию и аналого-цифровое преобразование импульсов флуоресценции с последующим накоплением и статистической обработкой цифрового сигнала. Используется выходная мощность лазерного излучения 30 мвт. Излучение заводится в кювету сверху узким пучком, сфокусированным по центру кюветы,

параллельно плоскости щели монохроматора, что предохраняет фотоумножитель от засветки возбуждающим лучом. Комплекс управляется платой расширения, выполняющей быстродействующее аналого-цифровое преобразование сигналов по нескольким каналам с накоплением, вычитанием шумов и статистической обработкой результатов в режиме реального времени. Это позволяет наблюдать спектр флуоресценции вещества на экране компьютера. Процедура спектрального анализа вещества занимает 3 минуты.

С помощью этого комплекса нам впервые удалось наблюдать флуоресценцию представителей всех классов стероидных гормонов. Интенсивность их флуоресценции при равных концентрациях в 20...100 раз меньше, чем у эстрадиола - единственного стероида, флуоресценция которого возбуждается до регистрируемого уровня ламповыми источниками. Были определены квантовые выходы различных стероидных гормонов, которые составили у разных веществ 6×10^{-3} ... 3×10^{-4} . Были получены спектры лазерно-индуцируемой флуоресценции стероидных гормонов с характерным максимумом в области 310...345 нм и шириной на полувысоте - 30...140 нм.

Комплекс позволяет вести скрининг чистоты воды, так как низко- и высокомолекулярные органические примеси имеют отличающиеся спектры лазерно-индуцируемой флуоресценции. Получены спектры бидистиллированной воды, водопроводной воды, воды различных природных водоемов.

Чувствительность комплекса для веществ с квантовым выходом, близким к 1, составляет 10^{-18} г/мл, для веществ с квантовым выходом $\sim 0,2 - 10^{-15}$ г/мл.

В настоящее время на базе комплекса разрабатывается детектор для микроколоночных высокоэффективных жидкостных хроматографов, не требующий дериватизационной пробоподготовки.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД В ИССЛЕДОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**В.П. Фадеева, О.Н. Никуличева, В.Д. Тихова**

*Новосибирский институт органической химии СО РАН,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9
факс (3832)344752 E-mail: fadееva@nioch.nsc.ru*

Термоаналитический метод используют для решения многих задач в химии органических соединений. Условно термический анализ органических соединений можно разделить на анализ не деструктивных и деструктивных процессов. В не деструктивных – не меняется химическая структура соединений, в деструктивных – происходит изменение химической структуры вещества.

В докладе рассматриваются, главным образом, деструктивные процессы термического разложения различных органических соединений в динамическом режиме. Приводятся данные, полученные при исследовании влияния заместителей и структуры соединений на термическую устойчивость для 2-арил-амино- и 2-алкил-амино-3-циклоалкиламино-1,4-нафтохинонов (соединение I и соединение II), полифторароматических соединений, пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ). С использованием методов элементного анализа, газовой хроматографии, ИК, ЯМР спектроскопии предложены механизмы термодеструкции этих веществ. Показано, что у соединения I деструкция начинается с одновременного отщепления циклоалкил-амин и алкиламино-группы, у соединения II – с отщепления циклоалкил-амин и далее заместителя в ароматическом кольце. У полифторароматических соединений, содержащих у атома углерода одновременно фтор и пентафторбензоилокси-группу, при термолизе происходит выброс пентафторбензоилоксильной группы и затем дефторирование. При изучении ПЗФ, многие из которых обладают свойствами антиоксидантов и используются в качестве стабилизирующих добавок к различным материалам, для характеристики термостойкости предложено применять интегральную наблюдаемую температуру разложения. Проведен расчет кинетических характеристик реакций термодеструкции ПЗФ различной структуры. Для обработки термоаналитических кривых создана компьютерная программа ТЕРМОГРАФ, позволяющая определять необходимый набор кинетических параметров: интегральную наблюдаемую температуру разложения, энергию активации, предэкспоненту, величину порядка реакции. На основании хромато-масс-спектрометрического исследования продуктов термодеструкции ПЗФ предложены два механизма разложения в зависимости от строения вещества.

В докладе представлены также данные по термическим свойствам гуминовых кислот сибирских почв, не изучавшихся ранее: ископаемых, тундровых, чернозема, каштановых и др. Использование термического анализа наряду с элементным, а так же с ИК и ЯМР спектроскопией позволяет сделать выводы о сходствах и различиях гуминовых кислот, а также о некоторых особенностях их структуры.

Сочетание термоаналитического метода с другими аналитическими методами (элементным анализом, газовой хроматографией, ИК, ЯМР спектроскопией и др.) дает возможность определить параметры термохимических реакций, структуры и свойства образующихся соединений, механизм реакции термодеструкции.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ С ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ**О.В. Шуваева**

*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
630090, Новосибирск, Пр. Академика Лаврентьева, 3, E-mail: Olga@che.nsk.su*

Химические формы элементов определяют степень их токсичности, а также подвижность и пути миграции в природных экосистемах. Поэтому в ряде исследований необходима информация не только и не столько о суммарном содержании элемента в объектах биогидроценоза, сколько об их вещественном составе. Особое значение информация о химических формах приобретает при изучении экосистем техногенного характера, а также процессов трансформации элементов в пространстве и времени по пути к естественным биоценозам и в атмосфере.

Первые обзорные работы, посвященные данной проблеме, появились в 80-х годах. В последнее время в литературе наблюдается стабильный ежегодный рост числа публикаций, связанных с определением химических форм элементов, при этом подавляющее число публикаций относится к зарубежным исследованиям.

На первом этапе решения проблемы вещественного анализа на уровне неорганических и органических соединений необходимы знания о наиболее вероятных химических и физико-химических формах, в виде которых аналит может присутствовать в анализируемом объекте. Частично подобная информация может быть получена из данных термодинамического анализа с учетом всей имеющейся качественной и количественной физико-химической информации, а также на теоретически и эмпирически обоснованных способах оценки недостающих данных. Однако, термодинамическое моделирование не позволяет учитывать химические процессы, приводящие к образованию элементоорганических соединений (биометилирование).

Для определения химических форм элементов чаще всего применяют гибридные методы, сочетающие предварительное разделение определяемых компонентов без разрушения и трансформации и инструментальный анализ, обеспечивающий возможность обнаружения более низких концентраций, чем в случае простого элементного анализа (от нг/л до мкг/л). Предварительное разделение химических форм элементов проводят с применением традиционных приемов концентрирования

ПЛ-20

(экстракции, сорбции, осаждения и т.п.). Однако наиболее предпочтительны экспрессные методы разделения в потоке: различные варианты хроматографии (жидкостная, высокоэффективная жидкостная, газовая, ионная). В качестве детекторов используют весь арсенал современных инструментальных методов, обеспечивающих пределы обнаружения элементов на уровне мг/л и ниже. Наибольшее применение в качестве высокочувствительных элемент-селективных детекторов находят атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия, электрохимические методы анализа.

В рамках настоящего сообщения обсуждаются особенности и возможности применения ВЭЖХ в сочетании с различными вариантами детектирования: спектрофотометрией, флуориметрией, атомно-абсорбционной спектрометрией, масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой для определения химических форм элементов в поверхностных и грунтовых водах. Разработанная авторами методика хромато-атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией определения химических форм мышьяка с пределами обнаружения на уровне 0,05 - 0,20 мг/л при относительном стандартном отклонении 0,12 - 0,30 позволила провести исследования, связанные с трансформацией мышьяка в экосистеме техногенного озера. Однако, осуществление подобной комбинации метода разделения и детектирования невозможно в проточном режиме. По этой причине представляли интерес исследования, связанные с другими инструментальными детекторами, из которых наиболее перспективна масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Предварительные данные по определению химических форм мышьяка и свинца в водных растворах показали исключительные возможности этого уникального метода для решения проблемы неорганического вещественного анализа.

Определение химических форм элементов на уровне следов является одной из самых сложных задач современной аналитической химии, которая связана с применением сложного оборудования, требующего высокой квалификации персонала, поэтому, несмотря на важность информации о вещественном составе вод по ряду элементов, подобные показатели не являются нормативными - это проблема недалекого будущего.

ПРОГРАММНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А.А. Зирка, Л.Н. Шабанова

ОАО «Институт Гидроцветмет»

630060, Новосибирск, ул. Зеленая горка, 1, факс (3832) 32 00 33

В соответствии с нормативными документами при проведении количественного химического анализа (КХА) необходимо осуществление контроля метрологических характеристик результата анализа - воспроизводимости и точности. Порядок и содержание работ для проведения оперативного и статистического контроля качества результатов КХА, а также для определения метрологических характеристик методики КХА приведены в рекомендациях 2335-95 и МИ 2336-95 Комитета РФ по стандартизации, метрологии и сертификации.

Для автоматизации этой работы нами разработан программный продукт METROLOG (далее - программа), в котором реализованы алгоритмы контроля, содержащиеся в упомянутых рекомендациях.

Метрологическая аттестация методик КХА.

При метрологической аттестации методики КХА программа дает возможность рассчитывать случайную составляющую (показатель сходимости и показатель воспроизводимости), систематическую составляющую (показатель правильности) и общую характеристику погрешности (показатель погрешности).

Характеристика случайной составляющей погрешности может быть определена по результатам анализа как стандартных образцов, так и рабочих проб. Характеристика систематической составляющей погрешности при внутрилабораторном эксперименте определяется методом анализа стандартных образцов, методом добавок, методом добавок совместно с методом разбавления, с использованием методики сравнения, а также комбинацией любых из перечисленных методов. Возможна также обработка результатов межлабораторного эксперимента с использованием стандартных образцов.

По результатам определения характеристик погрешности в отдельных точках программа строит графики зависимости характеристик погрешности от концентрации определяемого ингредиента для всего диапазона действия методики с автоматической разбивкой на поддиапазоны и с выдачей уравнений в аналитическом виде для каждого поддиапазона. Эти уравнения могут быть занесены пользователем в прилагаемые к программе базы данных для последующего использования при оперативном контроле качества текущих результатов КХА.

Оперативный контроль точности и воспроизводимости.

Базы данных, используемые при проведении оперативного контроля, представляют собой обычные текстовые файлы в виде таблиц, доступные для всех редакторов, работающих со стандартными ASCII файлами (один из таких редакторов прилагается к про-

ПЛ-21

грамме и вызывается из ее меню). В них заносятся сведения об определяемых ингредиентах, названия методик КХА и метрологические характеристики (показатели воспроизводимости и погрешности) для всех поддиапазонов действия методик в виде формул или чисел, определенные при помощи настоящей программы, либо взятые из нормативно-технической документации на методику КХА. Для различных объектов КХА целесообразно использовать различные базы данных.

Программа позволяет осуществлять как внутренний, и так и внешний оперативный контроль точности методом добавок, методом разбавления, методом добавок совместно с методом разбавления, методом анализа стандартных образцов и методом использования контрольной методики КХА. Контроль воспроизводимости осуществляется путем повторных анализов рабочих проб. Возможна одновременная обработка до 15 ингредиентов в одной контрольной пробе. Программа считает норматив оперативного контроля для каждого ингредиента, сравнивает его с фактически полученным показателем (отклонение или размах) и выносит заключение по проведенному сравнению (удовл. или неудовл.). Протокол оперативного контроля может быть выведен на печать. Результаты оперативного контроля также могут быть записаны в специальный файл для их последующего использования при проведении статистического контроля.

Статистический контроль.

Программа METROLOG дает возможность проверки статистической подконтрольности аналитического процесса. Для этого результаты контрольных измерений, записанные в специальные файлы при проведении оперативного контроля (60 последних по дате точек для каждого ингредиента по каждой методике), обрабатываются следующим образом:

Наносятся на контрольную карту с выдачей заключения для каждой точки по критериям, принятым для контрольных карт (процесс под контролем; процесс имеет тенденцию к выходу из под контроля; процесс вышел из под контроля).

Наносятся на диаграмму распределения частот, что позволяет визуально оценить соответствие фактически полученного статистического распределения нормальному (гауссовскому) распределению.

Все 60 точек или любое количество произвольно выбранных точек обрабатываются по алгоритмам статистического контроля МИ 2335-95 по альтернативному признаку и по количественному признаку с выдачей соответствующего заключения (удовл. или неудовл.) по каждому признаку и с выводом протокола на печать.

Заключение

Использование программы METROLOG позволяет значительно сократить время, затрачиваемое на обработку результатов КХА. В результате самый тщательный метрологический контроль становится доступным при проведении любых рутинных измерений, что дает возможность существенно повысить качество аналитических работ, проводимых в лаборатории.

Секция I.
МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИИ И
СОРБЦИИ



СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.К. Беклемишев, Ю.Ю. Петрова, Т.А. Стоян, А.Л. Капанадзе, И.Ф. Долманова

*Московский государственный университет, Химический факультет, 119899 ГСП-3,
Москва, Ленгоры*

Факс: (095) 932-88-46, E-mail: mkb@analyt.chem.msu.ru

Авторы предлагают гибридный метод анализа, заключающийся в сочетании сорбции определяемых компонентов на носителях с их детектированием высокочувствительным каталитическим методом непосредственно на носителях, что дает возможность разрабатывать как методики анализа сложных смесей, так и визуальные тест-методики.

Изучение особенностей протекания каталитических индикаторных реакций на поверхности сорбентов различного типа показало, что носитель может существенно изменять их кинетику и химизм по сравнению с реакциями в растворе. Удельная поверхность и средний размер пор носителя, как правило, слабо влияют на скорость реакции. Напротив, наличие и природа привитых групп определяют наличие активирующего или ингибирующего эффектов на поверхности. На носителе изменяются оптимальные концентрационные условия протекания реакций (в том числе, например, области оптимальной кислотности), что свидетельствует об изменении механизма процессов. Полупроводниковые оксиды металлов при использовании их в качестве носителей имеют ряд особенностей по сравнению с диэлектриками.

Стадия сорбционного концентрирования обеспечивает необходимое повышение селективности каталитического метода. Для концентрирования ионов металлов использованы как сорбенты с привитыми хелатными группами, так и нековалентно закрепленные реагенты. Образование комплекса между органическим соединением и ионом металла использовали как для определения этого соединения как лиганда, так и для его концентрирования за счет присоединения к закрепленному на носителе иону металла.

В ряде случаев на носителях индикаторная реакция существенно ускоряется по сравнению с раствором, что снижает пределы обнаружения, расширяет диапазоны определяемых концентраций и даже приводит к расширению круга соединений, определяемых по данной индикаторной реакции. Сорбционно-каталитический метод использован для определения кадмия в водах и почвенных вытяжках, меди в сыворотке крови, пестицидов в продуктах питания.

В.И. Жейвот

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск-630090, пр. акад. Лаврентьева, 5, E-mail: Val@catalysis.nsk.su*

Специфика развития метода молекулярной газовой хроматографии в анализе продуктов каталитических процессов в значительной степени определяется характерными для этого метода особенностями. Среди них в первую очередь следует выделить возможность сочленить хроматограф практически с любой каталитической установкой и часто в режиме on-line следить за степенью превращения соединений, участвующих в каталитических реакциях, а также за селективностью работы катализатора. В этом случае результаты приложения хроматографии, реализуемые в конечном счете на каталитических установках, носят чисто прикладной характер; например, на каталитических установках Института катализа СО РАН действует более 200 хроматографов и хроматографических комплексов. Однако весь путь к практическим результатам лежит через фундаментальные исследования прежде всего межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат - сорбент и их направленного регулирования. Эти исследования приобретают особое значение в приложении к разнообразным каталитическим реакциям (их сотни), когда состав как смесей, так и природа сорбентов и модифицирующих веществ характеризуются значительными вариациями. Особенности методологии хроматографического анализа для целей катализа требуют учета специфики самих каталитических процессов, связанных не только с составом каждой реакционной смеси, но и временем протекания реакций и концентрациями образующихся веществ, которые могут существенно изменяться в зависимости от природы катализаторов. Поэтому систематизация данных о химическом составе реакционных смесей, с одной стороны, химической природе и структуре сорбентов и модифицирующих веществ, с другой, - представляется важным шагом на пути создания хроматографических материалов с нужными свойствами.

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований направленного регулирования межмолекулярных взаимодействий в системах сорбат - сорбент. Наибольшее внимание уделено обобщению результатов изучения углеродсодержащих материалов - их структурных, адсорбционных и газохроматографических свойств. Проведена классификация этих материалов по нано- и адсорбционным текстурам. Приведены также данные по адсорбционному модифицированию органических пористых полимеров. На этих сорбентах изучено газохроматографическое поведение более 100 органических соединений разных классов.

Установлено, что направленное изменение химической природы поверхности углеродсодержащих материалов и органических пористых полимеров позволяет получать сорбенты с требуемыми свойствами поверхности. С использованием таких сорбентов разработаны методики газохроматографического анализа смесей соединений разных классов - продуктов более чем 100 различных каталитических процессов.

ПРИМЕНЕНИЕ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ В ИОННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.Н. Калякин, В.И. Кузьмин

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42
Факс: (3912)23-86-58; E-mail: Kalyakina@mail.ru*

В представленной работе изучены особенности применения бинарных экстрагентов в качестве неподвижной фазы в экстракционной хроматографии. Исследованы бинарные экстрагенты, образованные взаимодействием стехиометрических количеств жидкого катионо- и анионообменника. Данные экстрагенты обладают сочетанием некоторых особенных свойств, которые обеспечивают новые возможности метода ионной экстракционной хроматографии.

Во-первых, бинарные экстрагенты отличаются от исходных ионообменных экстрагентов характером межфазного переноса веществ. Экстракция солей происходит по механизму стехиометрического переноса катиона и аниона между водной и органической фазами по схеме: $M^{n+}_{(a)} + nX^{-}_{(a)} + nNR_4A_{(o)} = MA_{n(o)} + nNR_4X_{(o)}$, где M^{n+} и X^{-} - экстрагируемый катион и анион, NR_4A - бинарный экстрагент (подстрочные индексы - принадлежность к водной и органической фазе). В соответствии с уравнением в данных экстракционных системах возможно проведение реэкстракции и элюирование ионных соединений деионизованной водой.

Во-вторых, экстракция бинарными экстрагентами характеризуется линейным типом изотерм межфазного распределения ионных соединений в области их предельно низких и средних концентраций. Это отличает экстракцию солей бинарными экстрагентами от экстракции нейтральными экстрагентами, имеющей S-образный вид изотерм. Известно, что линейные изотермы распределения веществ между неподвижной и подвижной фазами являются условием формирования хроматографических зон.

Особенностью применения предложенной неподвижной фазы является возможность разделения как смесей катионов в виде солей с общим анионом, так и смесей анионов в виде солей с общим катионом. Вследствие того, что межфазный перенос катиона и аниона является взаимозависимым, возможно варьирование коэффициента распределения иона выбором противоиона, введенного в состав пробы.

УД-1-3

Это позволяет изменять время хроматографического удерживания иона без изменения состава элюента.

Применение в качестве элюента деионизованной воды упрощает задачу детектирования разделяемых ионных соединений. В частности, возможно использование кондуктометрического детектора, отличающегося универсальностью, простотой, широким линейным диапазоном измеряемых содержаний.

Предложенные экстракционно-хроматографические системы изучены в варианте высокоэффективной хроматографии. В качестве объекта исследований использованы соли лантаноидов. На основании проведенного сравнения селективности бинарных экстрагентов в качестве разделяющей неподвижной фазы выбраны соли диалкилфосфорных кислот и тетраалкил аммония. В качестве носителя для неподвижной фазы использован привитой силикагель С-18, размер частиц 5 мкм. Использована хроматографическая колонка диаметром 2 мм, длиной 64 мм.

На рисунке представлены хроматограммы, демонстрирующие разделение смесей катионов и смесей анионов. Обе хроматограммы получены последовательно на одной колонке. Объем разделяемой пробы 2 мкл, концентрация солей $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л⁻¹, скорость элюирования 50 мкл/мин⁻¹. Катионы лантаноидов разделяли в виде хлоридных солей. Разделение анионов показано на примере различных солей кальция. Изменение времени удерживания ионов лантаноидов III в ряду La - Gd согласуется с рассчитанным по коэффициентам распределения солей.

Таким образом, применение в качестве неподвижной фазы бинарных экстрагентов позволяет создавать унифицированные методики разделения и анализа катионов и анионов.

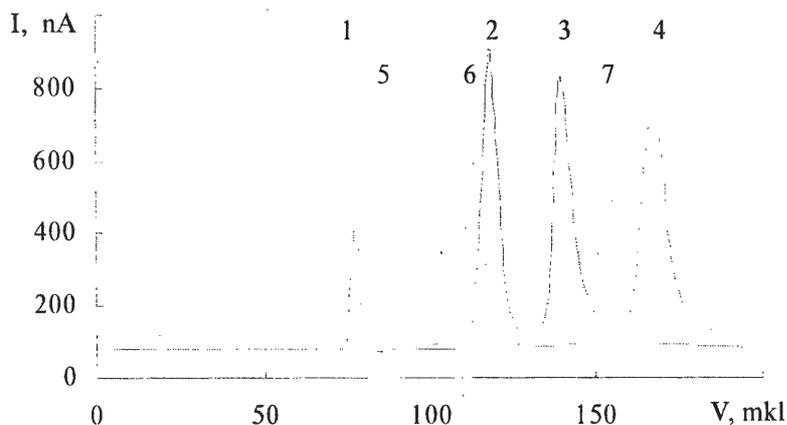


Рис 1. Хроматограммы смеси катионов: 1 - NaCl, 2 - LaCl₃, 3 - NdCl₃, 4 - EuCl₃ и смеси анионов: 5 - CaCl₂, 6 - CaBr₂, 7 - Ca(NO₃)₂

СОРБЦИОННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИОНИТОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

С.В. Качин, О.П. Калякина, О.Н. Кононова, А.Г. Холмогоров*, Н.А. Козель

Красноярский государственный университет

660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

**Институт химии и химической технологии СО РАН*

660049, Красноярск, пр. Карла Маркса, 42

Факс: (3912)44-34-87; E-mail: Kalyakina@mail.ru

Сорбционные методы разделения и концентрирования широко используются при переработке минерального сырья и техногенных отходов, а также в аналитической практике для обеспечения необходимой чувствительности и селективности соответствующих методик. Весьма перспективными сорбционными аналитическими системами являются иониты с регулируемой проницаемостью. Используя различия в свойствах ионитов и влияние таких важных факторов, как кислотность среды, солевой фон, концентрация, температура, можно эффективно управлять процессом сорбции для достижения поставленной задачи.

Целью работы явилось сравнительное изучение сорбционных свойств ионитов с различной проницаемостью и разработка на их основе эффективных методов разделения и извлечения ионов металлов из растворов сложного состава с различным солевым фоном, а также сорбционно-спектроскопических методик определения.

Проведено сравнительное изучение сорбционных свойств более 20 ионитов с различной структурой полимерного каркаса (непористые, пористые, макропористые, макросетчатые) и строением функциональных групп на примере Re(VII), Mo(VI), W(VI), Ga(III), Rh(III), Ni(II), Mn(II), отличающихся размерами ионов и формами нахождения в растворах.

Установлены природа и состав извлекаемых соединений, а также факторы, определяющие эффективность сорбции и десорбции элементов. Выбраны иониты и оптимизированы условия для разделения и извлечения Re(VII), Mo(VI), W(VI), Ga(III), Rh(III), Ni(II), Mn(II) из растворов с различным солевым фоном.

Перренат-ионы селективно извлекаются из растворов сложного состава низкоосновными анионитами (АН-82 и АН-105) непористой структуры за счет комплексообразования с функциональными группами гексаметиленмина и циклогексиламина. Найдены условия количественного разделения Re(VII) и Mo(VI),

УД-I-4

обусловленного недоступностью функциональных групп анионитов для полианионов Mo(VI). Показано, что аниониты АН-106П, АН-1П, АН-108П на основе макропористых сополимеров метилакрилата с длинноцепочными сшивающими агентами обладают в 2-5 раз большей обменной емкостью по W(VI), чем аниониты пористой структуры на стироловой основе с дивинилбензолом. Полнота ионного обмена обеспечивается макропористой структурой анионитов, величина пор которых соизмерима с размером полианионов W(VI). На сорбцию ионов Rh(III) практически не влияет физическая структура анионитов. Высокую степень извлечения Rh(III) из слабокислых растворов (до 97%) обеспечивает полифункциональная группа ионита АНС-80 (аминная и карбоксильная составляющие). Разделение ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} успешно проведено с использованием макросетчатого амфотерного ионита АМФ-2Т. Вследствие того, что сорбция ионов никеля из растворов Mn(II) протекает с координационным взаимодействием, а при поглощении Mn(II) хелатных комплексов не образуется, в диапазоне pH 3,5-5,0 удается провести полное разделение ионов Mn(II) - Ni(II). Галлий извлекается из щелочных растворов сильноосновным анионитом поликонденсационного типа непористой структуры АВ-16 за счет комплексообразования.

Оптимизированы условия сорбции ионов металлов из промышленных растворов. Достигнуто количественное извлечение ионов металлов из исследуемых смесей, степень десорбции составляет более 99%. Исследованные иониты рекомендованы к использованию в процессах переработки минерального сырья, техногенных отходов для разделения, извлечения и получения чистых солей Re(VII), Mo(VI), W(VI), Ga(III), Rh(III), Ni(II), Mn(II).

Предложены сорбционные аналитические системы ионит - ион металла - реагент для определения методом спектроскопии диффузного отражения рения: АВ-17-10П - Re(VII) - SCN^- ; АВ-17-10П - Re(VII) - бриллиантовый зеленый; кобальта: КБ-2-3Т - Co(II) - нитрозо-R-соль; никеля: АНКБ-35 - Ni(II) - пиридилазорезорцин. Пределы обнаружения находятся на уровне $n \cdot 10^{-2}$ мг/л, диапазоны определяемых содержаний составляют два порядка и более, относительные стандартные отклонения - сотые доли. Разработанные методики апробированы на модельных смесях, природных водах и промышленных растворах. Методики отличаются экспрессностью, простотой выполнения, достаточно высокой чувствительностью и точностью.

**СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, УРАНА (VI) И ВАНАДИЯ (V)
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ**

**А.И. Кириллов, Е.В. Панежда, Ю.Н. Пожидаев*, Л.И. Белоусова*,
Н.Н. Власова*, М.Г. Воронков***

*Иркутский государственный университет, химический факультет
664000 Иркутск, ул. К.Маркса, 1, E-mail: panezhda@mail.ru
Иркутский институт химии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

В решении аналитических задач, а именно в увеличении эффективности выделения, концентрирования и определения ионов многих элементов при анализе различных объектов как неорганического, так и органического происхождения, большую роль играют процессы сорбции. В последние годы нами успешно осуществляется внедрение сорбционных материалов нового поколения - карбофункциональных полиорганосилсесквиоксанов в аналитическую практику. Кремнийорганические сорбенты такого строения выгодно отличаются от органических сочетанием специфической реакционной способности, присущей определенной карбофункциональной группировке, с высокой хемо- и термостабильностью, обусловленной пространственной сшитой структурой силсесквиоксанового скелета этих сорбентов, близкой по структуре кремнезему.

В настоящей работе представлены результаты изучения сорбционной активности кремнийорганических полимеров ПСТМО-3 поли[бис-N,N*-(3-силсесквиоксанилпропил) диокситиокарбамида], ПСМА-3 поли[N-(3-силсесквиоксанилпропил) ацетамида], ПСФ-3 поли[бис-N,N*-(3-силсесквиоксанилпропил) фталамида] по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ), урана (VI) и ванадия (V). Выбор этих элементов в качестве сорбатов обусловлен наличием в карбофункциональных группах полимеров атомов кислорода и азота, а также тем, что изучаемые элементы часто в природе встречаются совместно. Сорбционную способность полимеров по отношению к ионам РЗЭ изучали на примере неодима (III) и эрбия (III) - представителей цериевой и иттриевой подгрупп соответственно. Варьирование кислотности среды, времени сорбции, исследование влияния сопутствующих элементов позволили выяснить оптимальные условия сорбции изучаемых элементов, соответствующие наибольшей эффективности и селективности извлечения их из растворов. Рассчитаны значения сорбционных емкостей и коэффициентов межфазного распределения, определены концентрационные пределы сорбции. При изучении зависимости сорбции от порядкового номера РЗЭ обнаружено яркое проявление тетрадного эффекта. Изучена возможность десорбции изучаемых элементов.

**ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ С ФОТОИОНИЗАЦИОННЫМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

В.А. Крылов, О.В. Столяров*, Е.А. Тихонова, О.Ю Чернова, А.К. Чернятин**

Институт химии высокочистых веществ РАН, Н.Новгород

**НПО "Цвет", Дзержинск Нижегородской области*

***ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород*

Решение задачи определения микропримесей наиболее токсичных производных фенола в природных и сточных водах требует разработки новых аналитических методов. Контроль этих загрязнений на уровне менее 1 мкг/л возможен при сочетании высокочувствительного газохроматографического метода с эффективным концентрированием.

Большинство газохроматографических методик определения фенола и его производных основано на переводе их в триметилсилильные эфиры, ацетаты и бромпроизводные с последующим разделением в колонках с неполярными и слабополярными неподвижными жидкими фазами. Регистрация примесей осуществляется, как правило, пламенно-ионизационным и электрозахватным детекторами. Неполнота превращения фенолов и загрязнение реагентов заметно влияют на погрешность измерения концентрации токсикантов.

Нами изучена возможность высокочувствительного определения фенола и его производных с использованием разработанного НПО "Цвет" фотоионизационного детектора (ФИД) с криптоновой лампой 10,2 eV, установленного на хроматографе "Цвет-800".

В качестве модельных веществ были выбраны: фенол, 2 хлорфенол, 2 нитрофенол, 2 метилфенол, 2,4 диметилфенол. Газохроматографическое разделение веществ осуществляли на кварцевой капиллярной колонке с химически привитой жидкой фазой SE-54.

Исследовано влияние дополнительного потока газа-носителя на размывание хроматографических полос в детекторе. Показано, что при величине потока 12-15 мл/мин размывание в детекторе пренебрежимо мало. Установлено влияние остаточной влаги в газе-носителе (в пределах 10^{-2} – 10^{-3} %) на чувствительность детектора, что связано с поглощением ультрафиолетового излучения Кг лампы. На уровне концентраций воды $< 2 \cdot 10^{-4}$ % это влияние практически не проявляется. Определены значения абсолютных пределов обнаружения ФИД к исследованным веществам, которые составили $5 \cdot 10^{-12}$ - $8 \cdot 10^{-13}$ г.

Применение ФИД позволяет одновременно детектировать все производные фенола, повысить селективность анализа, избежать стадии дериватизации и повысить правильность определения этих загрязнений.

МОДЕЛЬ РАБОТЫ ДРЕЙФ-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е.В. Крылов

*Конструкторско-технологический Институт
Геофизического и экологического приборостроения СО РАН
Новосибирск*

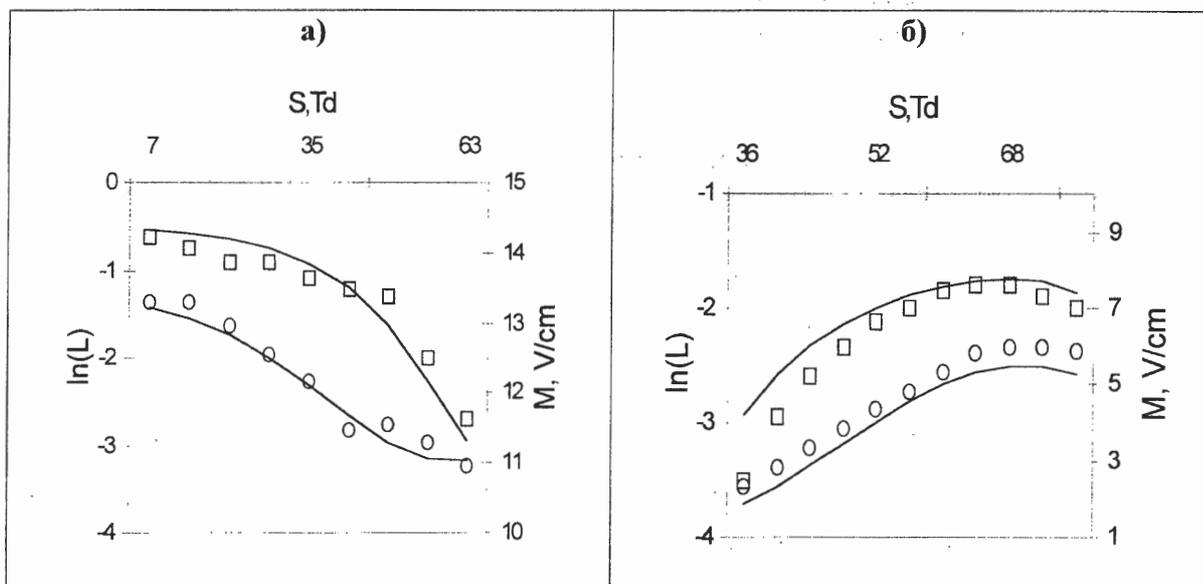
В плане одновременного повышения чувствительности и информативности газового хроматографа (ГХ) весьма перспективной представляется идея использовать в качестве детектора дрейф-спектрометр (ДС) - газоаналитический прибор, использующий для разделения ионов зависимость их подвижности от напряженности электрического поля. ДС превосходит по селективности и чувствительности плазменный хроматограф при более простом конструктивном исполнении. Свойственная ДС высокая чувствительность уменьшает порог обнаружения тандема ГХ-ДС. Дополнительная селекция позволяет снизить требования к разделительной колонке ГХ. С другой стороны, постоянные состав и параметры газовой смеси на выходе ГХ в значительной мере сглаживают такие недостатки ДС, как чувствительность к условиям разделения и невозможность количественных измерений. Эта работа посвящена исследованию ДС-детектора и созданию математической модели для расчета его аналитических характеристик.

Предлагаемая модель позволяет рассчитать, как влияют на высоту и ширину пика дрейф-спектра параметры детектора (расход газа-носителя, амплитуда и форма разделяющего поля, размеры и форма камеры разделения) и характеристики иона (диффузия и подвижность иона, их зависимость от поля). Она основывается на решении уравнения диффузии с нулевыми граничными условиями в камере разделения ДС с целью расчета распределения плотности ионов. Рассмотрены случаи сильной и слабой фокусировки ионов в ДС, а также промежуточный случай.

Исходными данными для расчета служат экспериментальные зависимости положения пика дрейф-спектра от амплитуды разделяющего поля и информация о форме разделяющего поля и подвижности K_0 исследуемого иона. Сначала вычисляется зависимость подвижности иона от напряженности поля, а затем зависимости высоты, и ширины пика дрейф-спектра от амплитуды разделяющего поля и от расхода газа-носителя.

УД-I-7

Для проверки модели были проведены эксперименты с двумя вариантами дрейф-спектрометра - с плоской (слабая фокусировка) и коаксиальной (сильная фокусировка) камерами разделения. Кроме этого использовались опубликованные экспериментальные результаты по ДС-разделению различных ионов.



Расчетные зависимости ширины и логарифма высоты пика и экспериментальные точки (высота - квадраты, ширина - кружки) для M^+ ионов толуола для детектора с а) плоской камерой разделения и б) коаксиальной камерой разделения.

Предложенная модель работы дрейф-спектрометрического детектора показала удовлетворительное согласие с экспериментом для широкого класса ионов и различных вариантов исполнения прибора.

В рамках этой модели можно рассчитать отклик имеющегося детектора на заданное вещество.

Также возможно оптимизировать конструкцию и параметры дрейф-спектрометрического детектора под конкретную задачу.

Кроме того, наличие методов расчета аналитических характеристик следует отнести к числу преимуществ дрейф-спектрометрического детектора.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Н. Лосев

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск

Для выделения микроколичеств благородных металлов из растворов различного вещественного состава с целью их концентрирования и последующего определения наиболее перспективно применение поверхностно-модифицированных сорбентов. Данные сорбенты характеризуются высокими скоростями установления сорбционного равновесия, а поверхностное расположение групп обеспечивает возможность легкого элюирования сорбированных элементов с последующим их определением в элюате атомно-спектроскопическими и молекулярно-спектроскопическими методами. В качестве примера поверхностно-модифицированных сорбентов рассмотрены кремнеземы, химически модифицированные анионообменной (производное тетрафенилфосфония) и комплексообразующими (производными тиомочевины, меркапто и дисульфидными) группами, а также группировкой, содержащей в своем составе две функциональные группы различной природы: анионообменную – производное тетрафенилфосфония и комплексообразующую – тиомочевинную группу. Коэффициенты распределения благородных металлов на сорбентах с серусодержащими функциональными группами в диапазоне 4М HCl –pH 8 достигают 10^4 - 10^6 см³/г. Осмий, рутений, палладий, родий при взаимодействии с группами производных тиомочевины образуют на поверхности окрашенные соединения, а платина и золото образуют на поверхности соединения, люминесцирующие при их облучении ультра-фиолетовым светом. Эти явления использованы при разработке комбинированных сорбционно-фотометрических и сорбционно-люминесцентных методик определения благородных металлов непосредственно в фазе сорбентов с пределами обнаружения - 0,01-1 мкг на 0,1 г сорбента.

УД-1-8

Степень извлечения благородных металлов из 4-0,1М растворов HCl составляет 95,0 – 99,9%, что позволяет проводить их эффективное отделение от железа и цветных металлов, извлекающихся данными сорбентами из растворов с $pH > 2$. Сорбционному выделению и определению благородных металлов не мешают, по крайней мере, их 10^5 -кратные избытки. Золото, серебро, палладий и платина элюируются с поверхности химически модифицированных кремнеземов 5-10%-ными растворами тиомочевины, что использовано при разработке сорбционно-атомно-абсорбционной методики их определения в геологических объектах, в стандартных образцах состава продуктов переработки медно-никелевых руд и в сплавах благородных металлов на основе меди.

Благородные металлы из 4-1М растворов хлороводородной кислоты извлекаются хемосорбционными волокнами ВИОН АН-1 и АС-1, содержащими пиридиновые и группы четвертичного аммониевого основания, соответственно, с коэффициентами распределения 10^4 - 10^5 см³/г. В этих условиях достигается их отделение от преобладающих количеств цветных металлов и железа. После элюирования с сорбентов растворами тиомочевины золото, палладий и платина определяют в элюате атомно-абсорбционным методом.

Комбинированная сорбционно-атомно-абсорбционная методика определения золота, палладия и платины использована при анализе золотосодержащих руд, медных руд и продуктов их переработки.

Секция II.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

10

11

12



**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОДОВ:
ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ****Ю.А. Акенеев, С.В. Романенко**

*Томский политехнический университет
634034, Томск-34, пр.Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ 506
Тел./факс (382-2) 41-58-60
E-mail: svr@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

В настоящее время все большее распространение приобретают твердые инертные электроды, прежде всего из углеродсодержащих материалов. Анализ материалов конференции "ЭМА-99" показывает, что такие электроды использовались примерно в 80% представленных работах.

Для таких электродов весьма актуальной становится задача получения воспроизводимых от измерения к измерению результатов. Для этого все шире используется химическое модифицирование поверхности электродов; при этом возрастает селективность измерений и может быть снижен предел обнаружения определяемых веществ. Из физических способов модифицирования наиболее широко используется электрохимическая (ЭХ) подготовка поверхности электрода. Хотя первые упоминания об ЭХ обработке появились почти полвека назад [1], механизм ее воздействия на поверхность электродов во многом остается неясным. В большинстве работ зарубежных исследователей снижение предела обнаружения определяемых веществ (прежде всего органических) объясняется увеличением поверхностной концентрации кислородсодержащих групп и улучшением обратимости электродного процесса [2]. Стабилизация же аналитического сигнала не находит объяснения в современной научной литературе. Объяснение такой стабилизации лучшей очисткой поверхности электродов от загрязняющих веществ вряд ли может быть принято в случае сильно адсорбирующихся продуктов электродного процесса [3].

В настоящее время в Томском политехническом университете разработаны и аттестованы методики определения фенола и анилина в водах [4], в которых в качестве индикаторных электродов используются стеклоуглеродные электроды (СУЭ), поверхность которых модифицирована путем предварительной анодной поляризации в щелочных растворах различной концентрации, проводимой после механической обработки. Такая обработка приводит к снижению нижней границы определяемых концентраций ($0,0004 \text{ мг/дм}^3$ – для фенола и $0,0001 \text{ мг/дм}^3$ – для анилина) и улучшению

УД-II-1

воспроизводимости вольтамперометрических измерений ($Sr \leq 0,07$) по сравнению с применением только механической полировки электродов.

ЭХО электродов в данном случае затрудняет образование полимерных пленок продуктов электродных процессов, что связывается нами в первую очередь с изменением структуры поверхности электродов (её разветвленности).

Аналогичная обработка поверхности индикаторных электродов используется и в вольтамперометрической методике определения тетрациклиновых антибиотиков, находящей в настоящее время в состоянии разработки.

Вместе с тем следует отметить, что ЭХ обработка электродов может привести и к некоторому снижению селективности вольтамперометрического определения; например, при определении фенолов усиливается мешающее влияние фульвокислот, которое, впрочем, может быть устранено путем проведения дополнительной пробоподготовки. Нами отмечена и возможность повышения селективности вольтамперометрических измерений после ЭХ обработки. Так, получены данные о снижении мешающего влияния белковых примесей в анализируемых пробах при определении тетрациклинов после катодной обработки индикаторных СУЭ.

Таким образом, ЭХ обработка индикаторных электродов может быть с успехом применена в вольтамперометрии в качестве полноценного способа их модифицирования. Дальнейшие разработки в этой области сдерживаются невозможностью для большинства отечественных исследователей использовать современные количественные методы анализа состояния поверхности: сканирующую туннельную микроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, Оже-спектроскопию.

Литература:

1. Lord S.S., Rogers L.B. Anal. Chem. 1954, 26, P.284-295
2. Mc Creery R.L. In "Electroanalytical Chemistry", New York, 1991, Vol.17. P.221-374
3. Sternitzke K., Mc Creery R.L., Bruntlett C.S., Kissinger P.T. Anal. Chem. 1989, Vol.61. P.1989
4. Анисимова Л.С., Акенеев Ю.А., Слипченко В.Ф., Щукина Т.И., Цурюпа М.П. Завод.лаб. Диагностика материалов. 1999, №2, С.6-8.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Л.С. Анисимова, В.Ф. Слипченко, О.Г. Филичкина, В.А. Федорчук

*Томский политехнический университет
634034, Томск-34, пр. Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ микропримесей
Тел./факс (382-2) 41-58-60
E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

Целью работы являлось исследование и разработка методик количественного химического анализа антибиотиков и витаминов в биосистемах, фармпрепаратах и пищевых продуктах вольтамперометрическим методом.

Разработка методик количественного химического анализа высокотоксичных противоопухолевых средств и антибиотиков является перспективным направлением в биофармацевтических исследованиях.

В качестве объектов исследованы высокотоксичные противоопухолевые средства (5-фторурацил, адриабластин, фторофур), антибиотики (хлорамфеникол, тетрациклин), антипирин, 4-йод-антипирин, водорастворимые витамины В₁, В₂, В₆, РР, С, метаболиты (2,6,8-триоксипурин, 3-оксиантраниловая кислота).

При определении веществ в биосистемах, предназначенных для измерения *in vitro* зачастую не требовалась длительная предварительная пробоподготовка. Для анализа достаточно 0,5 – 1,0 см³ лимфы, плазмы или сыворотки крови. Способ высокоселективен, практически не мешают определению вещества, содержащиеся в крови, наркотические средства, витамины групп В, аскорбиновая и мочевая кислоты. Для большинства веществ нижняя граница определяемых содержаний $(1 - n) \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Количественное определение мочевой кислоты (2,6,8-триоксипурина) является необходимым биохимическим показателем в номенклатуре клинико-диагностических параметров и актуально в оценке загрязнения объектов окружающей среды (токов животноводческих ферм, загрязнений почвы и естественных водоемов), а так же при оценке пригодности зерна и зернопродуктов для посева и употребления в пищу. В

УД-II-2

связи с этим разработаны методики определения мочевой кислоты в сыворотке крови, моче и воде на уровне $10^{-5} - 10^{-4}$; $10^{-4} - 10^{-3}$; $10^{-9} - 10^{-7}$ моль/дм³ соответственно.

С каждым годом расширяется ассортимент и увеличивается производство поливитаминных препаратов и продуктов питания. Это в свою очередь предъявляет повышенные требования к контролю за качеством сырья и выпускаемой продукции, совершенствованию методов определения витаминов в различных объектах. Показана возможность определения микроколичеств витаминов группы В, РР, С в лекарственных формах, в сыворотке (плазме) крови, водных вытяжках сапропелей и других объектах. Впервые разработана методика инверсионно-вольтамперометрического определения тиамин (В₁) и рибофлавина (В₂) в пищевых продуктах на уровне требований, определяемых нормативными документами $10^{-1} - 10^{-2}$ мг/100г. В предлагаемом способе проводят гидролиз связанных форм витаминов и белка, осаждение водорастворимого белка из гидролизата с последующим электрохимическим определением витаминов. Время проведения анализа менее двух часов (против 2 – 3 суток по методике ГОСТ 25999-83).

Разработанные методики экспрессны, не требуют применения дефицитных и дорогостоящих реактивов, отличаются селективностью и чувствительностью. Ряд из них прошли метрологическую и техническую экспертизу в органах Госстандарта. Предлагаемые способы могут применяться для исследований органических веществ в межклеточных жидкостях, слюне, костях, а также в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий и технологических средах.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ, СОРБИРОВАННОЙ НА КСЕРОГЕЛЯХ TiO_2 ИЛИ SiO_2

Л.Ю. Булдакова*, В.Г. Харчук, А.Б. Шипшаков, Е.Г. Ковалева, Л.С. Молочников,
Л.А. Петров, М.Ю. Янченко*

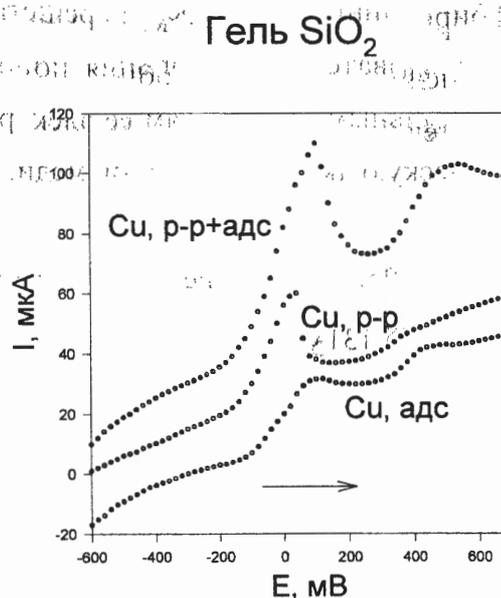
*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ГСП-145,
ул. Первомайская, 91. E-mail: Yanchenko@ihim.uran.ru

Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, 620219, Екатеринбург,
ГСП-147, ул. С.Ковалевской, 20

Одним из путей дальнейшего повышения эффективности каталитического окисления органических продуктов является использование гелей. Их уникальные свойства – высокая подвижность пространственной структурной сетки, доступность активных центров во всем объеме системы, а также легкость отделения от жидкой фазы объясняют все усиливающийся интерес к их практическому использованию в гетерогенном катализе.

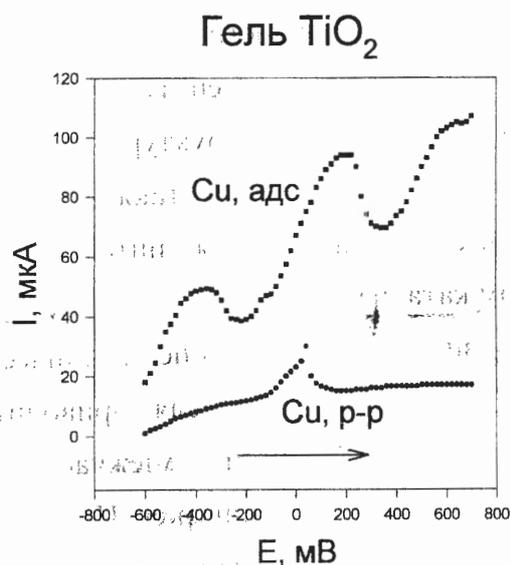
Введение в раствор ионов металла, катализирующего окисление органических компонентов, при одновременном присутствии в растворе геля приводит к значительному изменению скорости реакции. Изучение межчастичных взаимодействий Me-гель поэтому представляет значительный интерес. Нами было изучено вольтамперометрическое поведение Cu^{2+} , предварительно сорбированной на неорганических гелях, среди которых можно упомянуть SiO_2 и TiO_2 , которые были введены в угольный пастовый электрод. В качестве примера можно привести вольтамперные кривые окисления меди, сорбированной на SiO_2 и TiO_2 , относительно таковых для меди из

раствора. Для геля SiO_2 мы видим значительное уширение пика окисления меди, сопровождающееся небольшим сдвигом потенциала, а также появление нового пика тока при +0,45 В. Данное явление отражает существование различных по силе межчастичных взаимодействий гель SiO_2 - ион Cu^{2+} . Такие же изменения наблюдаются при предварительной сорбции ионов меди на геле TiO_2 (уширение пика и при



УД-II-3

увеличении концентрации адсорбированной меди раздвоение его, появление пика тока при +0,45 - 0,55 В). Кроме того, необходимо отметить появление еще одного пика тока при -0,4 В. Следовательно, мы можем предположить, что медь при сорбции на TiO_2 может образовывать большее число адсорбированных комплексов, чем при сорбции на SiO_2 . При исследовании данных соединений при помощи ЭПР было определено, что в зависимости от концентрации адсорбированной меди (II) на геле TiO_2 могут последовательно образовываться три типа комплексов:



- моноядерные комплексы;
- ассоциаты моноядерных комплексов;
- соединение меди, адсорбированное на геле и не дающее сигналов ЭПР (предположительно полиядерные соединения мостиковой структуры).

Эти данные совпадают с данными, которые приведены в работе [1], где описаны комплексы меди, сорбированные на наночастицах TiO_2 , и сообщается о наличии четырех типов комплексов, три из которых представлены комплексами меди (II) различной структуры, а один – комплекс меди (I), полученный в результате частичного восстановления меди (II) до меди (I) частицами O^{2-} , сорбированными на дефектах решетки TiO_2 .

Следовательно, адсорбция ионов меди на неорганических гелях приводит к значительным изменениям ее электрохимической активности, что влияет на каталитическую активность ионов меди.

1. S.K. Poznyak, V.I.Pergushov, A.I.Kokorin et al.// J. Phys. Chem. В. 1999. V.103. P.1308-1315.

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ ЭКСПРЕССНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Г.М. Мокроусов, Е.П. Князева, Г.В. Лямина, А.А. Зайцева

*Томский государственный университет, химический факультет,
634050, Томск, просп. Ленина 36, E-mail: tgm@xf.tsu.tomsk.su*

Нами предложен неразрушающий экспрессный вольтамперометрический (ВА) метод исследования и анализа различных веществ, включая поверхности твердых тел, на содержание металлов в элементной и окисленной форме. Основа данного метода - применение единой электродной системы (ЕЭС) для отбора пробы и определения в ней металла. Отбор определяемого вещества осуществляли путем механического контакта ЕЭС с поверхностью объекта (без использования растворов). Затем электрод помещали в полярографическую ячейку и производили запись вольтамперной кривой. В качестве ЕЭС нами использована капля (пленка) ртути, активированная электроотрицательными элементами (преимущественно натрием).

Метод позволяет находить микросодержание металлов (10^{-6} - 10^{-8} г/см³), образующих амальгамы, на различных по площади участках поверхности, при относительном стандартном отклонении 0.2 - 0.4. Он применен для определения металлов на поверхности полупроводников, в комнатной пыли, сухих косметических материалах, геологических породах, донных отложениях реки Томь, на листьях и ветвях деревьев и др. Проведена оценка количества меди, свинца и кадмия, вносимого из воздушной среды за сутки. В этом случае объектами исследования служили силикатные стекла, которые раскладывали в отдельных районах города Томска; нанесенные загрязнения исследовали предлагаемым методом. Показана также возможность его применения для решения некоторых задач криминалистики, таких как идентификация типа оружия и пули, включая поиск определенного набора металлов на руках и одежде стрелявшего и пострадавшего человека.

В последнее время нами особое внимание уделено исследованиям возможности замены ртути на электропроводящий не токсичный материал. Показано, что для этого можно использовать полиметакрилат, модифицированный солями щелочных металлов ("Гиплам"). Единый пробоотбирающий и индикаторный электрод изготавливали путем нанесения пленки полимера на проводящую подложку. Его апробацию проводили на примере полуколичественного определения меди в сплавах, а также с помощью модельных композиций (МК), состоящих из оксидов меди, свинца и кадмия, разбавленных инертным связующим наполнителем. В случае использования такой ЕЭС отбор пробы возможен при подаче внешнего напряжения для повышения эффективности восстановления окисленной формы металла. Минимальные определяемые содержания для исследуемых металлов составили $\sim 10^{-4}$ г/см³ МК, при относительном стандартном отклонении 0,15 - 0,25. Возможности применения данного электрода проиллюстрированы также на примере определения указанных металлов в сажах выхлопных труб и на поверхности автотранспорта.

Предложенный метод не требует предварительной пробоподготовки, а совмещение стадии отбора пробы и накопления вещества на индикаторном электроде сокращает время анализа, создает предпосылки для автоматизации методики.

УД-II-5

НОВЫЕ ГОСТ НА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И РТУТИ

Н.П. Пикула, Г.Б. Слепченко, Т.И. Щукина, Л.П. Земан, В.М. Пичугина

*Томский политехнический университет
634034, Томск-34, пр. Ленина, 30, ТПУ
ХТФ, каф. ФАХ, НИЛ микропримесей
Тел./факс (382-2) 41-58-60
E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

С введением в России процедуры обязательной сертификации пищевых продуктов и контроля их на безопасность возникла необходимость стандартизации на уровне ГОСТ перспективных в использовании методик количественного химического анализа (КХА).

Инициатором разработки проектов ГОСТ Р на инверсионно-вольтамперометрические (ИВ) методы анализа выступил Томский политехнический университет в лице научно-исследовательской лаборатории микропримесей и её аккредитованной метрологической службы. В результате в 1999 г. Постановлением Госстандарта России введен в действие ГОСТ Р 51301-99 «Пищевые продукты и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)». Продолжением работы по стандартизации методик явилась разработка этим же коллективом проекта стандарта ГОСТ Р «Напитки алкогольные и безалкогольные. Воды минеральные и питьевые. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения массовых концентраций мышьяка и ртути».

Аттестованные методики, лежащие в основе проекта ГОСТ Р, в течение последних 3–4 лет широко используются в практике сотни испытательных и аналитических лабораторий.

В качестве средств измерений (СИ) в проекте ГОСТ Р рекомендуется использовать как серийное оборудование (полярграфы различных марок), так и новые компьютеризированные комплексы и анализаторы, внесенные в Государственный

реестр СИ, изготовленные в различных фирмах («СТА», «ТА», «ВОЛАН» – г.Томск; «АВА» – г.С.-Петербург; «ИВА» – г.Екатеринбург и др.).

Подготовка проб к выполнению ИВ-измерений массовых концентраций мышьяка заключается в переводе всех форм и соединений мышьяка до 5-валентного состояния при воздействии азотной кислоты и перекиси водорода в присутствии нитрата магния, разложении органической основы сжиганием и в дальнейшем проводят восстановление As до As(3+) при помощи сернокислого гидразина. ИВ-измерения в растворе Трилона Б с использованием золотографитового электрода.

Подготовка проб к ИВ-измерению аналитических сигналов ртути заключается в переводе всех форм и соединений ртути до двухвалентного состояния и разложении органической матрицы с помощью ультрафиолетового облучения в присутствии катализатора-рутила. ИВ-измерения проводят с помощью золотографитового электрода, полученного в режиме «*in situ*» в растворе хлорида натрия.

Метрологические характеристики методик КХА в разработанных проектах ГОСТ Р взаимосвязаны с нормами погрешностей для питьевых вод для данных элементов. Нижняя граница определяемых содержаний в 3 – 5 раз меньше значений ПДК по мышьяку и ртути в анализируемых объектах. Проекты ГОСТ Р содержат сведения о нормативах и алгоритмах внутрилабораторного оперативного контроля.

Проект ГОСТ Р прошел все этапы стандартизации и будет введен в действие в ближайшее время.

УД-II-6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Н.Ю. Стожко, Ж.В. Шалыгина, Х.З. Брайнина

Уральский государственный экономический университет,

620219 Екатеринбург, 8 Марта 62, fax: (3432) 222415, E-mail: sny@usue.ru

Ртуть относится к числу наиболее токсичных загрязнителей окружающей среды. Ионы ртути (II) способны образовывать устойчивые комплексы с биологически важными молекулами. Вступая в соединения, они блокируют важные функциональные группы белков, вызывают деформируемость эритроцитов, ингибируют ферменты. Определение ртути во многих странах включено в программу мониторинга антропогенного загрязнения различных природных объектов. Для аналитического контроля содержания ртути в таких объектах необходимы чувствительные, селективные и экспрессные методы. К их числу можно отнести метод инверсионной вольтамперометрии. В литературе описан ряд методик инверсионно-вольтамперометрического определения концентрации ионов ртути(II) на твердых электродах, однако, такие электроды либо недостаточно чувствительны к микроконцентрациям ионов ртути, либо дороги, либо требуют тщательной механической обработки поверхности перед анализом.

Цель настоящих исследований заключалась в создании достаточно устойчивого и чувствительного электрода, максимально простого в употреблении, не требующего предварительной механической или химической подготовки перед измерением. В качестве подложки для создания электродов, чувствительных к ионам ртути(II), использовали толстопленочные графитовые электроды (производство НПВП"ИВА", г.Екатеринбург). Модифицировали поверхность таких электродов несколькими способами: растворами соли золота (III) и восстановителя, смесью ионов золота (III) и нафтона, а также нерастворимым комплексным соединением золота и органического реагента. В последнем случае, при использовании в качестве органического реагента пирролидиндитиокарбаминам аммония (PDC), получены четко выраженные аналитические сигналы ртути на анодных вольтамперных кривых, зарегистрированных на фоне $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.004\text{M HCl}$ при потенциалах $560 \pm 20\text{ mV}$.

Анализ проводился в три этапа:

УД-II-6

- формирование рабочей поверхности электрода производили при потенциалах -1300÷-1500 мВ. Использование режима *CondC* позволило восстановить Au (III) из нерастворимого соединения с помощью высокоскоростных разверток потенциала порядка 25000 мВ/с, сводя к минимуму процесс выделения водорода на поверхности модифицированного электрода. Процесс активации золота осуществляли разверткой потенциала от +300 мВ до +900 мВ со скоростью 120 мВ/с.
- накопление ртути на поверхности электрода производили при потенциале -1000мV.
- регистрацию вольтамперной кривой производили в DP-mode режиме

Предел обнаружения ртути с использованием модифицированных электродов составил 0.01 мкг/л ртути(II).

На одном модифицированном Au-PDC электроде можно проводить 5-10 анализов. Со второго определения следует отменить программу подготовки поверхности электрода. Были проверены электрохимические характеристики электродов, хранившихся в течение трех месяцев. Оказалось, что такие электроды имеют характеристики не хуже свежемодифицированных.

PDC—Au модифицированные электроды были опробованы в анализе природных вод на содержание ртути(II).

**ИНВЕРСИОННО – ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

П.Д. Халфина, Н.В. Борисова, Е.А. Маркевич

*Кемеровский государственный университет, Кемерово, Красная 6
Факс: (3842)23-38-85, E-mail: tramp@kemsu.ru*

Контроль содержания тяжелых металлов и других токсичных элементов в различных объектах является важной аналитической и экологической проблемой. Эту задачу возможно решить используя метод инверсионной вольтамперометрии на твердых электродах. Предлагается использовать стержневой стеклоуглеродный электрод для определения цинка, кадмия, свинца и меди при совместном присутствии, а также мышьяка. Перед анализом на тяжелые металлы поверхность стеклоуглеродного стержня электролитически покрывается пленкой, состоящей из смеси металлической ртути и ее хлорида (каломели). Электролиз ведется при помощи внешнего источника тока с графитовым противэлектродом, в течение времени, не превышающего одной минуты. Определение четырех тяжелых металлов возможно на фоне HCOOH либо KCl . Для определения мышьяка электрод электролитически покрывается пленкой золота из раствора золотохлористоводородной кислоты в течение 10 секунд. В данном случае большое значение имеет толщина золотого покрытия, которая влияет на наклон линии остаточного тока и параметры пика мышьяка. Золотостеклоуглеродный электрод не меняет своих характеристик в течение длительного времени. Определение мышьяка может проводиться с использованием таких фоновых электролитов как H_2SO_4 и HCl . Очистка поверхности стеклоуглерода при необходимости производится электрохимически. Рассчитаны метрологические характеристики методик инверсионно-вольтамперометрического определения четырех тяжелых металлов при совместном присутствии с использованием ртутностеклоуглеродного электрода и мышьяка с золотостеклоуглеродным электродом. Полученные результаты позволяют рекомендовать эти электроды для использования в практике анализа различных объектов с содержанием цинка, кадмия, свинца и меди при совместном присутствии, а также мышьяка на уровне долей ПДК. Проведен сравнительный инверсионно-вольтамперометрический анализ проб воды и настоев лекарственных растений с использованием стандартных методик и методик с использованием стеклоуглеродного электрода с электролитическим покрытием.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАНОЛА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.С. Шарипова, В.А. Захаров, П.П. Гладышев

*Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Карасай батыра 95^А, e-mail: chemics@chem.iatp.kz*

В электрохимической практике для повышения чувствительности определения подчас используют процессы разряда-ионизации не самого анализируемого вещества, а продуктов его химического взаимодействия с другим веществом. В этом случае обычно имеют место электрокаталитические явления. Подобный подход наиболее рационален для определения органических веществ, проявляющих недостаточную собственную электроактивность на твердых металлических и графитовых электродах. Такой прием использован нами для определения малых содержаний этанола. Для этих целей был применен модифицированный угольно-пастовый электрод на основе фермент-кофакторной системы алкогольдегидрогеназа (АДГ) - никотинамидадениндинуклеотид (НАД), который ранее был разработан на кафедре аналитической химии и химии редких элементов Казгосуниверситета и в Институте химических наук НАН Республики Казахстан. Функционирование данного электрода основано на использовании биокаталитической реакции:

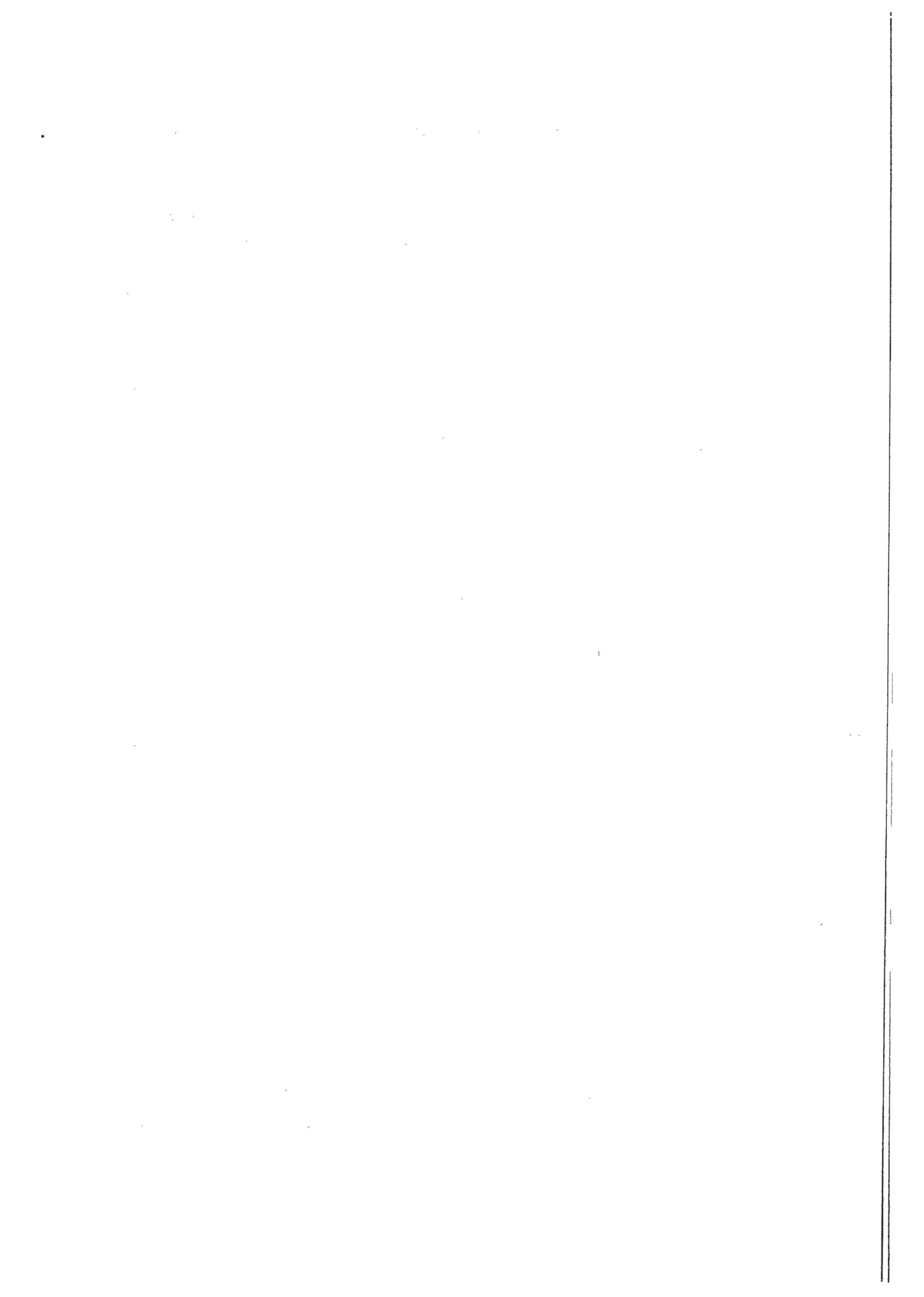


При этом фермент АДГ катализирует реакцию окисления этанола коферментом НАД⁺ (окисленная форма). Количество образовавшейся на электроде восстановленной формы НАД · Н эквивалентно количеству этилового спирта в растворе электролита. Аналитическим сигналом является ток, возникающий в биокаталитической системе за счет электрохимического окисления кофермента на угольно-пастовом электроде при потенциале 0,7В:

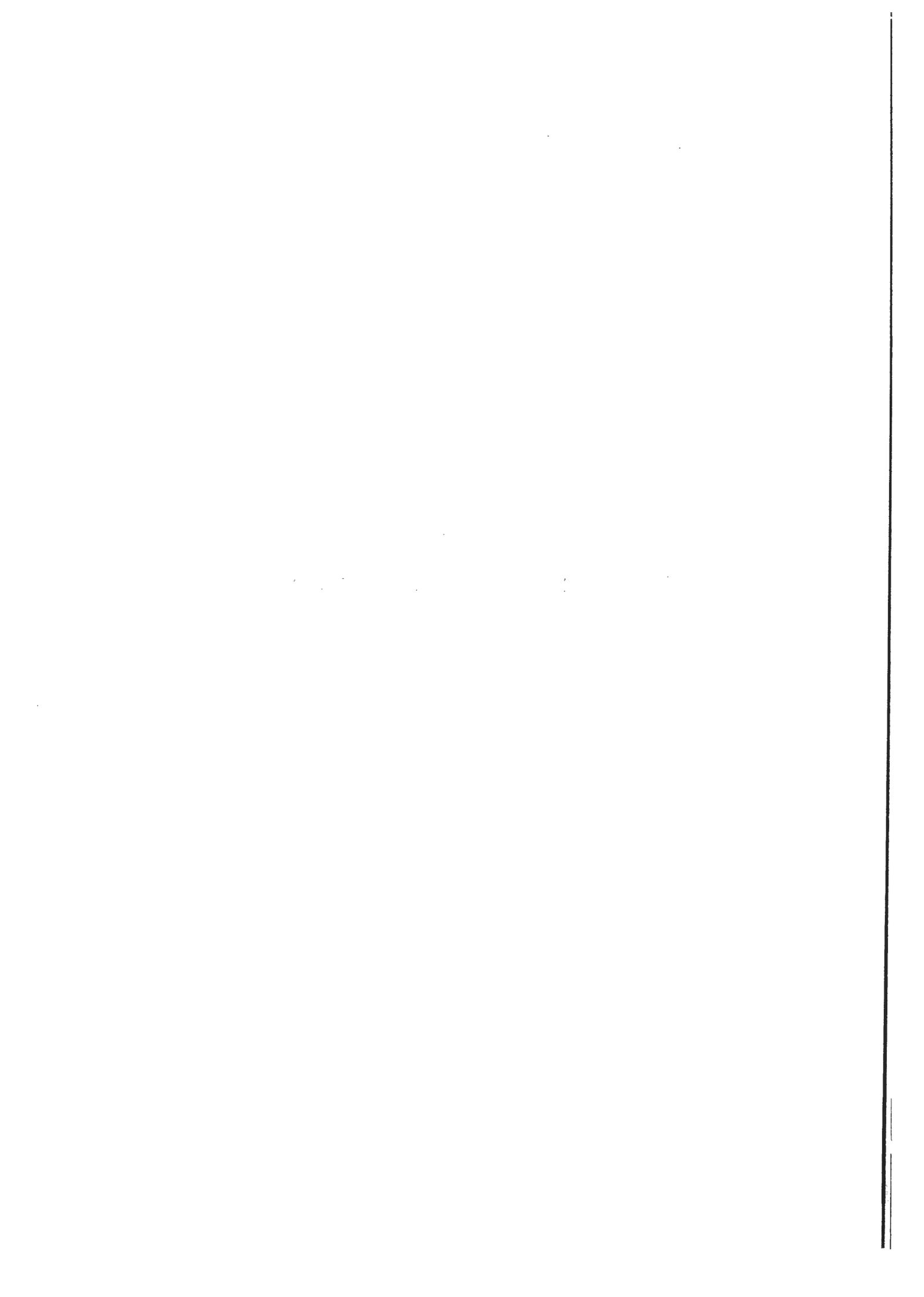


Величина тока окисления пропорциональна концентрации этанола в диапазоне 10⁻⁶ – 10⁻³М, что можно использовать для аналитических целей.

Показано, что угольно-пастовый электрод на основе фермент-кофакторной системы АДГ-НАД может быть использован для определения этанола в биологических объектах. С этой целью было изучено функционирование данного электрода в растворе сыворотки крови с добавлением и без добавления этанола. Электрод дает отклик, по которому можно судить о наличии этилового спирта в сыворотке крови.



Секция III.
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ



ДУГОВОЙ АЭА ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ КАК ЭКСПЕРТНАЯ СИСТЕМА

И.Е. Васильева

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского 1А, e-mail: vasira@igc.irk.ru*

О прямом атомно-эмиссионном анализе (АЭА) твердого вещества сегодня говорят как о мечтах 30-летней давности [1], сбывающихся на рубеже веков [2]. Развитие техники для АЭА привело к появлению многоканальных регистраторов спектров на фотодиодных и ПЗС линейках и матрицах, в которых управление записью и обработка спектров обеспечиваются сопряженными с ними компьютерами. Среди разнообразия источников возбуждения спектров, дуга при анализе твердых образцов, по-прежнему, остается вне конкуренции из-за дешевизны и простоты обслуживания оборудования. Казалось бы, инструментальные составляющие дугового АЭА достигли достаточного совершенства, чтобы заменить регистрацию спектров на фотопластинку и их визуальную интерпретацию. Но выполнить прямой АЭА твердого образца неизвестного состава (сплав, металл, горная порода, минерал, зола биосубстрата и пр.) сегодня не может ни один из самых современных спектрометров. Почему? Принятие классификационных решений при интерпретации спектров в корне отличает полуколичественный АЭА от количественного, методология которого закладывается в коммерческое программное обеспечение.

Возможно ли подобрать и реализовать для выполнения рутинного АЭА такую логику и вычислительные методы, которые позволят создать компьютерный аналог процесса визуальной интерпретации спектров как экспертную систему? Пригодность такого подхода к использованию знаний вытекает из тестовых оценок, предлагаемых экспертами [3]. Назначение, актуальность и практическая значимость такой системы очевидны для современного уровня развития техники дугового атомно-эмиссионного анализа. Существует и аналог системы на уровне человеческого интеллекта спектроскописта, проверенный многолетней практикой [4, 5]. Если прямой АЭА твердых образцов рассматривать как экспертную систему, то каким образом строить базу знаний и машину логического вывода? До настоящего времени самым узким местом в развитии экспертных систем было переводение знаний в машинно-употребимую форму. Если ориентироваться на модель визуальной интерпретации, то невозможно обойтись без исследований, выполненных при использовании автоматических микрофотометров (МФМ) [6, 7], т.к. именно эти приборы, работая с фотопластинкой, позволяют отследить физиолого-логическую цепочку "фотопластинка – глаз – мозг – вывод (число)" и создать ее искусственную схему "фотопластинка – измерение МФМ – обработка оцифрованного спектра – вычисление АП –

УД-III-1

градуирование – расчет содержания элемента (т.е. вывод – число)". Такое упрощенное понимание АЭА применимо в том случае, если используются хорошо отлаженные инструментально, апробированные методики ПК АЭА, для которых выбраны условия получения и регистрации спектров.

Поэтому экспертная система прямого АЭА должна включать знания, которые обеспечат как поиск оптимальных условий выполнения анализа, так и обучение на спектрах СО и контрольных проб. Следовательно, минимальный комплекс классификационных задач, перечисленных ранее для анализа геологических образцов [8], необходимо расширить:

- I. Выбор оптимальных условий – методические задачи, обучение.
- II. Определение элементного состава – аналитические задачи: 1) определение главных компонентов пробы; 2) подбор СО близких по составу и диапазонам содержаний для установления градуировочной зависимости; 3) поиск оптимальной линии определяемого элемента или их набора; 4) выбор оптимального вида градуировочной зависимости.

Изучение погрешностей полуколичественного АЭА с применением автоматической регистрации и компьютерной обработки спектров в ряде случаев выявило возможности учета матричных влияний без использования модифицирования образцов и снижения аналитической погрешности до уровня количественных результатов [6, 7]. При этом оптимизированные пределы обнаружения количественных методик остаются недостижимыми для полуколичественных методик, также как информативность полуколичественных недостижима для количественного АЭА при одинаковом аппаратном воплощении. Тем не менее, это ветви одного и того же направления АЭА, отпочковавшиеся при появлении приборов, измеряющих почернение или интенсивность спектральных линий, которые вновь сплетутся, когда измерительная техника будет сопровождаться интеллектуальными продуктами обработки спектров.

1. Margoshes M. Spectrochim. Acta, 1970, 25B, 113-122.
2. Book of Abst. Europ. Winter Conf. on Plasma Spectrochem., 1999, Pau, France, pp. 29-32.
3. Форсайт Р. Экспертные системы. 1987, М.: Радио и связь, 224 с.
4. Хитров В.Г. и др. Надежность анализа горных пород. 1985, М.: Наука, 302 с.
5. Baedecker P.A. ed. Methods for Geochemical Analysis. US Geol. Survey, 1987, Bull. 1770, pp. A1-A13.
6. Vasil'eva I.E., Emel'yanova I.V. Book of Abst. CANAS, 1990, М.: Nauka, 214 p.
7. Шабанова Е.В. и др. Тез. XIV Урал. конф. по спектроскопии, 1999, г. Заречный, с. 38-41.
8. Vasil'eva I.E. Book of Abst. EUROANALYSIS VIII, 1993, Edinburgh, UK, PR 17.

**ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВЫЧИТАНИЯ
ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ
ТВЕРДОТЕЛЬНЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ,
В ВИРТУАЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

В.Г. Гаранин, И.Р. Шелпакова

*Институт неорганической химии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3,
факс (3832)34-44-89, e-mail vs@che.nsk.su*

Оценить эффективность разных алгоритмов математической обработки спектров проще всего на синтезированных спектрах, которые дают возможность опробовать эти алгоритмы в «чистом виде» в разных ситуациях, встречающихся в практике спектрального анализа. Нами создана программа, позволяющая синтезировать спектры эмиссии, зарегистрированные на ТТД. Спектры синтезируются по шаблонам, включающим ряд настраиваемых параметров, в том числе — размер спектра, форма профиля линий (кривая Гаусса или Лоренца), ширина синтезируемых линий, шум детектора и вариация интенсивностей линий, величина «смещения» спектра относительно начала координат, список линий с указанием для каждой линии интенсивности и расположения центра относительно начала координат.

Шаблон, по которому синтезировали спектры, приведен на рисунке. С использованием синтезированных спектров «образцов сравнения», «проб» и «контрольного опыта» был проведен эксперимент по определению концентраций аналитов в присутствии различных спектральных наложений. Концентрации определяли как по исходным спектрам, так и с вычитанием спектров «контрольного опыта».

Аналогичные эксперименты были проведены с целью оценки влияния процедуры вычитания на пределы обнаружения примесей, а также на форму градуировочных графиков в присутствии спектральных наложений.

Основной проблемой, возникающей при вычитании спектров, зарегистрированных ТТД, является неконтролируемое смещение изображения спектра относительно фотоячеек, приводящее к изменению формы спектральных линий. В связи с этим нет возможности провести прямое «попиксельное» вычитание. Для коррекции эффектов, возникающих при смещении, мы применяли разработанный нами метод

УД-III-2

параболического моделирования сигналов, зарегистрированных на фоточайках ТТД при смещении спектров.

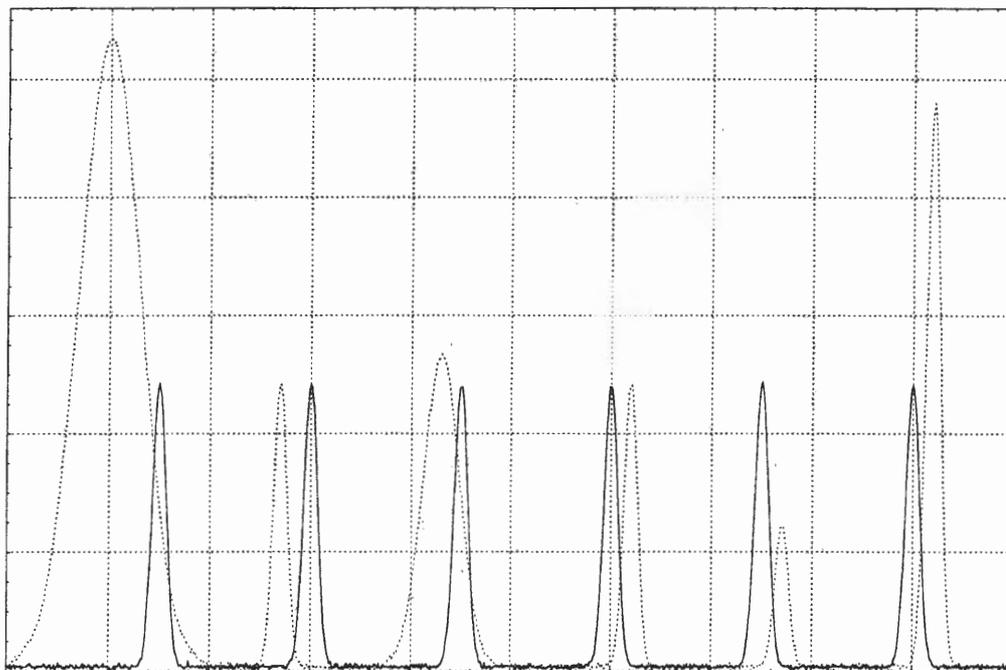


Рис. Шаблон: «аналитические» (—) и «мешающие» (.....) линии.

Проведенные эксперименты позволили достаточно быстро и без расхода материалов определить границы применимости вычитания для рассмотренных случаев спектральных наложений. Показано, что в зависимости от типа спектральных наложений возможно значительное улучшение правильности и сходимости результатов анализа.

Результаты виртуального эксперимента подтверждены результатами анализа графитового порошка, содержащего 0.5% Ti, на примеси Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe и Zn, аналитические линии которых испытывают спектральные наложения со стороны титана и линий молекулярного спектра. Спектры дуги постоянного тока регистрировали на спектрографе PGS-2 с помощью линейного ТТД МАЭС-10 («ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск).

СОВРЕМЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ СО СЛОЖНОЙ МАТРИЦЕЙ

М.В. Любимов

Представительство ООО «Вариан Гезельшафт м.б.Х.», Москва

Элементный анализ с помощью спектрометров на индуктивно-связанной плазме, как с масс-спектральным, так и с оптическим детектированием, все шире применяется для рутинного контроля. Традиционной проблемой для ИСП-спектрометров остается анализ высокоминерализованных растворов и рассолов, чаще всего технологических, анализ высокочистых соединений на примеси, а также анализ органических растворителей (бензин, ароматические органические растворители) на уровне чувствительности приборов с аксиальным обзором плазмы.

Целью данной работы являлся анализ высокочистого сульфата марганца на присутствие примесей в технологическом цикле производства электролитического диоксида марганца. Анализ проводился на ИСП-спектрометре с аксиальным обзором плазмы Liberty II производства фирмы Varian, Inc. В соответствии с технологическими требованиями было необходимо определять до 27 элементов в 2-5% растворах сульфата марганца в 5-13% соляной кислоте. Для этого требовалась разработка методики анализа примесей с требуемой чувствительностью (от 0.5 ppb до 0.2%) и воспроизводимостью (не хуже 0.5% RSD), пригодной для проведения рутинных измерений в течение рабочего цикла.

Основной проблемой являлось достижение высокой чувствительности анализа (на уровне пределов определения для аксиальных систем) на фоне огромного количества помех, обусловленных особенностями матрицы (марганец в сульфатно-хлоридном растворе). К ним относятся как спектральные (в основном - интерференция), так и помехи за счет ионизации, что привело к выбору в основном атомных линий. Физические свойства раствора (в частности, - вязкость) добавляют помехи, которые удалось преодолеть за счет подбора нескольких внутренних стандартов. Необходимая точность анализа и требуемые пределы определения не позволяли проводить химическое фракционирование пробы или ее разбавление для снижения уровня интерференций.

УД-III-3

Тщательный подбор аналитических условий, в том числе расходов газов на плазме, скорости подачи образца и мощности на факеле позволил обеспечить бесперебойный анализ в течение в среднем 6 рабочих часов, после чего требуется промывка факела (замена и юстировка чистого факела занимают 15 мин) и смена баллона аргона.

Результаты работ демонстрируют удовлетворительные коэффициенты пробоизвлечения (от 87 до 113%) при анализе образцов с добавками стандартных многоэлементных смесей для 18 элементов из 27. Остальные элементы не удалось измерить, т.к. сульфат марганца, используемый для подгонки по матрице стандартных растворов, оказался недостаточно чистым. Для решения этой задачи необходимы сертифицированные референсные стандарты $MnSO_4$ и его высокоочищенных солей, в основном для уточнения метрологической точности методик измерения, а также для пределов определения требуемых элементов примесей в данной матрице.

В целом, работа доказывает возможность применения ИСП-спектрометров с аксиальным обзором для сверхследового анализа сложных образцов с высокой минерализацией в условиях заводской лаборатории.

**ЭФФЕКТ СЕЛЕКТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ ЗОЛОТА В
НЕРАВНОВЕСНОЙ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ КТР****В.А. Любочко**

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Академгородок,
E-mail: itp@krsk.infotel.ru*

При исследовании комбинированного тлеющего разряда (КТР) [1] был обнаружен эффект селективного возбуждения атомов золота. Данный эффект наблюдался в неравновесной кислородной плазме КТР в объектах (синтетических и природных) с различной матрицей. В синтетических пробах золото вводилось в матрицу оксида алюминия или оксида кремния в виде хлорида. В этом случае чувствительность определения золота при фотографической регистрации спектра составляла 10^{-7} % [2]. При исследовании данного эффекта в природных объектах: в сульфидных и арсенопиритных рудах было установлено, что в области наблюдения спектра полностью отсутствуют линии алюминия и наблюдаются очень слабые линии кремния, железа, магния, марганца и некоторых других элементов матрицы. Содержание алюминия в матрице порядка тридцати процентов, кремния на уровне единиц процентов, остальные элементы составляют доли процента. Регистрируемое содержание золота в руде составляло 10^{-5} %. Установлено, что в зоне наблюдения, которая находится в двух миллиметрах от среза таблетки вниз по потоку, алюминий в элементной форме отсутствует из-за быстрого процесса окисления при снижении газовой температуры плазмы до 1000 К. Золото при данной температуре, напротив, находится в виде атомов. Таким образом, различная скорость и направление окислительных реакций в неравновесной кислородной плазме КТР определяют данный эффект. Масштаб эффекта селективного возбуждения золота по отношению к алюминию составляет восемь порядков на синтетических объектах и шесть порядков на реальных рудах.

1. Любочко В.А., Бойко Ю.В., Задонская Н.В., Лузина Т.А. Устройство для спектрального анализа. Патент РФ № 2107283. Приоритет от 27 июля 1993 г.
2. Любочко В.А., Белоусова Н.В., Белянина Е.М., и др. // Спектральный анализ порошковых материалов на золото и платину с помощью комбинированного тлеющего разряда. - Заводская лаб., 1996, № 6, с. 25-27.

УД-III-5

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ГУМАТАХ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ

У.В. Ондар, Н.В. Вашукевич, Е.А. Шитенкова, А.С. Мальцев,
Е.И. Молчанова, А.Н. Смагунова

*Иркутский государственный университет
Иркутск, ул. Лермонтова 126
E-mail: smagunova@mail.ru*

При техногенном поступлении тяжелых металлов (Me) в почву важную роль играют физико-химические свойства почвы, её тип, также содержание, фракционный и групповой состав гумусовых веществ почвы, поскольку последние обладают свойством связывать в малоподвижные или труднодиссоциируемые соединения токсичные элементы. Причем, в зависимости от содержания металлов-токсикантов в различных фракциях гуминовых и фульвокислот, можно делать выводы, насколько глубоко и как давно идет загрязнение исследуемой почвы. Для определения Me в указанных материалах необходимо было разработать методику рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в гуматах и фульватах. На анализ поступали пробы ограниченной массы M, так как её величина зависит от типа почвы и содержания в ней гумуса.

Сложность разработки методики РФА обусловлена тем, что на интенсивность флуоресценции влияют не только межэлементные взаимодействия, которые при РФА органических материалов проявляются особенно ярко, но и переменность поверхностной плотности ненасыщенных излучателей, а также отсутствием стандартных образцов состава.

Для выбора градуировочной функции разработан упрощенный алгоритм расчета интенсивности флуоресценции для ненасыщенного образца. Алгоритм включает в себя расчет интенсивности флуоресценции для насыщенного образца, учитывающий реальные условия анализа, и последующее исправление её на ненасыщенность излучателя в предположении монохроматического возбуждения вторичного спектра. Испытывали различные варианты уравнений связи, классический и комбинированный варианты способа внутреннего стандарта (элемент сравнения Ga). Критерием выбора способа анализа было остаточное относительное отклонение $S_{\text{го}}$, характеризующее правильность результатов анализа.

УД-III-5

Установлено, что при определении Zr, Sr, Rb, Pb, Se, As, Zn, Ni, Fe, Mn и Cr значение $S_{г0}$ при РФА гуматов способом прямого внешнего стандарта (без учета M) изменяются в пределах от 25 до 60 % в зависимости от элемента. Введение в уравнение связи в качестве переменных $1/M$ и интенсивностей определяемого и мешающих элементов снижает $S_{г0}$ до 0,4 – 3,2 %. Классический способ внутреннего стандарта дал удовлетворительные результаты только для Zn ($S_{г0} = 4,5$ %), а для других металлов значение $S_{г0}$ изменяется от 7 до 30 %. Результаты РФА существенно улучшаются, если в число переменных уравнения связи включаются удельная интенсивность GaK α -линии. $S_{г0}$ изменяется от 0,6 до 3 %. Примерно такая же точность результатов имеет место при использовании комбинированного способа внутреннего стандарта, когда поправки вводятся на содержание Me и массу образца. Этот способ положили в основу разрабатываемой методики.

Для проверки теоретических расчетов была приготовлена группа синтетических образцов на основе порошковой целлюлозы, имитирующих состав реальных проб гуматов. При РФА гуматов и фульватов элемент сравнения вводили в жидкую пробу, затем раствор высушивали при температуре до 50 °С, тщательно перемешивали в агатовой ступке, излучатели готовили, помещая материал проб в кюветы с прозрачным для рентгеновского излучения дном. Экспериментальные данные подтвердили теоретические расчеты.

Проведены метрологические исследования разработанной методики, оценены правильность, предел обнаружения и воспроизводимость. Правильность разработанной методики проверяли с помощью метода добавок.

Разработанную методику применили при изучении загрязненности тяжелыми металлами почв в районе комбината «Тувакобальт» (республика Тыва).

Проанализировано более 10 разрезов почв исследуемой территории. Содержание Pb, As и Zn в фульвокислотах I фракции превышает их содержание в гуминовых кислотах. Кроме того приоритетный загрязнитель данного района – мышьяк обнаружен во II фракции гумусовых кислот, что говорит о значительной глубине процесса загрязнения.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ФОНА В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ИЗЛУЧАТЕЛЯ

А.Н. Смагунова, У.В. Ондар, В.Н. Никитина

*Иркутский государственный университет,
664033 Иркутск, Лермонтова 126, E-mail: smagunova@mail.ru*

При решении методических задач, связанных с выбором условий рентгенофлуоресцентного анализа гетерогенных материалов способом стандарта-фона, а также приемов учета фона, требуется информация о зависимости интенсивности фона (I_f) от размера (D) частиц излучателя. Этот вопрос теоретически рассмотрен в ряде работ, но во всех случаях в предположении монохроматичности рассеянного излучения. Сложность спектрального состава фона, вероятно, не позволит с достаточной степенью точности теоретически оценить зависимость интенсивности фона от размера частиц образца. Поэтому целью настоящей работы было изучение зависимости $I_f=f(D)$ для широкого диапазона длин волн λ_p (от 0.06 до 1.0 нм). Исследования выполняли на однофазных и многофазных монодисперсных образцах: в коротковолновой области использовали галенит, кварц, сфалерит и оксид меди, а в длинноволновой – кальцит, кварц и глинозем.

Полученные данные дают основания утверждать, что изменение I_f с изменением размера частиц однофазного образца связано с качеством поверхности излучателя в указанном выше диапазоне λ_p . Для многофазных образцов в области длин волн от 0.06 до 0.15 нм функция $I_f=f(D)$ имеет более сложный вид: в зависимости от значения λ_p и химического состава интенсивность фона с ростом размера частиц D образца может уменьшаться и увеличиваться. Вскрыты причины наблюдаемого качественного несоответствия зависимостей: они связаны со спектральным составом фона, качеством поверхности излучателей и действием эффективного коэффициента ослабления излучения образцом. В длинноволновой области спектра для многофазных образцов закономерностей для функции $I_f=f(D)$ на фоне погрешностей 3-5 % отн. выявить не удалось.

Проведенные исследования показали, что природа эффектов микроабсорбционной неоднородности для интенсивности флуоресценции и интенсивности фона имеет различный характер, поэтому при использовании способа стандарта-фона гетерогенность излучателя, в общем случае, является источником систематических погрешностей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ/АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ ПЕРЕМЕННОГО ДАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**С.Ю. Трещёв, Н.В. Чекалин, У. Акснер****Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН**117975, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина 19;**факс: (095) 939 7028; e-mail: sergey_treshev@mail.ru***Факультет экспериментальной физики, Университет Умео, Умео, S-901 87, Швеция*

Электротермические атомизаторы широко используются в современных методах элементного анализа для получения свободных атомов. Эффективность атомизации определяет основные характеристики методов - предел обнаружения, правильность анализа. Несмотря на большое число исследований, процессы образования свободных атомов в реальных аналитических условиях (при малых содержаниях элемента, в присутствии матриц), до сих пор не ясны. В настоящей работе для исследования процессов атомизации In и Ga использован предложенный в [1] новый подход, основанный на комбинации метода лазерной атомно-флуоресцентной спектроскопии (ЛАФС) и атомизатора переменного давления (АПД) на основе графитовой печи. АПД позволяет работать в широком диапазоне давлений буферного газа и разделять одновременно протекающие процессы атомизации, а ЛАФС с его высокой чувствительностью позволяет работать с малыми содержаниями элементов даже при давлениях порядка мбар.

Мы исследовали процессы испарения и атомизации In и Ga в графитовой печи в широком диапазоне экспериментальных условий – давления буферного газа (P), температуры (T), скорости нагрева (dT/dt) для образцов с содержанием элемента 2-200 нг. Обнаружено, что аналитические сигналы In и Ga нелинейно зависят от P . Изучение этих зависимостей и форм кривых испарения при разных P привело к выводу о существовании нескольких процессов атомизации, позволило разделить вклад этих процессов в кривую атомизации и определить их характеристики, в частности энергию активации (E_a). Показано, что для Ga при низких P наблюдается один процесс атомизации с E_a близкой к термодинамической энергии испарения. Вклад его в кривую испарения растёт линейно с P . При высоких P выделен 2-ой, высокотемпературный (v/t) процесс атомизации, вклад которого пропорционален P^2 , а E_a близка к энергии диссоциации Ga_2O . Эти результаты приводят к следующей схеме атомизации Ga. При

УД-III-7

низких T происходит испарение атомов с поверхности 3-х мерных структур Ga, обладающих свойствами макрообразца. Эффективность этого процесса мала и не зависит от P , поэтому он является доминирующим при малых P . При более высоких T и P основным процессом атомизации становится диссоциация молекул Ga_2O в газовой фазе, эффективность которой растет линейно при увеличении P .

Другая ситуация наблюдается для In, где E_a низкотемпературного (н/т) процесса зависит как от P , так и от dT/dt . При низких P (2 мбар), высокой dT/dt (2600 К/с) и массе 2 нг E_a составляет 18 ккал/моль, что гораздо ниже термодинамической энергии испарения, а при $dT/dt=270$ К/с и промежуточном давлении (20-200 мбар), значения E_a достигают 80 ккал/моль, что значительно превышает термодинамическую энергию испарения. Эти результаты обсуждаются на основе модели, предполагающей распределение аналита на стадии сушки по графитовой поверхности с последующим образованием при дальнейшем нагреве 2-х и 3-х мерных микроструктур, эффективность роста которых зависит не только от T и P , но и от dT/dt .

Исследованы процессы атомизации In и Ga в присутствии матриц KCl и $CuCl_2$. Обнаружено, что с ростом концентрации матрицы кривая испарения сдвигается в сторону высоких T , что приводит к изменению механизмов атомизации. В матрице KCl появляется процесс атомизации, связанный со столкновительной диссоциацией молекул InCl в газовой фазе. Для системы In+ $CuCl_2$ большую роль играют поверхностные процессы, в частности, диссоциация молекул InCl на поверхности. Наблюдаемые при низких T процессы атомизации по разному зависят от P , что приводит к различным зависимостям подавления аналитического сигнала матрицей. Для системы In+KCl подавление растет с уменьшением давления, а в системе In+ $CuCl_2$ оно уменьшается более, чем в 7 раз при уменьшении давления. Полученные результаты показали, что разрабатываемый подход является эффективным методом исследования сложных, одновременно протекающих процессов испарения и атомизации в высокотемпературных атомизаторах. Он позволил впервые получить прямую информацию о характеристиках процессов испарения/атомизации исследованных элементов при низких концентрациях и при различных давлениях из разных областей атомизатора.

1. Chekalin N., Marunkov A., Axner O.// Spectrochim. Acta. 1994. V.49B. P.1411

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ПОТОКЕ

Г.Д. Чиркова, Л.И. Плескач

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

До сих пор экспрессное и надежное определение неметаллов остается сложной задачей. Предлагаемый нами метод избирательного растворения обеспечивает высокую экспрессность и может быть использован при массовом анализе природных и сточных вод, напитков, технологических растворов, а также минерального сырья, продуктов его переработки, продовольственных товаров после перевода определяемых компонентов в раствор.

Под *избирательным* понимается такое химическое растворение твердого индикаторного вещества (ИВ), которое происходит только за счет взаимодействия его с определяемыми ионами. В отсутствие последних индикаторное вещество растворяется лишь незначительно и аналитический сигнал в этом случае является фоновым. По химизму процесса растворения методы определения неметаллов делятся на 3 группы: обменное осаждение, окисление-восстановление и комплексообразование. Для реализации метода используется микроколонка (МК) диаметром 2-3 мм, длиной 80-100 мм, заполненная гранулами ИВ (0,25-0,5 мм). Она присоединяется непосредственно к распылителю атомно-абсорбционного спектрофотометра (ААС), либо встраивается в автоматическую систему on-line. За счет разрежения, создаваемого распылителем, анализируемый раствор поднимается по МК, растворяет ИВ, обогащаясь ионами металла-индикатора. Например, при определении нитратов в соках используется способность сплава индия растворяться по реакции: $\text{In}^0 + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{In}^+ + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. При этом аналитический сигнал ААС соответствует концентрации металла-индикатора (In) на выходе из МК и пропорционален содержанию определяемого компонента раствора (NO_3^-). Для определения сульфатов используется реакция обменного осаждения: $\text{BaKPO}_4 + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 + \text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-}$, следовательно, возможно определение сульфатов на пламенном фотометре по излучению калия.

Нами синтезировано большое количество индикаторных веществ, определяющим фактором при выборе их состава является прочность химической связи с ионом неметалла. Например, устойчивость комплексов (рК) падает в ряду: $\text{Au}(\text{CN})_2$ (38,3) $>$ $\text{Ag}(\text{CN})_2$ (27,1) $>$ $\text{Cu}(\text{CN})_2$ (24,0). Поэтому в качестве индикаторных веществ для циа-

УД-III-8

нидов предпочтительны малорастворимые соли золота и серебра. Нижний предел определяемой концентрации цианидов по золоту составляет 0,05 мг/л, по серебру - 0,01 мг/л, что позволяет уверенно проводить анализ на уровне ПДК (0,1 мг/л). Метод очень селективен, например, ферроцианид железа при концентрации 1 г/л не дает заметного сигнала, что важно при контроле технологического процесса цианидного выщелачивания золота.

Разработано компактное устройство КИР-6, снабженное шестью МК с патентованными индикаторными веществами. Конструктивно оно выполнено в виде пластины 100x150x10 мм и закрепляется непосредственно на дверце отсека горелки-распылителя ААС. Быстрый переход с одной МК на другую осуществляется ручным переключателем. В таблице представлен перечень ионов, определяемых с помощью этого устройства.

Определяемый ион	Индикаторное вещество	Металл-индикатор	Обозначение МК	Рабочая обл., мг/л	Погрешность, % отн
Нитрат	сплав индия	In	N	0,5-50	8,0-2,0
Сульфат	фосфат бария	K, Cu	S	2,0-250	25-2,0
Хлорид	соль таллия	Tl, Cu	Cl	0,5-50	10-2,0
Фторид	соль свинца	Pb, Cu	F	0,2-100	27-1,0
Цианид	соль серебра	Ag	CN	0,01-1,5	20-2,5
Ион аммония	соли меди и серебра	Cu Ag	A	30-400 2-50	10-1,5 10-2,0

Благодаря устройству КИР-6 любой ААС становится универсальным прибором, пригодным для определения ионов металлов и важнейших неметаллов: нитратов, сульфатов, хлоридов, фторидов, цианидов и ионов аммония. С его помощью можно проводить экспресс-анализ атмосферных осадков, природных и сточных вод, рассолов, биологических жидкостей, а также аналитических растворов продуктов питания, удобрений, солей, горных пород и минералов. Длительность единичного определения неметаллов из раствора 1-2 мин, для анализа достаточно 5-10 мл пробы. При использовании стандартного автоматического пробоотборника производительность 30-60 проб/час.

Помимо перечисленных в таблице ионов возможно определение также тиосульфатов, сульфидов, активного хлора, органических соединений (диэтиламин, диэтанолламин и др). Соответствующие индикаторные вещества авторами синтезированы. Разработаны также электрохимические, рентгенофлуоресцентные, спектрофотокolorиметрические варианты изложенных методов определения неметаллов как в режиме on-line, так и для ручного исполнения.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ УРАНА И ТОРИЯ МЕТОДОМ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ СОВМЕСТНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

М.Г. Демидова, А.И. Сапрыкин, В.Г. Торгов, Н.К. Калиш и Е.П. Чебыкин*

*Институт неорганической химии СО РАН; 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 3
факс: (3832) 344459; e-mail: demidova@che.nsk.su*

**Лимнологический институт СО РАН; 664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская 3,
а/я 4199; факс: (3952) 460405; e-mail: info@lin.irk.ru*

Обнаружение микроколичеств долгоживущих радионуклидов, в частности урана и тория, в радиоактивных отходах, экологических, биологических и геологических образцах, включая определение малораспространенных природных и искусственных изотопов, является сложной аналитической задачей. В связи с этим актуальна разработка методов концентрирования этих элементов применительно к последующему их определению инструментальными методами. Наиболее перспективным для разработки комбинированных методов анализа является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). ICP-MS обладает высокой абсолютной чувствительностью и позволяет проводить многоэлементный и изотопный анализ с высокой точностью. Однако этот метод эффективен для анализа разбавленных водных растворов, что накладывает ограничения на кислотный и солевой состав анализируемого раствора.

С целью определения микроколичеств урана и тория методом ICP-MS был разработан способ совместного концентрирования низких содержаний этих элементов (менее 10^{-6} М) из разбавленных азотнокислых растворов с использованием экстракции триоктилфосфиноксидом и кислотной реэкстракции. Способ позволяет одновременно, избирательно и количественно (на 98%), отделять уран и торий от макро- и микрокомпонентов, присутствующих в природных объектах. Степень абсолютного концентрирования достигает пяти. Новизна данного способа концентрирования обусловлена крайней ограниченностью данных о совместной экстракции микроколичеств урана и тория и отсутствием сведений о коллективной реэкстракции этих элементов.

УД-III-9

Работа выполнялась на ИСР масс-спектрометре "ELEMENT" фирмы Finnigan. Этот прибор с двойной фокусировкой, что позволяет проводить анализ растворов с тремя фиксированными значениями разрешения $M/\Delta M=300, 3000$ и 8000 . В качестве распылителя использовали стандартный концентрический распылитель Майнхарда.

Разработанный метод концентрирования опробован для определения урана и тория в донных отложениях озера Байкал. Для полного растворения образцов массой до $0,5$ г применяли двукамерный вариант автоклавного разложения. С целью проверки правильности выполнено:

1) сопоставление результатов анализа донных отложений разработанным и независимыми методами;

2) проведен анализ стандартного образца состава БИЛ-1.

Показано удовлетворительное совпадение результатов анализа, полученных разработанным и независимыми методами, а также сравнением с аттестованными значениями концентраций урана и тория в стандартном образце состава. Величина относительного стандартного отклонения определения элементов не превышает $0,05$. Пределы обнаружения урана и тория составляют $10-100$ пг/мл.

В дальнейшем планируется использовать метод для определения отношения концентраций малораспространенных изотопов урана и тория в донных отложениях пресных озер с целью их датировки, для контроля радиоактивных загрязнений и анализа свинца высокой чистоты, использующегося для создания экранов от космического излучения.

УНИВЕРСАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ АЭС НА ПЛАЗМОТРОНЕ

Н.П. Заксас, И.Р. Шелпакова, В.А. Герасимов

*Институт неорганической химии СО РАН
Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3. Факс (3832)344489.
E-mail: shelp@che.nsk.su*

Универсальные методики, позволяющие по единому набору образцов сравнения анализировать разные по своей природе материалы, всегда привлекали внимание исследователей. Настоящая работа посвящена разработке такой методики для непосредственного определения микропримесей в твердых порошкообразных материалах методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. В качестве источника возбуждения спектров был выбран дуговой двухструйный плазмотрон (зона до слияния струй).

Преимуществом ДДП по сравнению с широко распространенным ИСП источником возбуждения спектров является его высокая мощность (10 кВт), позволяющая сравнительно легко реализовать возбуждение спектров порошков при слабых матричных влияниях, по сравнению с дугой постоянного тока – отсутствие фракционного испарения компонентов пробы. Существенно также, что ДДП не требует расхода дорогостоящих графитовых электродов, необходимых для дуги, а расход плазмообразующего газа (аргон) в несколько раз меньше, чем в ИСП (4-5 л/мин и 20 л/мин соответственно).

Изучая аналитические возможности ДДП мы ориентировались на образцы сравнения (ОС) на основе графитового порошка (г.п.). В продаже имеются ГСО на основе г.п., кроме того ОС на этой основе могут быть сравнительно легко изготовлены. Был проведен комплекс исследований, направленных на обеспечение низких пределов обнаружения элементов и устранение матричных влияний. Найдены оптимально-компромиссные для 40 элементов условия возбуждения спектров и показано, что добавка 15 % NaCl к г.п. не только позволяет заметно снизить пределы обнаружения, но и уменьшить матричные влияния. В выбранных условиях по критерию 4s оценены пределы обнаружения примесей в навеске г.п. 20 мг: Ag, B, Be, Bi, Cd, Cu, Ga, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Y – $n \cdot 10^{-6}$ %, Al, Au, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, Ge, La, Nb, Pb, Pd, Pt, Sc, Sb, Tl, W, Zn – $n \cdot 10^{-5}$ %, As, Hf, Hg, Ir, Ta, Te – $n \cdot 10^{-4}$ %.

УД-III-10

Выбранные условия использовались для определения микропримесей в высокочистых металлах (индий, галлий), в концентратах микропримесей, полученных после отделения основы пробы, почвах, растениях, волосах, гуминовых кислотах. Для каждого объекта была найдена своя сравнительно простая методика пробоподготовки, исключая потери примесей, обеспечивающая низкие пределы обнаружения и правильность анализа при работе по¹⁰ единому набору ОС: для галлия – непосредственное смешивание с графитовым порошком, содержащим 15% NaCl (спектроскопический буфер), для индия – то же после предварительного перевода его в оксид, для почв, гуминовых кислот, растений – непосредственное смешивание со спектроскопическим буфером или смешивание после обугливания (200°C) или неполного озоления (350°C). При этом достаточно разбавления не более, чем в 10 раз. Пределы обнаружения зависят от степени разбавления пробы или концентрата микропримесей, полученного в результате озоления, и составляют $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$ %. Заметим, что возбуждение спектров в ИСП или дуге постоянного тока требует более сложной пробоподготовки, связанной с переводением пробы в раствор, получением водной вытяжки и т.п.

Методика реализована на спектрографе PGS-2 с регистрацией спектров многоэлементным анализатором эмиссионных спектров МАЭС-10 (ВМК «Оптоэлектроника»).

Правильность анализа контролировали по ОС и ГСО почв, растений, а также методом «введено-найдено» и сопоставлением результатов с независимыми методами анализа.

**ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО И РЕНТГЕНО-
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
МОНИТОРИНГА МОРСКОЙ СРЕДЫ**

Л.Т. Ковалкова, М.В. Симоков

*Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр
(ТИНРО-Центр). 690600, Россия, Владивосток, ГСП, туп. Шевченко, 4
Факс: (8-4232) 257736
E-mail: ROOT@TINRO..MARINE.SU*

В последние десятилетия в результате роста антропогенной нагрузки на прибрежные морские акватории Приморья возможны существенные изменения содержания токсичных элементов группы тяжелых металлов в компонентах среды. Донные отложения накапливают металлы, и их состав может являться интегральным показателем загрязнения акваторий.

Существуют химико-аналитические трудности при выделении и определении антропогенной доли загрязнения морских грунтов тяжелыми металлами.

В настоящее время экологи традиционно определяют общее содержание металлов в морских грунтах широко распространенным методом атомной абсорбции, пользуясь смесью кислот, в состав которых входит фтористоводородная кислота (HF). Это позволяет полностью разрушить алюмосиликатную матрицу частиц морских осадков и перевести все присутствующие в образце металлы в растворенную форму, то есть определить валовое содержание металлов.

Известно, что металлы могут находиться в донных отложениях в различных формах, от слабосорбированных, до остаточных (литогенных), входящих в кристаллическую структуру коренных пород. С точки зрения экологического мониторинга содержания тяжелых металлов в донных отложениях представляют интерес те формы, которые способны при определенных условиях переходить в водную фазу и включаться в метаболизм морских организмов. Выделение таких подвижных форм металлов возможно, если использовать смеси минеральных кислот, которые не разрушают алюмосиликатную матрицу и переводят из донных отложений в раствор «кислоторастворимые» формы металлов.

На протяжении ряда лет проводили атомно-абсорбционный анализ кислоторастворимых форм Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd, As в донных отложениях прибрежных районов залива Петра Великого, имеющего большое рыбохозяйственное

УД-III-11

значение. Это позволило выделить акватории с наибольшей техногенной нагрузкой и проследить изменение содержания металлов в донных отложениях во времени.

Параллельно проводилось определение валового содержания исследуемых металлов методом рентгено-флуоресцентной (РФ) спектрометрии. Метод РФ спектрометрии – один из наиболее перспективных для биогеохимических исследований, так как имеет хорошую воспроизводимость результатов, высокую точность анализов и низкие пределы обнаружения весьма широкого круга определяемых элементов. Одним из преимуществ РФ метода является анализ без химического разрушения матрицы грунтов, что позволяет избежать аналитических помех при подготовке проб к анализу. РФ методом определили общее содержание металлов в донных отложениях, относящихся как к фоновым, условно чистым акваториям, так и подверженным «катастрофической» антропогенной нагрузке. Диапазоны средних концентрации элементов составили: Pb – от 10 до 450 мкг/г, Cu – от 9,2 до 370, Ni – от 10 до 39, Cd – от 0,1 до 9,8, Zn – от 44 до 949.

Основываясь на данных, полученных двумя методами, провели количественную оценку доли кислоторастворимых форм металлов по отношению к валовому их содержанию в донных отложениях. Процент извлечения кислоторастворимых форм металлов относительно валового содержания составил: Co – 17 – 75%; Cr – 11 – 29%; Cu – 19 – 87%; Fe – 47 – 62%; Mn – 35 – 57%; Ni – 7 – 68%; Pb – 9 – 63%; Zn – 59 – 90%; Cd – 17 – 89% в зависимости от района исследования. Установлено, что увеличение доли кислоторастворимых форм металлов, особенно для таких техногенных элементов, как цинк, свинец и кадмий, обусловлено антропогенной составляющей загрязнения донных отложений.

Таким образом, применение атомно-абсорбционного и рентгено-флуоресцентного методов анализа при проведении экологического мониторинга позволяет количественно определить и выделить техногенную долю содержания элементов группы тяжелых металлов в морских донных отложениях.

**МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОВЫХ РУД****А.Ю. Метелев, В.В. Иваненко, В.Н. Кустов***Институт химии ДВО РАН, Владивосток
E-mail: vcic@mail.primorye.ru*

В докладе представлены результаты применения метода рентгенорадиометрического анализа для определения сопутствующих, в т.ч. мешающих элементов, определяющих качество продуктов обогащения цинковой руды Ярославского ГОКа.

Массовый анализ продуктов обогащения проводился с использованием полупроводникового Se(Li)-детектора с энергетическим разрешением по K-линии марганца ≈ 200 эВ и радионуклидных источников Pu-238, Am-241 активностью до 3.7 ГБк. В спектрах одновременно с Zn возможно определение Ca, Fe, Cu, As, Cd, Sn, Cs, Ba, а в отдельных образцах Ti, Mn, Sr, Zr, Sb.

Анализ проводился в варианте “насыщенных слоев” по способу стандарта-рассеянного излучения. В качестве внутреннего стандарта используется некогерентно рассеянное излучение источника возбуждения. При разработке методики анализа по способу стандарт-фона одной из задач является выбор таких условий, при которых аналитический параметр линейно зависел бы от содержания определяемого элемента. Выбор участка спектра рассеянного излучения, обеспечивающего выполнения этого условия, представляет собой достаточно сложную задачу.

Применительно к исследованным типам продуктов обогащения нами выявлен эффект сильного влияния содержания Zn в образце на форму некогерентно рассеянного излучения (НКР) Am-241. При изменении содержания Zn от 1% до 50% соотношение интенсивностей рассеянного пробой излучения для различных участков спектра значительно отличается. В разработанной методике интенсивность НКР Am-241 используется как в аналитическом параметре (в спектральном отношении), так и для определения фона. Поэтому область НКР необходимо выбирать, с одной стороны, достаточно широкой, чтобы интенсивность этой линии не зависела от изменения её формы; с другой стороны, эта область не должна быть слишком ши-

УД-III-12

рокой, чтобы в неё не попали линии характеристического излучения иных элементов, присутствующих в пробе.

Оптимизация выбора области НКР Am-241 позволила использовать одну градуировочную зависимость при анализе разных продуктов обогащения – от хвостов до концентратов.

С использованием методов дисперсионного анализа изучены источники случайных погрешностей, исследованы эффекты межэлементного влияния. Определены пределы обнаружения указанных элементов, правильность и воспроизводимость методики. Относительные стандартные отклонения (s_r) для некоторых элементов представлены в таблице.

Элемент	Fe	As	Cd	Sn
Содержание, %	5 - 10	0.03 – 0.3	0.01 – 0.2	0.01 - 0.05
s_r , %	2	3	8	6

Использование разработанной методики позволяет определять содержание вредных примесей и сопутствующих элементов не только в конечном продукте, но и в промежуточных пробах, отбираемых на различных этапах технологического процесса обогащения цинкосодержащей руды.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК С ЗАЗЕМЛЕННЫМ КАТОДОМ

Г.В. Павлинский, А.Ю. Портной

*НИИ прикладной физики при Иркутском государственном университете
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20. E-mail: pavlinsky@chem.isu.ru*

Точность современных способов рентгенофлуоресцентного анализа в значительной мере определяется правильностью моделей, используемых для теоретического описания процессов формирования аналитического сигнала. Среди прочих факторов существенную роль играет знание спектрального распределения первичного излучения рентгеновских трубок. Это распределение изучено при отсутствии высокого потенциала на аноде рентгеновской трубки [1]. Теоретические расчеты для этого случая хорошо согласуются с экспериментальными данными [2].

В настоящее время широкое распространение получили рентгеновские трубки с высоким положительным напряжением, подаваемым на анод. При положительном потенциале на аноде обратно рассеянные электроны под воздействием электрического поля возвращаются на анод и вызывают дополнительное возбуждение характеристического и тормозного спектра. Энергетическое распределение обратно рассеянных электронов изучено достаточно полно [3,4] и широко используется при внесении поправок в интенсивность аналитического сигнала в электронно-зондовом анализе.

Процесс возврата электронов на анод не учитывается в современных моделях расчета спектрального распределения, хотя для анодов с высоким атомным номером коэффициент обратного рассеяния может превышать 50%, а максимум в энергетическом распределении рассеянных электронов при этом достаточно резко выражен и его энергия составляет 0.8-0.9 E_0 .

Спектральное распределение излучения трубки с высоким потенциалом на аноде в первом приближении представляет собой сумму такого распределения для трубки с заземленным анодом и добавки, обусловленной возвращением рассеянных электронов на анод.

Влияние возврата обратно рассеянных электронов на интенсивность характеристического излучения рентгеновской трубки рассмотрено в работе [5]. Однако, предложенная в ней модель расчета поправки является весьма приближенной. Кроме того, не рассмотрено неизбежное при этом искажение тормозной составляющей рентгеновского спектра.

УД-III-13

Для добавки $N_1(\lambda, E_0)$ к спектральной интенсивности, обусловленной возвращением электронов на анод, мы предлагаем использовать выражение:

$$N_I(\lambda, E_0) = \int_{W_\lambda}^I N(\lambda, E) \cdot \frac{d\eta}{dW} \cdot dW \quad (1)$$

где $N(\lambda, E)$ – спектральная интенсивность излучения при заземленном аноде рентгеновской трубки; $W = E_\lambda / E_0$; E_0 – энергия электронов падающего пучка, E_λ – энергия излучения с длиной волны λ , $\frac{d\eta}{dW}$ – энергетическое распределение обратно рассеянных электронов [4]. Подынтегральное выражение для спектрального распределения $N(\lambda, E)$ учитывает поправку на обратное рассеяние электронов, поглощение возникшего излучения в материале анода и эффект довозбуждения характеристической составляющей тормозным излучением.

Расчеты, выполненные нами с использованием выражения (1), показали, что вклад ($N_1(\lambda, E_0) / N(\lambda, E)$) добавки, обусловленной возвращением на анод обратно рассеянных электронов, возрастает с длиной волны λ и при напряжении на трубке 20 – 50 kV достигает в длинноволновой области величины порядка 20 – 40% как для спектральной интенсивности тормозного излучения, так и для характеристической составляющей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филькельштейн А.Л., Павлова Т.О. О расчете спектрального распределения излучения рентгеновских трубок в рентгенофлуоресцентном анализе/ Заводская лаборатория, 1996, т.62, №12, с.16-20.
2. Arai T., Shoji T., Omote K. / Adv. X-Ray Anal, 1986 v.29.
3. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М., «Мир», 1979.
4. Merlet C. Accurate Description of Surface Ionization in Electron Probe Microanalysis: an Improved Formulation / X-Ray Spectrometry, 1992, v. 21
5. Афонин В.П., Лосев Н.Ф., Шалагинов А.И. Об оптимальном варианте заземления электродов рентгеновской трубки при рентгеноспектральном анализе элементов с малыми атомными номерами / Заводская лаборатория, 1968, т.34, №2, с.169-172.

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБ ПРИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ

Е.В. Смирнова, Г.П. Сандиминова, И.Н. Федорова, Л.Л. Петров

*Институт геохимии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского 1а,
Факс (3952) 46-50-40, E-mail: smirn@igc.irk.ru*

При определении ряда элементов в черных сланцах возникают существенные аналитические трудности, связанные с присутствием в них углеродистого органического вещества, имеющего повышенную сорбционную активность. Особенно отчетливо потери при вскрытии пород и, следовательно, занижения результатов анализа проявляются для золота и платиноидов (см. напр. [1]). В настоящей работе изучалось поведение редкоземельных элементов (РЗЭ) при их определении в черных сланцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Испытывались четыре способа разложения пород. 1. - Открытое разложение пород смесью кислот HF, HNO₃, HClO₄ в отношении 5:1:0,5 в тефлоновых бюксах. 2. - Предварительное прокалывание пробы при 900°C в течение 1 часа с последующим открытым разложением. 3. - Автоклавное разложение образцов смесью 5мл HF и 1мл HNO₃ в тефлоновых вкладышах, вставленных в "бомбы", при 220°C в течение 2-х часов. 4. - Сплавление проб с метаборатом лития в стеклоуглеродных тиглях в высокочастотной индукционной печи ВЧТН-104 при 1100°C в течение 4-х минут. В всех случаях навеска образца составляла 0,1 г. Окончательный объем раствора доводился до 100 мл с 2% HNO₃ таким образом, чтобы фактор разбавления составлял 1000 раз при первых трех способах разложения и 5000 раз при сплавлении. Во все растворы добавлялся внутренний стандарт In в концентрации 10 ppb.

Определение содержания элементов в растворах производилось на установке ИСП-МС PlasmaQuad PQ2 Turbo Plus фирмы VG (Англия) при операционных условиях – стандартных для этого прибора. Для градуирования использовались международные стандартные образцы различного химического состава: BCR-1, AGV-1, GSP-1 и другие. Содержания РЗЭ в пробах вычислялись по изотопам с наименьшими наложениями посторонних масс. В некоторых случаях использовались два изотопа и вычислялся средний результат.

В качестве объекта исследования выбран стандартный образец на основе черных сланцев Сухого Лога СЧС-1, разрабатываемый Институтом геохимии СО РАН.

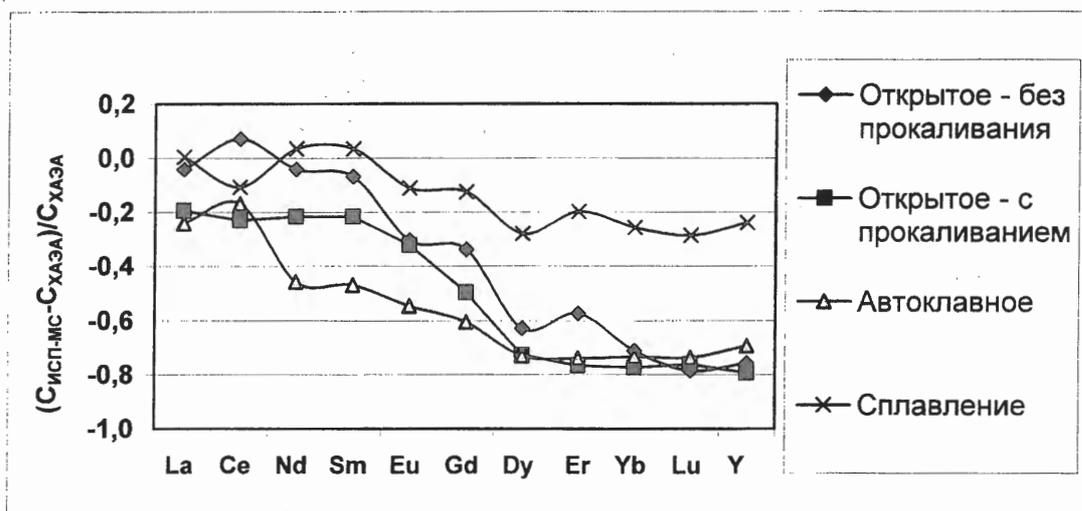


Рисунок. Оценка погрешностей результатов при различных способах разложения проб.

Найденные результаты определения РЗЭ методом ИСП-МС при разложении образца различными способами ($C_{\text{ИСП-МС}}$) сравнивались с данными ($C_{\text{ХАЭА}}$) атомно-эмиссионного анализа (ХАЭА) при химическом обогащении РЗЭ путем их осаждения в виде оксалатов и фторидов и получении концентрата, свободного от большого числа мешающих элементов. Как показано в [2], при методе ХАЭА не возникает потерь РЗЭ и результаты хорошо сходятся с прямым атомно-эмиссионным анализом, в связи с чем для данной задачи он может служить в качестве контрольного.

Сравнение результатов определения (см. рис.) показывает, что при первых трех способах вскрытия проб происходит возрастание потерь тяжелых РЗЭ, начиная от Gd (30-60%) до Lu (~80%). При сплавлении проб наблюдается расхождение полученных $C_{\text{ИСП-МС}}$ данных с $C_{\text{ХАЭА}}$ для легких РЗЭ в пределах 10% и только в ряду Gd – Lu имеется некоторое занижение результатов, укладывающееся, однако, в 30%-ый уровень, что допустимо при сравнении различных методов. Таким образом, при определении РЗЭ в углеродистых породах, таких как черные сланцы, следует вскрывать пробы способом сплавления, который обеспечивает минимальное количество потерь.

1. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид К.Г и др. // ЖАХ. 1997. Т.52. С.150.
2. Е.В.Смирнова, А.И.Кузнецова, А.И. Чумакова Н.Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. Новосибирск. Наука, 1993. 230с.

К ВОПРОСУ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ МАЛОЙ МАССЫ

И.В. Чувиллина, В.Г. Чумаков, В.И. Кузьмин

*Институт химии и химической технологии СО РАН
660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42.
факс: (3912) 23-86-58; E-mail: chem@krsk.infotel.ru*

Разработка новых технологий по концентрированию и извлечению РЗЭ из моноцитовых и других подобных руд выдвигает актуальную потребность экспрессного аналитического контроля этих элементов в получаемых промпродуктах. Малые количества вещества, нарабатываемые в процессе исследовательских работ в реакторах небольших объемов, обуславливают специфику пробоподготовки “ненасыщенных” излучателей.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения индивидуальных РЗЭ в образцах малой массы. Использование “ненасыщенных” слоев позволило значительно снизить эффекты межэлементного возбуждения и поглощения, влияние матрицы. Изучены аналитические характеристики рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ, взаимное влияние редкоземельных и других элементов, градуировочные соотношения и пределы обнаружения.

Определение лантана, церия, ниодима в концентрационных пределах 0,1-5,0% проводили на последовательном спектрометре SRS-303 SIEMENS с родиевым источником рентгеновского излучения (50 кВ, 30 мА). Измерения осуществляли с кристаллом LIF-220, коллиматором 0,4 и проточным пропорциональным счетчиком, с регистрацией аналитических линий Ce-L β 1, La- L α 1, Nd- L β 1. Продолжительность измерения одной пробы – 80 сек.

Интерактивная управляющая программа SPECTRA-3000, входящая в программное обеспечение спектрометра, позволила оптимизировать условия измерений и подобрать наиболее подходящий способ коррекции влияния матрицы на результаты анализа. Учет влияния вещественного состава пробы и определение интенсивности фона на месте аналитической линии проводили путем измерения интенсивности некогерентно рассеянного пробой дублета K α -линии родия. Расчет калибровочных коэффициентов осуществляли по регрессионной модели Lucas-Tooth- Rупе.

С помощью подпрограммы IFR были рассчитаны поглощающие характеристики исследуемых материалов и подобрана соответствующая “матрица” для приготовления искусственных эталонов. Калибровочные образцы готовили на основе чистых окислов РЗЭ.

Проверку и контроль метрологических характеристик проводили по отраслевым стандартным образцам. В указанном диапазоне анализируемых концентраций стандартное отклонение составляет 0,08-0,125.

Работа продолжается с целью расширения диапазона анализируемых концентраций и спектра определяемых РЗЭ.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ АНАЛИЗЕ
СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД МЕТОДОМ ИСП-МС
(НА ПРИМЕРЕ ВОДЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ)**

Эпов В.Н.*, Васильева И.Е.*, Ложкин В.И.***

**Лимнологический институт СО РАН, Улан-Баторская, 3, Иркутск, 664033, Россия*

Телефон: (3952) 460502; Факс: (3952) 466951; E-mail: info@lin.irk.ru

***Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Фаворского 1а,
Иркутск, 664033, Россия*

Воды озера Байкал классифицируются как слабоминерализованные мягкие воды карбонатного класса, имеющие примерный средний состав главных ионов (мг/кг): HCO_3^- – 66.5; SO_4^{2-} – 5.2; Cl^- – 0.6; Ca^{2+} – 15.2; Mg^{2+} – 3.1; Na^+ – 3.8; K^+ – 2.0; общая сумма ионов – 96.4. Для анализа объекта такой низкой минерализации целесообразно использовать один из самых современных инструментальных методов химического анализа водных объектов – масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой.

Известно, что вклад различных интерференций зависит от типа масс-спектрометра, системы ввода образца, минерализации и матричного состава объекта и определяет комплекс уравнений, используемых для коррекции аналитических сигналов. Также, количество и эффективность применения вводимых в пробу внутренних стандартов для учета инструментального дрейфа и матричных эффектов зависят от минерализации объекта, близости масс и потенциалов ионизации аналита и внутреннего стандарта, стабильности и величины сигнала внутреннего стандарта.

При обработке результатов анализа были использованы в качестве внутренних стандартов ионы, синтезируемые в источнике ИСП из плазмообразующего газа, его примесей или матрицы образца. Подобный подход избавляет от необходимости вводить внутренние стандарты извне, уменьшая количество процедур пробоподготовки.

Была исследована стабильность поведения внутренних стандартов в течение 18-25 мин. Этого времени вполне достаточно для проведения процедуры анализа одной пробы воды, включающей ввод самого образца и трех образцов с различными добавками, т.к. время съемки каждого образца 4 мин. Внутренние стандарты, являющиеся примесями в плазмообразующем газе (Ne, Xe) или входящие в матрицу образца (Sr), ведут себя идентично. Близость потенциалов ионизации внутреннего стандарта и аналита, отмечаемая как необходимое условие эффективности внутреннего стандарта, для такого объекта как байкальская вода не является первостепенным из-за очень слабой мине-

рализации (< 0,01%). Близость масс изотопов аналита и внутреннего стандарта оказалась более важным признаком схожести. Рекомендуется выполнять процедуру отдельной съемки без изменения физической настройки прибора и смены баллона с плазмообразующим газом, т.к. эти параметры системы могут влиять на интенсивности сигналов внутренних стандартов. Наши данные позволяют сделать вывод о возможности и эффективности применения синтезируемых в плазме ионов ($^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}$), примесей плазмообразующего газа (^{21}Ne , ^{22}Ne , ^{129}Xe) и матрицы образца (^{86}Sr) в качестве внутренних стандартов. Использование этих внутренних стандартов позволяет отследить дрейф прибора и откорректировать величину аналитического сигнала, улучшает линейную аппроксимацию, повышает воспроизводимость результатов.

Для метода ИСП-МС основным источником систематической погрешности являются различные виды спектральных и неспектральных помех. Для учета различных типов спектральных наложений был составлен комплекс уравнений. Были использованы известные (для Se, Ba, Sr, V), а также выведены новые уравнения учета спектральных наложений для K, S.

На основе предложенного комплекса уравнений корректировки спектральных помех и с учетом рекомендованных внутренних стандартов рассчитывались концентрации элементов по выбранным изотопам.

Для оценки влияния такого типа интерференций как матричное подавление было выполнено сравнение результатов, полученных способами одно- и многоэлементных добавок (ОД и МД). Как показывают результаты, определение серы способом ОД совместно с Ca, Na, Mg, K, Sr затруднено из-за матричного подавления. Поскольку сера имеет высокий потенциал ионизации, а для остальных элементов он меньше 7 эВ, при увеличении концентрации добавок избыток электронов в плазме смещает вправо равновесие: $\text{S}^+ + \bar{e} = \text{S}^0$. Остальные элементы можно определять способом многоэлементных добавок.

Правильность полученных результатов оценивалась межметодным сравнением.

**ПРИНЦИП СОЗДАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЭКОГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ**

В.П. Букарь, А.Е. Луговой*, Ю.С. Нагулин,
К.Ю. Нагулин***, Л.Р. Саломатина******

Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция Института минералогии, геохимии и кристаллов редких элементов, Московская обл.

** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

***ЦКБ "Фотон", Казанское оптико-механическое объединение, Казань*

****Казанский государственный университет, Казань*

*****НПО «Сетал», Казань*

При выполнении Федеральных программ "Многоцелевое геохимическое картирование" (МГХК) и "Геоэкология России" возникает необходимость определения низких концентраций широкого круга химических элементов в образцах горных пород, донных осадках, почвах, биологических объектах и объектах антропогенного происхождения.

Опыт работы по этим программам показывает, что существующие методы и методики анализа, а также их техническое (приборное) оснащение не всегда удовлетворяют задачам аналитического обеспечения.

В связи с возрастающими требованиями к аналитическому обеспечению геологоразведочных работ, геохимических поисков полезных ископаемых и контролю экологической обстановки территории РФ возникает необходимость проведения работ по оснащению лабораторий отрасли современными приборами обеспечивающими следующие аналитические характеристики: высокая точность, низкий предел обнаружения элементов, одновременное определение широкого круга элементов, экспрессность и относительная дешевизна.

Этим требованиям отвечает атомно-эмиссионный спектральный анализ с современным источником возбуждения спектров и фотоэлектрической регистрацией спектров.

В России не производят аналитические спектральные комплексы (АСК) законченного типа, т.е. готовые к производству анализа. Выпускаемые разными производителями отдельные приборы (приставки, блоки, модули и т.д.) не унифицированы, не отвечают современным требованиям и не имеют метрологического сопровождения.

В этой связи возникла необходимость в разработке и внедрении в практику работы аналитических лабораторий современных аналитических спектральных комплексов.

Многолетнее творческое сотрудничество Бронницкой геохимической экспедиции, ИМГРЭ и ЦКБ "Фотон" дало возможность разработать и внедрить в аналитическую практику ряд моделей спектральных приборов для решения аналитических задач в гео-

логии. Начиная с серийного образца спектрографа ДФС-458 с ФЭП-454 разработка основывается на определенных, достаточно отработанных и обеспеченных технологиями принципах. Оптические схемы, построенные на основе неклассических вогнутых решеток, позволяющие получать высокое качество изображения по всему полю и во всей рабочей спектральной области, а также минимизировать потери излучения. При построении регистрирующих систем мы используем позиционно-чувствительные линейные приемники излучения. Персональный компьютер управляет системой регистрации и обрабатывает результаты измерений. Дальнейшим продолжением этого направления была разработка прибора ДФС-461. Как и в предыдущих моделях оптическая схема полихроматора построена на основе высококачественной нарезной неклассической дифракционной решетки. Коррекция аберраций в схеме проведена за счет нерегулярности нанесения штрихов от центра к краям. Такая технология позволяет в ряде случаев получать практически безаберрационное изображение входной щели спектрального прибора. Входная щель шириной 0,02 мм изображается прямоугольником шириной 0,0225 мм по всему полю. Применяются две вогнутые дифракционные решетки, смонтированные на турели, обеспечивающие регистрацию спектра в двух интервалах длин волн: 230-350 нм и 300-460 нм. Спектр фокусируется на цилиндрической поверхности с радиусом кривизны 500 мм. Позиционно-чувствительные линейные фотоприемники перекрывают весь спектральный интервал практически без пропусков. Это достигается за счет применения плоских зеркал, пространственно распределяющих различные участки спектра.

В качестве источника возбуждения спектров используется сильноточная трехфазная дуга. По сравнению с другими источниками возбуждения (однофазная дуга, индуктивно-резонансная дуга, четырехполюсная дуга и т.д.) сильноточная трехфазная дуга имеет ряд преимуществ - более низкие пределы обнаружения труднолетучих элементов и лучшая воспроизводимость.

Введение пробы в источник возбуждения осуществляется просыпкой-дутьем с помощью специального дозатора.

Метрологическое обеспечение осуществляется ГСО и специально разработанной в лаборатории серией искусственных смесей (более 40), имитирующих тот или иной валовый (матрицу) состав анализируемых образцов. Погрешность определения концентраций элементов не превышает стандартных отклонений.

Таким образом, вследствие объединения интересов потребителя и производителя, создан промышленный образец - уникальный аналитический спектральный комплекс - аналогов которому нет ни в нашей стране, ни за рубежом.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

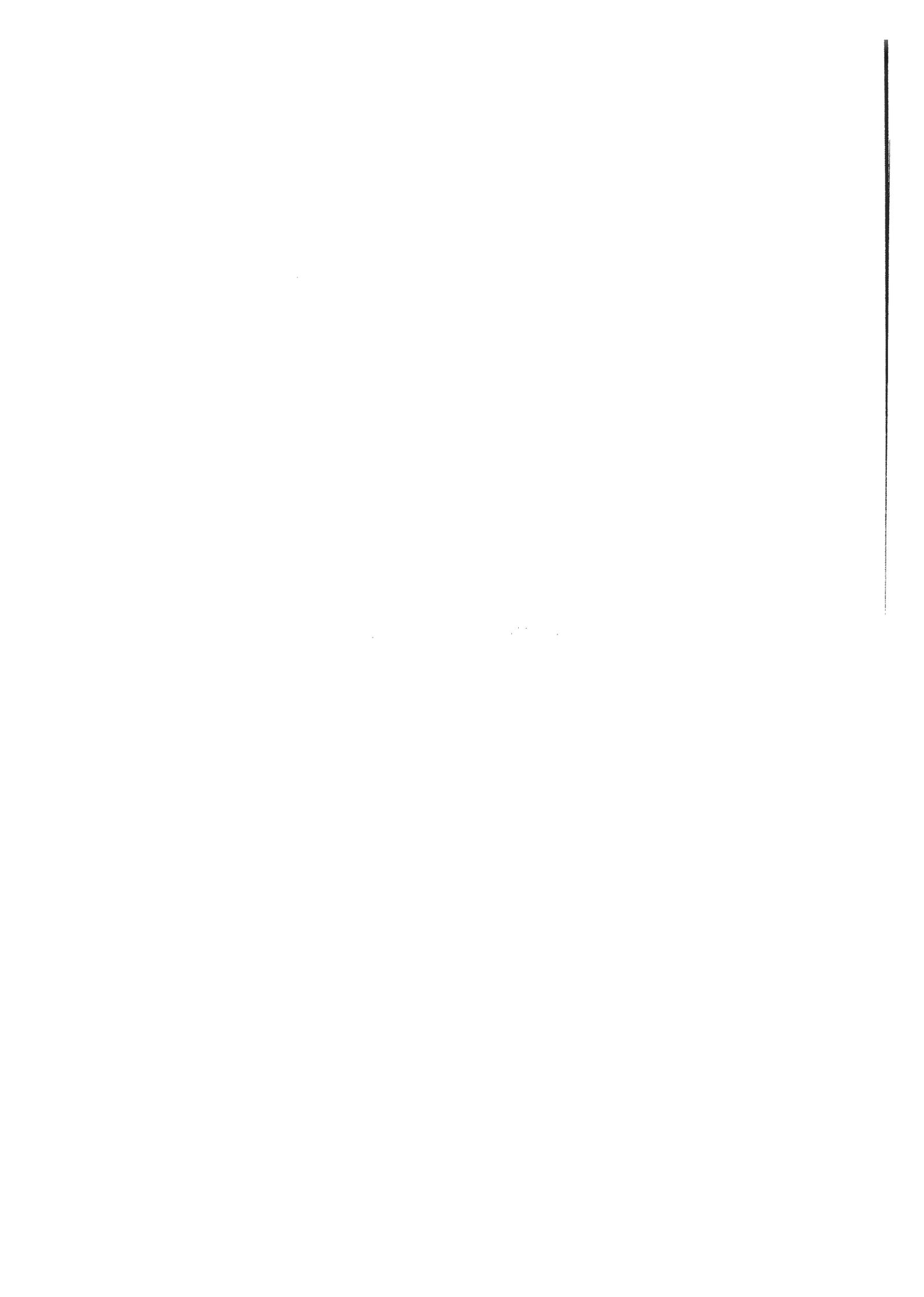
... ..

... ..

... ..

... ..

Секция IV.
ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ



**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ****Н.А. Ермакова, Л.А. Волкова**

*Тюменский государственный университет
625003, Тюмень, Семакова, 10, факс (83452)46-83-22, E-mail: nermacova@tsu.tmn.ru*

Синергетические эффекты достаточно широко используются в химическом анализе в методах экстракции, осаждения, фотометрии. К ним относится взаимодействие компонентов в системах М-М'-L, приводящее к образованию гетерополиядерных соединений. Образование разнометальных комплексов вызывает изменение величины и смещение аналитического сигнала.

В данной работе представлены результаты исследования образования гетероядерных комплексов с ЭДТА или лимонной (Cit) кислотами в растворах, содержащих ионы висмута, меди, никеля, кобальта, свинца, железа (III). Указанные реагенты широко используются для определения и маскирования металлов.

На примере методик фотометрического определения металлов показано, что образование разнометальных комплексов может стать причиной аналитических погрешностей. Так, определение меди в виде цитратных комплексов при 740 нм в условиях образования гетерополиядерных соединений Cu-Bi-Cit в растворе, содержащем $8,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л меди в присутствии ионов висмута ($5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л) дает завышенный результат $(9,99 \pm 1,99) \cdot 10^{-3}$ моль/л с относительной погрешностью 24,9 %. Погрешность определения ионов меди растет с увеличением концентрации ионов висмута в растворе.

В то же время образование гетерополиядерных соединений может быть использовано при разработке новых методик определения металлов. В приведенном выше примере комплексы Bi-Cit не поглощают свет в видимой области спектра, однако, за счет образования разнометальных комплексов Cu-Bi-Cit увеличение концентрации ионов висмута в растворе в присутствии ионов меди вызывает линейное изменение оптической плотности, на чем основана методика косвенного определения висмута. Анализ цитратных растворов, содержащих ионы висмута ($5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии ионов меди ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) позволяет определить содержание висмута $(4,95 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ моль/л с относительной погрешностью 0,80%.

Представлены и обсуждены результаты фотометрического определения бинарных смесей ионов металлов. Разработаны методики анализа больших количеств тяжелых металлов в сточных водах гидрометаллургии и других объектах. Сформулированы условия образования гетерополиядерных соединений, которые необходимо учитывать в аналитической практике.

**СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИНВЕРСИОННОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ В РУТИННОМ АНАЛИЗЕ****Ю.А. Иванов***Томский политехнический университет, «НПП ТЕХНОАНАЛИТ», Томск*

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) за последние 5-7 лет существенно укрепил свои позиции в России. Активно разрабатываются методики количественного химического анализа (КХА), утверждаются ГОСТы, на приборном рынке появляются все новые анализаторы. Высокая чувствительность, относительно небольшое время проведения анализов, возможность одновременного исследования нескольких проб, надежность и простота оборудования, хорошая адаптация к автоматизации и компьютеризации, сравнительно низкая стоимость анализа делает инверсионную вольтамперометрию конкурентоспособным и перспективным методом для проведения повседневных рутинных анализов. Благодаря этим достоинствам метод оказался востребованным в России для решения проблемы, связанной с массовым контролем токсичных примесей в экологических объектах и пищевых продуктах в условиях финансовых ограничений испытательных лабораторий. Работы по развитию вольтамперометрического приборостроения, начатые в Томском политехническом университете (ТПУ) в 1965 году под руководством проф. Стромберга А.Г., продолжаются и в настоящее время. С 1990 года эти работы проводятся совместно с созданным на базе НИЛ «Приборы вольтамперометрического анализа» ТПУ научно-производственного предприятия «ТЕХНОАНАЛИТ». Совместная работа научно-исследовательской лаборатории ТПУ и малого предприятия как научно-производственного тандема под единым руководством позволяет наиболее эффективно обеспечивать комплексное развитие и внедрение метода ИВ в аналитической практике. Сочетание многолетнего опыта работы и возникшая в период перестройки возможность использования последних достижений ведущих мировых производителей микроэлектроники и компьютерной техники позволили создать анализатор серии ТА, отвечающий современным требованиям. Анализатор ТА является наиболее оптимальным средством для контроля степени загрязнения тяжелыми металлами различных пищевых и экологических объектов.

Характерными традиционными признаками анализаторов ТА являются: применение УФ-облучения для устранения мешающего действия растворенных органических веществ и кислорода; использование стационарных (в том числе и не ртутных) электродов; возможность одновременного анализа 3-х проб; вибрация индикаторного электрода на частоте механического резонанса; совмещенная конструкция анализатора, ЭХ-датчика, УФ-облучателя; применение стандартных ПК с подключением к штатному разъему; программный способ установки всех параметров трассы анализа и управления.

Особо следует подчеркнуть наличие большого количества (около 50) аттестованных методик КХА, в том числе включенных в ГОСТ-ы, разработанных и другими предприятиями применительно к анализаторам типа ТА.

Идеология создания аппаратуры, принципы ее построения, методическое и программное обеспечение направлены на максимальное удовлетворение требованиям проведения массовых рутинных анализов.

Обобщение многолетнего опыта эксплуатации порядка 400 анализаторов в различных испытательных лабораториях подтверждает правильность используемой идеологии, и позволяет обеспечить дальнейшее развитие работ по усовершенствованию анализатора в русле интересов потребителя. Так, в последней модели анализатора ТА-2 предусмотрен более простой, надежный и безопасный электрохимический способ формирования ртутно-пленочного электрода и осуществлена стабилизация параметров вибрации, что позволило существенно снизить невоспроизводимость, например, пиков Zn, Cd, Pb, Cu с 10% до 4%. Увеличен срок работы используемого в анализаторе хлор-серебряного электрода сравнения, повышена его стабильность и воспроизводимость по потенциалу, снижено омическое сопротивление и увеличена нагрузочная способность. При серийном производстве электродов (несколько тысяч штук в год) и их использовании в массовом анализе особое значение приобретает идентичность и воспроизводимость вольтамперных характеристик. Разработана технология изготовления такого электрода для определения Hg и As методом литья в прессформу смеси полиэтилена и сажи. Изготовленные по такой технологии графитовые электроды характеризуются низким значением остаточного тока и позволяют надежно определять As от 0,00002 мг/л и Hg - от 0,00005 мг/л при времени электролиза до 300 сек. Электрод работает стабильно в течение 2-3 месяцев без обновления золотой пленки, благодаря специальному режиму электрохимической обработки. Анализатор ТА-2 снабжен более удобным и надежным механизмом крепления электродов и озоновым фильтром. Постоянно совершенствуется программное и методическое обеспечение: создаются новые методики КХА с акцентом на экспрессность. Разработано программное обеспечение «VALab» с множеством дополнительных возможностей, делающих работу аналитика более удобной и эффективной. С целью автоматизации, снижения трудоемкости, и упрощения одной из сложнейших стадий анализа - пробоподготовки, разработаны и выпускаются программируемые двухкамерные быстродействующие печи ПДП, специализированные для ИВ-анализа. Использование для изготовления печей конструктивного материала с высокими теплоизоляционными свойствами, расположение нагревательных элементов внутри печи, дополнение печи открытой камерой (плиткой) для выпаривания, одновременный программный способ управления печью и плиткой и другие конструктивные особенности позволили обеспечить высокие потребительские свойства печи. Практика показывает, что потенциальные возможности метода ИВ далеко не исчерпаны. Их дальнейшая реализация позволяет надеяться, что ИВ станет альтернативой дорогостоящим методам и еще больше укрепит свои позиции.

**О ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКРАТНОГО ПОВЫШЕНИЯ
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ**

В.П. Живописцев, А.С. Арамелев, Т.Б. Соснина

*Пермский государственный университет
614600, Пермь, ул. Букирева, 15
Факс: (3422) 333-983; E-mail: toropov@psu.ru*

Одним из путей повышения чувствительности аналитических определений является разработка новых косвенных методов анализа, когда количественные расчеты проводятся по одному из компонентов, входящих в состав малорастворимого соединения элемента. Такая возможность возникает, если определяемый элемент выделяется в виде комплекса с органическим реагентом. Основными реакциями, используемыми в рекомендуемых методах анализа, являются реакции окисления органических соединений. При подборе условий, позволяющих проводить окисление до конечных продуктов CO_2 , H_2O , NH_3 или N_2 по расходу окислителя легко определить количество реагента, а, следовательно, и связанного с ним элемента. В качестве окислителя были выбраны соли пентавалентного ванадия (обычно NH_4VO_3), основным преимуществом которых является высокая устойчивость к процессам саморазрушения в ходе анализа.

В докладе на примере определения кремния приводятся два варианта анализа, существенно отличающиеся между собой, хотя начальной стадией для обоих является превращение силикат-ионов в молибдокремниевую кислоту (МКК). В основе первого варианта лежит реакция МКК с органическим реагентом - диантипирилметаном (ДАМ), малорастворимая соль которого с МКК и подвергается окислению. Высокое кислородное число (число атомов кислорода, расходуемых на окисление молекулы реагента) для ДАМ равное 50 ведет к многократному повышению чувствительности. 1 мл 0,1 М раствора ванадата соответствует 9,3 мкг кремния. ДАМ реагирует с большой группой элементов и может быть рекомендован для их определения.

Во втором варианте в качестве реагента предложен 8-гидроксихинолин. Метод включает несколько последовательно проводимых операций: получение МКК с одновременным осаждением ее хинолином, фильтрование для отделения осадка от избытка молибдат-ионов, вводимых для получения МКК, растворение осадка на фильтре щелочью и осаждение образовавшихся молибдат-ионов 8-гидроксихинолином. Анализ заканчивается ванадометрическим или перманганатометрическим определением 8-гидроксихинолина в осадке. В последнем случае 1 мл 0,1 N KMnO_4 соответствует 7,8 мкг кремния.

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РТУТИ И ДРУГИХ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЯХ****Т.В. Жилыева, Н.Н. Гончарова, Г.М. Шпейзер***Иркутский государственный университет, химический факультет
664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, 1, e-mail: GUZUK@mail.ru*

Проблема аналитического контроля тяжелых металлов в биологических объектах, в том числе и лечебных грязях, связана со сложностью переведения их в раствор вследствие фазовой неоднородности, многокомпонентности и высокого содержания органических веществ. Для решения этой проблемы в спектральной лаборатории ИГУ был разработан способ кислотного разложения почв и биологических объектов с использованием ультразвука (патент России № 2129263/ Гончарова Н.Н. и др.), который вследствие эффективного разрушения органических соединений позволил сократить время разложения проб по сравнению с традиционной термической деструкцией с 3-4 часов до нескольких минут. В данной работе были выбраны оптимальные условия ультразвукового разложения проб лечебных грязей. На основе этого были разработаны новые экспрессные методики атомно-абсорбционного определения ртути, свинца, цинка и меди в лечебных грязях. Содержание металлов определяли последовательно из одного раствора: ртути - на ртутном анализаторе "Юлия-2"; свинца, цинка и меди - на атомно-абсорбционном спектрометре "AAS-1" в пламени пропан - воздух. Контроль правильности осуществляли способом стандартных добавок, по ГСО состава почв и донных отложений и сопоставлением с данными анализа солянокислых вытяжек и растворов после термической кислотной деструкции.

По разработанным методикам в течение 96-99 г.г. был проведен мониторинг за содержанием ртути, свинца, цинка и меди в лечебных грязях Иркутской области на различных этапах их отбора и применения. В результате была выявлена тенденция к накоплению токсичных металлов в грязях курорта "Усолье" и повышенное содержание цинка в грязях санатория "Усть-Кут". Было показано, что на стадии подготовки грязей к процедурам возможно заражение тяжелыми металлами, а процесс регенерации, проводимый с целью уничтожения активных грибков и бактерий, может способствовать накоплению металлов. Таким образом, аналитический контроль за содержанием ртути и других тяжелых металлов в лечебных грязях необходим и должен осуществляться на всех стадиях их применения.

**КАПИЛЛЯРНАЯ ПСЕВДОХРОМАТОГРАФИЯ - ВАРИАНТ
КОЛИЧЕСТВЕННОЙ МИКРОСПЕКТРОФОТОМЕТРИИ****Н.И. Комарова, Ю.В. Кононова*, Г.Г. Шамовский****Новосибирский институт биоорганической химии СО РАН, Новосибирск***ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск*

В настоящее время при решении многих практических и научно-исследовательских задач возникает необходимость измерить оптическую плотность (концентрацию вещества) в очень малом объеме пробы раствора. Такие проблемы возникают, например: при биохимических и медико-биологических исследованиях; при выполнении кинетических исследований методом отбора проб и остановки реакции с использованием малообъемных реакторов и/или дефицитных реагентов; при сертификации и аттестации дорогостоящих реактивов и т.п. Используемые сейчас на практике и в научных исследованиях отечественные спектрофотометры СФ-26 и СФ-46 не позволяют решить эту проблему, так как для заполнения прилагаемых к ним кювет требуется не менее 2 мл раствора; существуют импортные спектрофотометры, на которых можно измерить оптическую плотность в 0,2-0,4 мл пробы. В принципе такая задача полностью решена в проточно-инжекционных анализаторах, которые серийно выпускаются и широко используются за рубежом, но отечественной промышленностью не освоены. Исходя из изложенного представлялось целесообразным провести исследование возможности использования для такой цели доступного потребителю отечественного микроколоночного жидкостного хроматографа "Милихром", а также разработать методику, позволяющую не только измерить оптическую плотность, но и просканировать спектр исследуемого раствора с расходом минимального объема пробы.

Исследования проводились на хроматографе "Милихром-4" со спектрофотометрическим УФ-детектором (рабочий диапазон 190-360 нм). Вместо колонки был установлен специально изготовленный адаптер, представляющий собой герметично состыкованный с верхним фитингом (узлом ввода пробы) стандартной колонки хроматографа фторопластовый капилляр с внутренним диаметром около 0,2 мм и длиной порядка 15 см, присоединенный к входу кюветы детектора. Во избежание попадания в систему воздуха при проведении измерений, конец выходного капилляра кюветы был зафиксирован на несколько см выше уровня адаптера.

Сбор и обработку данных проводили с использованием компьютера IBM-PC 286 и программы "CHROM" (автор А.П.Зенков, НИБХ СО РАН). В качестве объектов исследования использовались дегазированные гелием водные растворы уридина разной концентрации. В качестве "элюента" использовалась дегазированная вода.

Предлагаемый метод фотометрических измерений основывается на вводе в заполненную растворителем систему дозированного объема (пробы) исследуемого раствора; прокачивании этой пробы через проточную кювету детектора с постоянной скоростью и непрерывной регистрацией оптической плотности при выбранных длинах волн; расчете площади полученного "хроматографического" пика и сопоставлении ее с соответ-

ствующим стандартом. Представляется очевидным, что точность и чувствительность таких измерений должны зависеть от объемной скорости потока, т.к. известно, что в проточных системах с ростом скорости потока увеличивается размывание зон и, следовательно, уменьшается амплитуда пика, что и приводит к уменьшению чувствительности. Проведенные исследования подтвердили выполнимость этой закономерности в исследуемой системе, однако величина эффекта невелика - пятикратное уменьшение скорости потока приводит к возрастанию амплитуды пика в 1,8 раза. Для дальнейших экспериментов была выбрана в качестве оптимальной скорость потока 30 мкл/мин, обеспечивающая удовлетворительное размывание зоны и приемлемо малое время единичного измерения (около 3 мин.).

Анализ зависимостей площади и амплитуды пика от объема пробы исследуемого раствора показал, что только площадь пика линейно увеличивается с возрастанием объема пробы. Именно поэтому, а также с учетом более высокой точности определения площади (по сравнению с измерением высоты пика), для количественных измерений предпочтительнее использовать площадь пика. С другой стороны, зависимости от концентрации раствора площади и амплитуды пика при фиксированном объеме пробы линейны. В связи с этим представляется возможным рекомендовать использовать для измерений высоту пика в тех случаях, когда компьютерная обработка невозможна (например, при использовании хроматографа "Милихром-1").

При объемах пробы 2-5 мкл., оцененная из данных по воспроизводимости суммарная погрешность измерений (с.к.о.), включающая вариабельность дозирующего насоса и погрешности учета базовой линии при компьютерной обработке результатов, не превышает 2% (в диапазоне оптических плотностей 0,1-20 о.е./мл).

Типичный уровень шумов при измерениях на хроматографах "Милихром", "Милихром-2, -4 и -5" составляет около 0,005 о.е., следовательно, предел обнаружения - минимальная, достоверно измеряемая предлагаемым методом оптическая плотность может быть оценена значением порядка 0,02 о.е./мл. Результаты анализа раствора с $A=0,017$ при объеме пробы 20 мкл. С.К.О. на этом уровне концентраций составляет около 10%. **На хроматографе "Милихром А-02", у которого уровень шумов детектора на порядок ниже и характеристики насоса существенно улучшены, предел обнаружения составляет порядка 0,002 о.е./мл.** Следует отметить, что высокая чувствительность предлагаемого метода определяется в частности отсутствием т.н. кюветной погрешности, лимитирующей точность измерений на обычных спектрофотометрах.

Поскольку все хроматографы серии "Милихром" обеспечивают возможность проведения измерений в многоволновом режиме, наряду с измерениями концентраций растворов в тех же экспериментах можно определять и спектральные отношения, используемые обычно для идентификации и оценки качества исследуемых веществ. Кроме того, с использованием режима остановки потока, можно просканировать спектр поглощения исследуемого раствора.

Милихром ВУФ-4 укомплектован детектором с рабочим диапазоном 360-720 нм, поэтому предложенная методика может быть использована для исследований в видимом диапазоне.

**ЭКСТРАКЦИОННО–ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ
С ТИОПИРИНОМ В ВОДНОЙ РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ,
СОДЕРЖАЩЕЙ ТРИХЛОРУКСУСНУЮ И ОРТОФОСФОРНУЮ КИСЛОТЫ****Б.И. Петров, Л.С. Егорова, Н.Е. Вайгант, Ю.Г. Шаравина**

*Алтайский государственный университет, 656099, Барнаул, ул. Димитрова 66,
fax: 8(3852) 367-098; e-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru.*

Изучение методом физико-химического анализа четырехкомпонентной системы вода—тиопирин—трихлоруксусная кислота—ортофосфорная кислота показало, что изотерма растворимости при 25°C имеет интересные особенности. Среди различных фазовых равновесий существует значительный объем жидкого двухфазного равновесия. Последнее начинается на гранях тройных оконтуривающих систем и распространяется вглубь тетраэдра, занимая его большую часть. По мере движения от основания тетраэдра к его водной вершине область расслоения заканчивается в точках, отвечающих 88–90% воды.

Для экстракции можно использовать трехкомпонентные оконтуривающие системы с расслаиванием. В системе вода—трихлоруксусная и ортофосфорная кислоты расслаивание обусловлено высаливающим действием ортофосфорной кислоты на трихлоруксусную, гидраты которой образуют собственно жидкую фазу. Область расслаивания составляет 26,2% от площади концентрационного треугольника [1].

В другой тройной системе, вода—тиопирин—трихлоруксусная кислота, расслаивание вызвано кислотнo-основным взаимодействием тиопиринна как основания и трихлоруксусной кислоты. Область расслаивания занимает 35,8% площади концентрационного треугольника [2]. Коэффициенты распределения элементов в тройной системе вода—трихлоруксусная и ортофосфорная кислоты невелики, поэтому для увеличения эффективности извлечения элементов, все-таки, пришлось использовать четверную систему, т.е. дополнительно вводить тиопирин в качестве нейтрального серусодержащего лиганда, обеспечивающего координационный механизм экстракции трихлорацетатов элементов, в том числе и осмия.

Для экстракционно–фотометрического определения осмия в четверной системе необходимо было выбрать оптимальные условия, при которых наиболее полно происходило бы его извлечение. Осмий образует с тиопирином комплекс Os:L=1:4, имеющий зеленую окраску ($\lambda_{\max}=728$ нм, $E_{728}=(8,9\pm 0,4)\cdot 10^3$, что создает возможность

его экстракционно-фотометрического определения в присутствии других элементов платиновой группы, ионы которых образуют с тиопирином желтые комплексы [3].

Оптимальные условия экстракции следующие:

количество тиопирина — $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль, фосфорной кислоты — $2,17 \cdot 10^{-2}$ моль, трихлоруксусной кислоты — $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль. При объеме пробы до 2 мл, общем объеме системы 5 мл образуется достаточный для практических целей объем органической фазы в ~ 2 мл. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале от 2 до 40 мкг осмия.

Разработана методика определения осмия в модельной смеси платиновой губки, содержание осмия в ней составляет $(8-800) \cdot 10^{-4}$ %. Правильность разработанной методики оценена методом «введено–найдено», величина стандартного относительного отклонения не превышает 0,02, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов.

Исследовано влияние посторонних ионов на экстракционно-фотометрическое определение осмия. Выполнению анализа мешают ионы Cu(II) и Sb(II), не мешают Co(II), Ni(II), Ag(I), Au(III), платиноиды, Fe(III), Sn(II), Bi(III).

1. Петров Б.И., Егорова Л.С., Комиссарова С.Н. Физико-химический анализ тройной системы вода–ортофосфорная–трихлоруксусная кислоты. // Журн. Изв. АГУ. – 1996. – №1. – С. 75–76.
2. Петров Б.И., Егорова Л.С., Майданская Е.В. Физико-химический анализ четверной системы вода–тиопирин–трихлоруксусная–ортофосфорная кислота при 25° С. // Журн. Изв. АГУ. – 1999. – №3.
3. Акимов В.К., Бусев И.К., Кодуа К.В. Тиопирин и некоторые его производные как аналитические реагенты на Pd и Pt. // Журн. аналит. химии. – 1978. – т. 33. № 12. С. 2407.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ
КИСЛОТ ПОЧВ АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ****В.Д. Тихова, М.М. Шакиров, В.П. Фадеева, М.И. Дергачева***

*Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, факс (3832)344752, E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru
Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск

В последние десятилетия возрастает интерес к анализу гуминовых кислот (ГК) почв разного возраста, поскольку они отражают и кодируют в своем составе и свойства условия формирования почв, а также сохраняют эти основные свойства во времени.¹⁾ Это позволяет использовать свойства ГК при палеореконструкциях природной среды различных геологических и исторических периодов.

Целью данной работы является исследование гуминовых кислот почв разного возраста комплексом аналитических методов для получения количественных характеристик состава и структуры этого почвенного компонента.

Были исследованы ГК почв озерных котловин степной зоны Хакасии, имеющие разный абсолютный возраст от 850±45 до 3370±85 лет.²⁾ Эти образцы характеризуются постепенным увеличением содержания общего органического углерода от самой древней (0.93%) до более молодых (5-6%) и изменением соотношения ГК к фульвокислотам (от 0.8 до 2). Для данных образцов был определен элементный состав (% С, Н, N, Р), термические характеристики, записаны спектры ИК, ¹³С ЯМР и ³¹Р ЯМР.

В ряду исследованных образцов по данным всех использованных методов свойства ГК меняются постепенно, а именно: с увеличением возраста наблюдается увеличение доли алкильного углерода (от 14.4% до 27.2%) и уменьшение ароматического (от 44.7% до 25.9%) в макромолекуле ГК, однако резко выделяется образец возраста 850 лет, где доля алкильного углерода аномально высока (34.2%). Доля полисахаридного углерода уменьшается во всем ряду образцов от 29,8% до 10.6%.

По данным элементного анализа максимальное количество фосфора находилось в образце возраста 1940±35 лет и это связано с генезисом горизонта, а именно - с его оторфованностью. В спектрах ЯМР ³¹Р присутствует в основном широкий сигнал около 5 мд, что соответствует группе фосфатных моноэфиров ГК, а также во всех спектрах, кроме образца возраста 850±45 лет, есть небольшое количество диэфиров в области (-1) мд.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что на протяжении периода 3-1 тыс. лет назад происходило постепенное потепление климата, приведшее к структурным изменениям в ГК: увеличению ароматичности макромолекулы, уменьшению алифатической ее части и изменению соотношений различных групп в ней. Эти закономерности наблюдаются в ряду почв, независимо от их генетической принадлежности. В то же время почвы гидроморфного ряда имеют повышенное содержание Р и N, что может свидетельствовать о большей связи этих элементов с генезисом почв, чем с особенностями климатических условий.

¹⁾ Дергачева М.И. «Археологическое почвоведение», Новосибирск: изд-во СО РАН, 1997.-228с.
²⁾ Дергачева М.И., Каллас Е.В., Орлова Л.А., Соловьева Т.П. «О скорости роста почвы вверх в условиях сухих степей Хакасии». -Препринт; Новосибирск, 1999.-16с.

**ТИОЦИАНОХРОМАТНЫЕ (III) КОМПЛЕКСЫ
В АНАЛИЗЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ****Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев, А.Г. Столяренко**

*Кузбасский государственный технический университет
650026, Кемерово - 26, ул. Весенняя, 28
факс (384-2)36-16-87, e-mail: bev.@kuzstu.ac.ru*

Большие по размеру биметаллические комплексы, в том числе тиоцианатохроматы (III) тяжелых металлов и их аддукты с органическими растворителями, создают благоприятные условия для использования в химическом анализе. Амбидентатность тиоцианат-иона способствует созданию условий выделения большинства металлов. Разработан простой и селективный метод гравиметрического определения наиболее токсичных тяжелых металлов в водных растворах в виде тиоцианатохроматных (III) комплексов. Действием осадителя из водных растворов осаждаются ионы таллия (I), серебра (I), меди (II), свинца (II), ртути (II), висмута (III), при этом получают комплексы яркой окраски, что может быть использовано в фотометрии. Соединения таллия (I) и серебра (I) имеют сиреневую окраску, комплекс меди (II) темно-желтого, ртути (II) темно-розового, свинца (II) ярко-желтого, висмута (III) оранжевого цветов. Осаждение веществ осуществляется в широком интервале значений pH, что открывает возможности анализа кислых растворов солей металлов без предварительной подготовки, а таллий (I) и серебро (I) можно определять в щелочных (даже аммиачных) растворах. Растворимость комплексов металлов в воде и во многих органических растворителях очень низка, что расширяет возможности метода. Метод избирателен, так как ионы других металлов не осаждаются таким путем из растворов. Комплексы тяжелых металлов имеют высокую прочность, что вместе с низкой растворимостью создает условия для практически полной извлекаемости токсичных компонентов из водных растворов. Предлагаемая методика детально отработана и опробована в лабораторных условиях и на некоторых заводских стоках. Метод позволяет выделять из водных растворов также железо (III), металлы IIIВ группы и редкоземельные элементы в виде тиоцианатохроматов (III) комплексов металлов с рядом органических лигандов. Возможность их использования в аналитической практике определяется установленными физико-химическими характеристиками соединений.

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ И
ГИДРОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТРУКТУРНО-
ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

А.И. Булавченко, Т.Ю. Подлипская, Е.К. Батищева, А.Ф. Батищев, В.Г. Торгов

*Институт неорганической химии Сибирского отделения
Российской академии наук
630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3
факс: (3832) 344489, E-mail: bulavch@che.nsk.su*

По мнению многих аналитиков, повышение чувствительности инструментальных методов целесообразно производить не за счет дорогостоящей модернизации имеющегося оборудования, а в результате более эффективного предварительного концентрирования анализируемых веществ. Другая возможность заключается в переносе известных инструментальных методик в новые условия, в частности, в структурно-организованные среды.

Специфика оксиэтилированных поверхностно-активных веществ (ПАВ) заключается в том, что их способность к образованию структурно-организованных сред определяется полярностью органического растворителя. Это позволяет осуществлять разнообразные структурные переходы от полного “беспорядка” (истинные молекулярные растворы ПАВ) через обратные мицеллы к сложным слоистым жидкокристаллическим средам с дальним порядком.

Мицеллярное концентрирование, реализованное в рамках жидкостной экстракции на основе процессов солубилизации-десолубилизации, позволило повысить коэффициенты абсолютного концентрирования анионных комплексов благородных металлов до $\sim 1,5 \times 10^3$, а гидрофильных ПАВ до $\sim 10^2$ за одну стадию. Особенность концентрирования обратными мицеллами, позволившая достигнуть таких результатов, обусловлена эффектом “двойного” объемного концентрирования, который связан с локализацией извлекаемого микрокомпонента в водной псевдофазе мицелл, суммарный объем которой составляет 0,5÷5 % от объема всей органической фазы.

Проведено концентрирование галогенидных комплексов металлов (FeCl_4^- , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-}), а также гидрофильных ПАВ (цетилтриметиламмоний бромида, додецилсульфата натрия, оксиэтилированных нонилфенолов). Определение веществ после их перевода из анализируемой водной фазы в мицеллы достигалось двумя

способами. В соответствии с первым, мицеллы разрушались нагреванием или разбавлением более полярным органическим растворителем с целью выделения водной псевдофазы с последующим определением микрокомпонента в малом объеме известными методами. По второму способу концентрация вещества определялась инструментальными методами (фотоколориметрией и потенциометрией) непосредственно в мицеллах без их разрушения.

Так как аналитические реакции происходят не во всем объеме органической фазы, а только в обратных мицеллах, которые выступают в роли своеобразных “нанореакторов”, то особое внимание уделялось исследованиям их макро- и микроструктуры. Размер и форма образующихся мицелл определялись методами фотон-корреляционной спектроскопии и статического рассеяния света, межфазное натяжение на границе раздела фаз вода/масло – методом “spinning drop”, взаимодействие и локализацию комплексов металлов в мицелле определяли с помощью сольватохромии. Оптимальное расположение ионов и распределение электростатического потенциала в мицелле рассчитывали структурно-динамическим методом.

В результате проведенных исследований показано, что мицеллярные структурные переходы типа: вытянутый эллипсоид – сфероцилиндр - сфероид происходят при изменении кислотно-солевого фона исчерпываемой фазы. Увеличение кислотности приводит к образованию больших мицелл с высокой солюбилизационной емкостью (сфероиды); концентрирование металлов при этом уменьшается. Соли “подсушивают” мицеллы, что способствует концентрированию. На основании определения детального ионного состава мицеллярной водной псевдофазы в системе $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ показано, что мицеллярное концентрирование представляет собой особый вид концентрирования, при котором концентрация фонового электролита (матрицы) изменяется незначительно, в то время как концентрация микрокомпонента увеличивается на несколько порядков. Данные по содержанию воды и сольватохромные эффекты металлов в мицеллах свидетельствуют об анионообменном характере экстракции с частичной дегидратацией обменивающихся ионов. Дополнительным подтверждением является подавление экстракции при компенсации поверхностного заряда мицеллы отрицательно заряженным ПАВ – Аэрозолем ОТ.

Для описания экстракции гидрофильных ПАВ предложен адсорбционный механизм, однако, простой корреляции между коэффициентом распределения и

УД-IV-9

значениями адсорбции не обнаружено, что свидетельствует, по-видимому, о стерических затруднениях при адсорбции больших молекул на искривленную границу раздела фаз.

При определении концентрации ионов непосредственно в мицеллах самым перспективным оказалось потенциметрическое титрование. Установлено, что стандартные электроды (платиновый, хлоридсеребряный и лантанфторидный) “откликаются” на концентрацию ионов в водных ядрах обратных мицелл. Методом фотон-корреляционной спектроскопии показано, что изменение гидродинамического радиуса мицелл в процессе титрования ограничено исходными размерами мицелл рабочего раствора и титранта ($5 \div 12$ нм). Исследована устойчивость образующихся наночастиц AgCl и LaF₃. Самым перспективным оказался метод определения Fe (III) аскорбиновой кислотой, включающий на первой стадии экстракционное концентрирование с последующим титрованием экстракта. В результате чувствительность определения Fe(III) составила $\sim 10^{-6}$ моль/л, что на несколько порядков превышает показатели аналогичной “водной” методики.

Исследование структуры обратных мицелл ионных ПАВ также было проведено с помощью численного моделирования. Структурно-динамическим методом показано, что размер и форма образующихся мицелл определяются электростатическим взаимодействием ионов, их собственными размерами и параметрами образующихся пустот. Обнаружен эффект “самосборки” молекул ионных ПАВ при глубоком проникновении противоионов в поверхностный слой мицеллы. Рассчитано распределение электростатического потенциала внутри полярной части мицеллы. Показано, что вследствие дискретности зарядов двойного электрического слоя электростатический потенциал внутри мицеллы не нулевой и может достигать высоких значений, а его знак противоположен заряду потенциалопределяющих ионов. Поэтому при определении пространственной локализации ионного микрокомпонента следует учитывать пространственное распределение электростатического поля внутри мицеллы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №99-03-32720.

ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРАЗИНА И 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

С.М. Горюнова, М.И. Евгеньев

*Казанский государственный технологический университет
420043, Казань, К.Маркса 68*

В условиях все более возрастающей роли аналитических методов в решении проблем экологии, клинической химии, промышленных технологий по экономическим и другим соображениям становится актуальным использование таких аналитических систем, как тест-методы.

Тест-методы, в основу которых чаще всего положен принцип дериватизации определяемых веществ с использованием избирательной химической или ферментативной реакции, в виде индикаторных трубок или диагностических полосок с визуальным и инструментальным детектированием сигнала, находят достаточно широкое применение для мониторинга токсичных или взрывоопасных соединений в воздушных и водных средах промышленных производств, в клинической химии для диагностики функциональных нарушений организма человека, контроле качества пищевых продуктов.

Изучены условия использования 4-хлор-5,7-динитробензофуразана в качестве цветореагента при определениях гидразина и 1,1-диметилгидразина индикаторными трубками. Кроме того, установлена хемосорбционная эффективность извлечения токсикантов из воздушных сред при использовании трубок в качестве пробоотборников для хроматографического определения веществ. Выявлены рабочие условия иммобилизации реагента на носитель. Лучшие условия колористического определения токсикантов достигались при использовании в качестве носителя силикагеля с размерами зерен 0.1-0.3 мм. Иммобилизация реагента проводилась пропиткой носителя ацетонитрильным раствором реагента (0.5% по массе) с последующим испарением под вакуумом. Толщина слоя носителя составляла 20 мм, при использовании индикаторных трубок в качестве пробоотборников - 6÷10 см при внутреннем диаметре трубок 2 мм. Обнаружено, что индикаторные трубки позволяют визуально обнаруживать определяемые веще-

УД-IV-10

ства при их содержании на уровне предельно допустимых концентраций (0.05 мг/м^3).

Определениям токсикантов не мешают галогенуглеводороды, алканы, бензол, аммиак.

Для выявления хемосорбционной эффективности индикаторных трубок с иммобилизованным цветореагентом изучены условия приготовления стандартных паровоздушных смесей определяемых веществ. Для исключения влияния химических превращений и учета сорбционных явлений паровоздушные смеси определяемых веществ создавали испарением токсикантов из бутанольных растворов потоком аргона. Результаты, полученные при изучении влияния массы аспирируемого вещества, скорости его аспирации на количество переносимого через индикаторную систему определяемого вещества, позволили выявить оптимальные условия получения стандартных паровоздушных смесей с известным содержанием токсикантов.

Хроматографическим методом были выявлены условия количественной десорбции образующихся динитробензофуразановых производных гидразина и 1,1-диметилгидразина с носителя. Эти результаты были использованы при изучении эффективности хемосорбционного извлечения определяемых веществ из воздушной среды индикаторными трубками, содержащими иммобилизованный реагент. При определениях диметилгидразина при оптимальных условиях аспирации (10-20 л/час) удерживание вещества на носителе в виде производного достигает 75%. Это указывает на возможность использования предложенных индикаторных трубок в качестве пробоотборников для последующего хроматографического определения токсикантов при анализе воздушных сред сложного состава.

Градуировочные зависимости при хроматографическом и спектрофотометрическом определении гидразина и 1,1-диметилгидразина после хемосорбционного извлечения из воздуха описываются уравнениями $H=42.6C_x \text{ (мкг/мл)} + 0.042$ ($r=0.999$, $n=16$ (для диметилгидразина), $A=0.5C_x \text{ (мг/мл)} + 0.0025$ ($r=0.996$, $n=16$) (для гидразина)

Таким образом, результаты исследования реакций дериватизации аминсоединений динитрозамещенными бензофуразана и бензофуроксана показывают перспективность применения этих реагентов при их хроматографическом и проточно-инжекционном определении.

**БАЗА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ С УФ-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

Е.Д. Кирюхина, Г.И. Барам, А.Г. Горшков

*Лимнологический институт Сибирского отделения РАН,
664033, Иркутск, а/я 4199. Факс: (3952)460405. E-mail: hplc @ lin. irk. ru*

Разработана база данных для идентификации и количественного определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) методом микроколоночной ВЭЖХ с многоволновой фотометрической детекцией. В базу данных включены хроматографические и спектральные характеристики 50 ароматических углеводородов. Представленный ряд соединений включает 16 приоритетных ПАУ, выбранных для постоянного контроля в объектах окружающей среды Агентством по охране окружающей среды США (US EPA), включая бензо[а]пирен, их алкильные и N-, O-, S-производные.

Хроматографический анализ выполняли на колонке Ø2 x 75 мм, заполненной сорбентом Nucleosil 100-5, C18 РАН, который обеспечивает высокую селективность для данного класса соединений. Экспериментально определенные абсолютные и относительные времена удерживания были оценены величинами сходимости ($S_{\text{сход}} - 0.4-0.5\%$) и воспроизводимости ($S_{\text{воспр.}} - 0.7-0.8\%$).

Спектральные отношения рассчитаны как отношения площадей пиков ПАУ на хроматограммах при одновременной детекции на восьми длинах волн. Выбор длин волн для детектирования был определен критериями максимальной чувствительности и селективности для идентификации ПАУ в образцах окружающей среды (поверхностные и сточные воды, аэрозоль, атмосферные осадки, почвы).

Показано, что использование базы данных позволяет надежно идентифицировать пики веществ на хроматограмме и вычислять концентрации этих веществ в образце. Методика была апробирована при определении ПАУ в атмосферном аэрозоле и в образцах почвы.

**УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ
И ПРАКТИКА ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ****Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапгаш**

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022, пр-т Столетия, 159
Fax: (4232) 311889, E-mail: chemi@online.ru*

Предлагается новый способ определения кремния, основанный на использовании гидрофторида аммония (NH_4HF_2) в качестве реагента для вскрытия различных кремнийсодержащих материалов и на последующем анализе фторидных растворов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Существующие способы определения кремния характеризуются продолжительным по времени процессом подготовки пробы при использовании высокой температуры (900-1000°C) и достаточно большого набора реагентов, а применение конкретной методики зависит от содержания кремния в исходном образце.

Спекание с NH_4HF_2 при 150-200°C обеспечивает 100%-ное вскрытие исходного материала вне зависимости от содержания в нем кремния, и предел обнаружения зависит от используемого спектрофотометра. Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (основной продукт реакций фторирования кремниевых минералов гидрофторидом аммония) – хорошо растворим в воде, не подвергаясь гидролизу, и предлагается в качестве стандартного вещества при атомно-абсорбционном определении кремния. Избыток ионов фтора в растворе не влияет на определение кремния этим способом.

Данный способ был проверен на стандартных образцах Дальневосточных магматических руд (доломитизированного известняка, мейметита и трахириолита биотитового), содержащих от 1-2 до 80% SiO_2 . Относительная ошибка определения составила 1-2% в зависимости от содержания диоксида кремния. Был проведен анализ флюоритовых, шеелитовых, вольфрамитовых, ильменитовых руд и концентратов, определено содержание кремния в пирротине. В наиболее трудно вскрываемых цирконовых рудах месторождений Алгама (Хабаровский край) и Покос де Калдас (Бразилия) получены сбалансированные результаты анализа по составляющим элементам (Zr, Si, Fe, W, Mg, Ca, Al, Ti), т.е. помимо кремния возможно определение и других элементов, содержащихся в пробе.

Предлагаемый способ при достаточной экспрессности (2 часа вместо 4-6 дней) и использовании практически одного реагента (NH_4HF_2) позволяет определять кремний в самых различных минералах и соединениях в широком диапазоне концентраций и поэтому является универсальным.

ХимАрт – МУЛЬТИСПЕКТРАЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РЕШЕНИЯ СТРУКТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**К.С. Лебедев, И.И. Строков, И.В. Гриценко, С.П. Киршанский, С.Г. Молодцов**

*Новосибирский институт органической химии СО РАН
Новосибирск 630090, проспект Академика Лаврентьева, 9
Факс: (3832) 34 47 52, E-mail: leb@nioch.nsc.ru*

Информационную основу системы ХимАрт составляют базы данных типа “структура соединения - спектр” по масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Они сформированы на основе отечественных и зарубежных коллекций и содержат в настоящее время более 50000 масс-спектров электронного удара, 70000 полных ИК спектров, 27000 спектров ^{13}C ЯМР и 44000 спектров ^1H ЯМР. При работе с системой используются также сформированные машинным путем “классификаторы” структур для быстрого поиска структурных аналогов и таблицы спектро-структурных корреляций ^{13}C ЯМР (КТ). Последние содержат сведения о спектральном поведении более 130000 “сферических” фрагментов, описанных в виде центральной углеродсодержащей вершины и вершин, отстоящих от нее на одну, две или три связи. Для каждого из фрагментов в КТ указаны минимальное, максимальное и среднее значение химического сдвига центрального атома углерода, мультиплетность и число сигналов в спектрах базы данных, отнесенных к данному фрагменту при формировании КТ.

Программное обеспечение системы реализовано в виде набора независимых Windows приложений, которые условно можно разделить на три группы – поисковые, аналитические и вспомогательные. Первые предназначены для отбора из баз данных информации релевантной запросу, а вторые - для решения задач на основе анализа этой информации. Поисковые приложения позволяют работать как со спектральными, так и структурными разделами баз данных, а аналитические – решать задачи по отдельным видам спектров и некоторым их комбинациям с использованием результатов поиска и таблиц спектро-структурных корреляций ^{13}C ЯМР. Вспомогательные приложения поддерживают в основном выполнение операций по вводу, выводу и хранению данных, используемых при работе с системой. Имеется возможность работы с международными форматами представления спектро-структурных данных, например JCAMP-DX. В настоящее время ХимАрт включает более 25 приложений, позволяющих выполнять следующие основные операции:

УД-IV-13

- поиски в базах данных соединений, спектры которых наиболее близки к предъявленным;
- анализ результатов поиска по отдельным видам спектров (масс, ИК, ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР) с целью выявления достаточно крупных фрагментов изучаемого соединения;
- совместный анализ результатов поиска по различным видам спектров (масс + ИК, масс + ^{13}C ЯМР, ИК + ^{13}C ЯМР) с целью выявления фрагментов, удовлетворяющих двум видам спектров;
- анализ результатов спектральных поисков с помощью корреляционных таблиц ^{13}C ЯМР;
- анализ масс-спектра низкого разрешения и спектров ЯМР (^1H , ^{13}C) с целью определения молекулярной массы и брутто-формулы соединения;
- генерирование на основе молекулярной формулы и ограничений (обязательные, запрещенные и желательны фрагменты) исчерпывающего списка структурных изомеров;
- проверка генерируемых структур на соответствие спектрам ^1H и ^{13}C ЯМР;
- предсказание с помощью корреляционных таблиц спектров ^{13}C ЯМР;
- поиск в базе данных соединений по структурной формуле и структурным фрагментам;
- поиск структурных аналогов изучаемого соединения относительно отдельных вершин;
- поиск наиболее близких структурных аналогов;
- анализ результатов структурных поисков с целью построения модельных спектров соединений заданного строения.

С помощью этих приложений можно решать достаточно широкий круг задач: идентификация ранее описанных соединений, определение молекулярной массы, элементного состава и молекулярной формулы неизвестного соединения, выявление отдельных структурных фрагментов, построение возможных структур изучаемого соединения, предсказание спектров и т.п. В докладе демонстрируются возможности использования системы ХимАрт при решении двух наиболее типичных задач химической практики: определение строения неизвестного соединения по спектральным данным и проверка структурных гипотез на соответствие экспериментальным спектрам.

О ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРА СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БД ПО ИК СПЕКТРОСКОПИИ

В.Н. Пиоттух-Пелецкий, О.Н. Шарапова, Т.А. Корнакова

*Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск,
630090, пр. Лаврентьева, 9, факс: (3832)344752, e-mail: piottukh@nioch.nsc.ru*

Статистический анализ поведения спектров ближайших структурных аналогов, выполненный для более чем 32000 ИК спектров органических соединений известного строения, показал следующее. Как для спектров, представленных в виде полной спектральной кривой в области "отпечатка пальцев", так и для спектров, представленных дескрипторным описанием в области $4000-200\text{ см}^{-1}$, наблюдается единая закономерность. В большинстве случаев подобные по строению соединения имеют похожие спектры. Степень спектральной аналогии оценена по описанным ранее алгоритмам, структурная аналогия - по перекрыванию полных наборов связанных неизоморфных *k*-вершинных фрагментов, порождённых сопоставляемыми молекулярными графами.

Обсуждаются особенности описания структур соединений в этом виде, а также некоторые закономерности, связывающие спектры структурно подобных соединений. Отмечена высокая взаимная коррелируемость ряда фрагментов в структурах соединений базы данных (БД) по ИК спектроскопии. Выявлена линейная зависимость между количеством фрагментов, описывающих соединения с близкими спектрами. Демонстрируется эффективность выбранного способа описания структур как для построения частных спектро-структурных корреляций, характеризующих заданные фрагменты, так и для построения модельного спектра соединения заданного строения. Обсуждаются ограничения метода, приводятся примеры построения модельных спектров и приёмы решения этой задачи. Сопоставляются результаты моделирования, достигаемые при использовании полных наборов фрагментов с единичными весами, весами, пропорциональными информативности фрагментов (по Шеннону), с весами, пропорциональными вероятности корректного распознавания фрагмента. В последнем случае использованы значения вероятностей, определённых ранее [1] на статистически значимых выборках данных.

1. В.Н.Пиоттух-Пелецкий, Б.Г.Дерендяев, Т.Ф.Богданова // Ж. Структ. Хим. (1997) **38**, № 1, с. 155-166.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК
ПРЕДПОЛИМЕРОВ КЛАССА ПОЛИАМИДИНОВ**

**Б.Б. Танганов, А.В. Токтонов*, Н.В. Сячинова, Д.М. Могнонов*,
Ж.П. Мазуревская*, Л.В. Шойжилова*, С.О. Ботоева***

*Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ,
ул. Ключевская, 40-а; факс (301-22) 33-37-06; E-MAIL: office@vsgtu.eastsib.ru;
*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ,
ул. Сахьяновой, 6; факс (301-22) 33-87-53; E-MAIL: bip@bsc.buryatia.ru*

Анализ полимерных материалов (определение молекулярной массы элементарного звена, его среднечислового значения и др.) методом потенциометрического титрования концевых групп представляет значительный интерес с точки зрения их эксплуатационных свойств.

Потенциометрический метод позволяет установить влияние природы реакционной среды на процесс поликонденсации (величины констант диссоциации исходных реагентов) и изменения его условий протекания (температура, концентрация, время, катализаторы, акцепторы низкомолекулярного продукта), а также установить, по какому механизму протекает нуклеофильное присоединение реакционных центров. Так, оценка молекулярной массы в каждом случае позволит судить о глубине протекания процесса.

Были исследованы полиамидины (ПАД), из которых в дальнейшем будут получены полибензимидазолы. ПАД являются продуктами поликонденсации 4,4'-окса-бис(N-фениленбензимидазоилхлорида) и 4,4'-диаминодифенилоксида или других диаминов (например, фенилендиаминов) Образование ПАД подтверждено элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектроскопией. Предварительные исследования диссоциации некоторых ди- и полиаминов привели к следующим величинам термодинамических констант в среде диметилсульфоксида: pK_1 и pK_2 п- фенилендиамина - 7.20 ± 0.05 и 5.90 ± 0.06 ; о- фенилендиамина - 4.10 ± 0.05 и 5.40 ± 0.07 ; гексаметилендиамина - 10.86 ± 0.10 и 8.31 ± 0.08 ; тетраминодифенилметана - $pK_1 = 7.02 \pm 0.07$, $pK_2 = 5.37 \pm 0.09$, $pK_3 = 4.29 \pm 0.10$, $pK_4 = 3.00 \pm 0.10$.

а) Титрование в уксусной кислоте. Ледяная уксусная кислота оказалась наиболее подходящим растворителем для нехлоргидратного ПАД, образующегося в результате высаживания в подщелаченную воду (при высаживании в этанол необходимо далее присутствие в уксусной кислоте катионов ртути (II), чтобы связать хлорид-анионы и

тем самым растворить олигомер). Навеску образца (0.0800-0.1000 с точностью 0.5 мг) растворяли в 10 мл уксусной кислоты и титровали потенциметрически раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте, приготовленным по известным методикам.

б) Титрование в среде уксусная кислота-уксусный ангидрид. Титрование в уксусной кислоте дает возможность определять молекулярную массу элементарного звена, значения среднечисловой молекулярной массы полимера M_n оценивали при тех же условиях, но в качестве блокирующего свободные аминогруппы агента применяли уксусный ангидрид. Скачки титрования при этом оставались такими же протяженными, как и при титровании в уксусной кислоте.

Характеристики ПАД, полученные по результатам потенциметрического титрования в чистой уксусной кислоте и смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом, представлены в таблице:

№ полимера	$\eta_{пр}^{*})$, децилитр · г ⁻¹	$A \cdot 10^{-3}$, экв/г	$A \cdot 10^{-3}$, (с уксусн. ангидридом) экв/г	$\Delta A \cdot 10^{-3}$, экв/г	$M_{звена}$	M_n	Степень поликонденсации, n
1	0.17	3.31	2.96	0.35	604	2900	5
2	0.05	3.35	2.65	0.70	597	1400	2
3**)	0.18	3.29	-	-	608	-	-

*) приведенная вязкость, измеренная при 293К в растворе муравьиной кислоты:

$$\eta_{пр} = \eta_{уд}/C \quad (C = 0.5 \text{ г/децилитр}; \eta_{уд} - \text{удельная вязкость});$$

***) Полимер, предварительно обработанный ацетатом ртути (II).

$A = 1/\text{экв} = N_t \cdot V_t/1000 \cdot a$, где N_t и V_t - нормальность титранта и его объем в конечной точке титрования; a - навеска ПАД; $M_n = 1/\Delta A$.

Как видно из таблицы, данные M_n удовлетворительно коррелируют со значениями приведенной вязкости. Данный подход к решению проблемы дает возможность определения молекулярной массы элементарного звена, а также степени поликонденсации и среднечисленного значения молекулярной массы данного класса полимеров.

О ПРОБОПОДГОТОВКЕ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ И РАСТЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА

Г.Н. Шрайбман, О.В. Кургина, И.И. Топчай

Кемеровский госуниверситет, Кемерово
Факс: (3842) 23-38-85, E-mail: tramp@kemsu.ru

При определении общего фтора в почве и растительных объектах наиболее трудоемкой является стадия пробоподготовки. Она включает в себя получение щелочного плава почвы, озоление растений в присутствии щелочных агентов и выделение летучих соединений фтора. В большинстве аналитических методик используется отгонка фтора с водяным паром в виде HF или H₂SiF₆. Рекомендован также метод Холла [1], основанный на микродиффузионном выделении HF из реакционной смеси в поглотитель.

Нами рассмотрены и апробированы различные приемы пробоподготовки с целью выбора методик с наиболее приемлемыми метрологическими характеристиками анализа. Определение содержания фтора проводилось ионометрическим методом с применением F⁻ - селективного электрода, а также спектрофотометрическим методом с применением комплекса циркония с эриохромцианином R. При этом было показано, что наименее трудоемкая методика пробоподготовки растительных образцов [2], исключая стадию выделения фтора и рекомендуемая проводить сухое озоление в присутствии карбоната натрия, приводит к значительным потерям фтора (до 90 %). Для сохранения фтора необходимо традиционное смачивание измельченной растительной пробы известковым молоком на первой стадии озоления.

Для выделения фтора нами сконструирована, на основе обычного полиэтиленового шприца для инъекций (20 см³), простая в изготовлении и эксплуатации ячейка, позволяющая использовать идею Холла [1]. Отработаны условия для количественного проведения процесса микродиффузии. На укороченном штоке шприца с помощью полиэтиленового кольца закрепляется импрегнированная щелочью полоска фильтровальной бумаги. В ячейку помещается 1 см³ фильтрата, полученного после растворения щелочного плава почвы или золы растений, добавляется 2 см³ раствора Ag₂SO₄ в 70 % HClO₄ (или H₂SO₄), после чего шприц быстро закрывается и выдерживается в водяной бане при 60°C в течение 24 часов. Затем фильтровальная бумага осторожно снимается и фторид переводится в водный раствор, в котором и проводится его определение. Оптимальность подобранных условий показана методом "введено найдено" на стандартных растворах NaF. Степень выделения составляет 95,0 - 97,0 %, S_r (n = 12) не более 2 %. Относительная погрешность анализа с учетом пробоподготовки почвы (n = 12, m = 3) и растительных образцов не превышает 20,0 %. При этом сокращается расход реактивов, упрощается оборудование, появляется возможность проведения параллельных определений; операция не требует постоянного наблюдения за процессом.

С помощью отработанной методики изучается влияние промышленных центров, в частности, Новокузнецка на загрязнение фтором почвы и растительности.

1. Уильямс У.Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1985. С. 336-338.
2. Методические указания по определению содержания фтора в растительной продукции, кормах и комбикормах. М.: Мин-во СХ и продовольствия РФ. 1995. 11 с.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРЕДСКАЗАНИЮ СЕЛЕКТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕДОКС-РЕАГЕНТОВ

А.Н. Панкратов, А.Е. Щавлев, И.М. Учаева*

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
Саратов 410026, ул. Астраханская, 83,
факс: ++7(8452)24-04-46, E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru
*Саратовский военный институт радиационной, химической
и биологической защиты, Саратов 410037, просп. 50 лет Октября, 5*

Дифениламин (ДФА), фенотиазин и их замещенные - широко распространенные аналитические редокс-реагенты, антиоксиданты, лекарственные препараты, применение которых основано на реакциях их окисления. Аналитическое значение производных ДФА и фенотиазина, их селективность по отношению к различным окислителям и другие важные свойства обусловлены стандартными редокс-потенциалами E^0 (вместо которых часто используют практически совпадающие с ними формальные потенциалы E^f , находимые методом Вальдена), или же потенциалами вольтамперометрического окисления $E_{1/2}$.

Для дифениламинов по результатам квантовохимических расчетов методом РМЗ нами найдены корреляции следующих типов:

$$E^0 (E^f) = a + bI, \quad (1)$$

$$pK_a = c + d \cdot PA, \quad (2)$$

$$\mu_{\text{эксп}} = e\mu_{\text{теор}}, \quad (3)$$

где I - потенциал ионизации амина или его протонированной формы, K_a - константа кислотности сопряженной кислоты диариламина или константа диссоциации соединения по карбоксильной группе, PA - газофазное сродство к протону.

Посредством методов MNDO, AM1 и РМЗ нами исследована пространственная и электронная структура молекул фенотиазина и серии его замещенных. Показано, что во всех случаях для гетероцикла характерна конформация ванны, более уплощенной при отсутствии заместителей при атоме азота.

Установлены корреляции:

$$E_{1/2} = f + gI. \quad (4)$$

Используя соотношения (1) - (4), можно прогнозировать значения $E^0 (E^f)$, $E_{1/2}$, pK_a и μ редокс-реагентов рядов ДФА и фенотиазина, конструировать соединения с заданными протолитическими, окислительно-восстановительными свойствами, полярностью. Сравнительно высокие значения дипольных моментов молекул дифениламинов служат предпосылкой легкости взаимодействия аминов с заряженными или полярными части-

УД-IV-17

цами окислителей, эффективности сольватации реагентов полярными растворителями, а, следовательно, и общности механизма окисления различных диариламинов.

Наиболее важным результатом настоящей работы является то, что показана возможность простой априорной полуэмпирической квантовохимической оценки потенциалов окисления аминосоединений. Это позволяет с помощью выражений типа (1) предсказывать селективность аналитических реагентов рядов ДФА и фенотиазина, осуществлять молекулярный дизайн реагентов, избирательных по отношению к окислителям с определенными значениями E^0 (E^f).

Механизм окисления аминосоединений включает стадии протонирования. Поэтому целевой синтез реагентов с желаемой селективностью требует не только расчета E^0 (E^f), но также выяснения вопроса об оптимальной кислотности среды при проведении аналитических реакций, то есть полуколичественной оценки значений pK_a . Последнее может быть достигнуто с помощью соотношений (2) и им подобных.

Дипольный момент молекулы реагента должен соответствовать полярности среды, в которой проводится аналитическая реакция. На основании полученных данных можно полагать, что для водных растворов приемлем интервал моментов диполей молекул конструируемых диариламинов по крайней мере от 0.7 до 7 D. Таким образом, явные ограничения по дипольному моменту при препаративном получении редокс-реагентов ряда ДФА отсутствуют.

Оценка величин pK_a , E^0 (E_f), $E_{1/2}$, μ может служить основанием для принятия экспертного решения о целесообразности синтеза реагентов, порой трудоемкого, длительного, требующего жестких условий, дорогих исходных и вспомогательных веществ.

Предсказательная сила уравнений (1) показана нами на следующем примере. Профессор С.П. Муштакова с сотрудниками синтезировали новые редокс-реагенты 4-сульфотрифениламин, 4,4'-дисульфотрифениламин, 2-нитро-4'-сульфо-ДФА, 3-нитро-4'-сульфо-ДФА и 4-нитро-4'-сульфо-ДФА, для которых определили значения $E_{\text{эсп}}^f$. Методом РМЗ для названных соединений и их протонированных форм мы рассчитали первые потенциалы ионизации, которые при подстановке в выражения (1) дали величины $E_{\text{теор}}^f$, согласующиеся с экспериментальными.

Предложенный в настоящей работе подход к расчету величин E^0 (E^f), $E_{1/2}$, pK_a и μ диариламинов и фенотиазинов с целью их молекулярного дизайна может быть распространен на аналитические реагенты других классов.

**РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НГ – АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ****А.В. Андреев, Ю.А. Карпов, С.А. Макаров**

*Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»
Москва, 109017, Б.Толмачевский 5,
тел/факс: (095) 135-40-61, E-mail: ava@sci.lebedev.ru*

Прецизионное определение макросодержаний кислорода является одной из наиболее сложных задач аналитической химии. Причиной этого является отсутствие стандартных образцов с установленным макросодержанием (более 10 % масс) кислорода с погрешностью менее 1 % отн. Использование в качестве образцов сравнения чистых оксидов не решает проблемы, так как нами было установлено, что у большинства из них не выполняется стехиометрия из-за присутствия значимого содержания сорбированной или кристаллизационной (в твердых оксидах) воды.

В данной работе впервые разработан неразрушающий, прецизионный и экспрессный метод определения кислорода с использованием активации быстрыми нейтронами нейтронного генератора, на базе которого была разработана методика создания стандартного образца из плексигласа (полиметилметакрилат, $(C_5H_8O_2)_n$) с макросодержанием (31,96 % масс по стехиометрии) кислорода и проведена его метрологическая аттестация на основе всестороннего исследования случайных и систематических погрешностей, вклад которых превышает 0,1 % отн, а также большого числа параллельных определений нескольких образцов.

В Табл. 1 приведены результаты анализа трех образцов, вырезанных из различных участков большой заготовки плексигласа. С использованием двух критериев – χ^2 и Колмогорова – Смирнова было установлено, что результаты параллельных определений каждой из трех групп подчиняются нормальному закону распределения. Кроме того, доказана однородность дисперсий этих выборок, а также отсутствие значимых отличий средних значений (следовательно, кислород в заготовке плексигласа распределен равномерно). Из полученных выше выводов следует, что результаты всех трех выборок можно обрабатывать совместно.

В результате выполненных исследований и учета значимых систематических погрешностей было установлено, что содержание кислорода в полиметилметакрилате составляет $32,58 \pm 0,15$ % масс.

Таблица 1

	C_i , % масс.	\bar{C} , % масс.	S , % масс.
1	32.644 32.346 32.436 32.038 33.728 33.002 32.505 33.919 31.909 32.088 32.853 32.127 32.286 32.525 32.018 32.853 31.948 32.127 32.565 31.760 33.499 32.267 33.251 32.644 33.032 32.863 31.899 32.396 32.644 32.793 32.396 32.923 33.012 32.137 31.610 32.933 32.724 32.624 31.382 32.644	32.53	0.545
2	32.316 32.465 31.640 33.221 33.261 32.465 32.466 31.819 32.406 32.724 32.445 33.608 32.674 32.217 32.654 31.948 32.058 33.012 32.366 33.052 33.628 32.754 33.469 32.962 32.505 32.634 32.585 31.988 33.042 33.082 31.869 32.634 32.992 32.624 33.499 33.042 33.241 32.127 32.585 32.426	32.66	0.503
3	33.141 32.356 32.326 32.823 33.102 33.380 32.783 32.664 33.082 33.081 32.754 32.426 32.078 32.893 32.048 33.221 32.177 32.018 32.505 32.504 33.042 32.008 32.137 32.237 32.853 32.147 31.988 32.247 32.316 31.839 32.545 32.018 32.436 32.257 32.823 31.760 33.380 32.724 32.972 32.595	32.54	0.443

С использованием данного стандартного образца, в качестве примера, приведены результаты определения кислорода в некоторых оксидах. При этом анализировались образцы как без отжига, так и с отжигом (на воздухе) перед анализом. Как видно из приведенных результатов содержание сорбированной влаги в этих образцах значимо по сравнению с погрешностью методики анализа.

Результаты определения кислорода в оксидах с отжигом и без отжига

Таблица 2

Оксид	Содержание кислорода % масс.		
	Стехиометрия	до прогрева	после прогрева
Y_2O_3	21.26	21.8 ± 0.2	21.1 ± 0.2
Gd_2O_3	13.24	13.5 ± 0.1	13.0 ± 0.1
Al_2O_3	47.08	48.8 ± 0.4	47.0 ± 0.4
Nb_2O_5	23.13	28.2 ± 0.2	24.6 ± 0.2
PbO	7.17	7.8 ± 0.1	7.3 ± 0.1
Tb_4O_7	14.98	15.1 ± 0.1	15.1 ± 0.1
Ho_2O_3	12.70	14.2 ± 0.1	13.5 ± 0.1

Секция V.
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В
БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЕ,
ФАРМАКОЛОГИИ

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ**Л.С. Анисимова, Ю.А. Акенеев, В.Ф. Слипченко**

*Томский политехнический университет, Томск
634034, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, каф. ФиАХ
E-mail: micro@lab506.cbtd.tpu.edu.ru*

Актуальной задачей является разработка экспрессных и чувствительных методик количественного химического анализа антибиотиков (АБ) в продуктах питания, сырье и лекарственных препаратах.

Установлены условия вольтамперометрического (ВА) определения АБ и предложены методики количественного анализа тетрациклина (ТЦ), хлор-, окситетрациклина в лекарственных препаратах, растворах.

Для определения тетрациклина впервые предложен метод анодной ВА на стеклоуглеродных (СУ) электродах. Исследовано ВА-поведение ТЦ в фосфатных и цитратных растворах. Поверхность электродов предварительно обрабатывалась механически и анодно-катодной поляризацией в фоновом электролите. Вольтамперные (ВА) кривые снимались на полярографе ПУ-1 и на вольтамперометрических анализаторах РВА-1 (ТПУ) и СТА (ООО «ИТМ», г.Томск). На ВА-кривых, снятых до электрохимической обработки (ЭХО) индикаторных электродов, наблюдаются две слабо выраженные анодные волны с потенциалом полуволны +0,50 В и +0,80 В. После ЭХО на анодных кривых наблюдается одна четкая волна окисления ТЦ с потенциалом полуволны +0,70 В. Дифференцирование данной волны дает четко выраженный пик, который используется для количественного определения ТЦ на уровне ПДК. Вероятно, ЭХО приводит к изменению характера адсорбции тетрациклинов на поверхности электрода (физическая адсорбция переходит в хемосорбцию) и улучшению обратимости процесса окисления тетрациклинов. Нижняя граница определения ТЦ составляет $2,3 \cdot 10^{-9}$ М, хлор- и окси-тетрациклина - $5 \cdot 10^{-9}$ М.

Впервые установлены условия количественного химического анализа левомицетина в молоке и молочных продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии с использованием ртутно-пленочного электрода на уровне $2,1 \cdot 10^{-9}$ М. Методика определения левомицетина в молоке и молочных продуктах аттестована.

**АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
В КЛИНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ****Н.Ф. Бейзель, Т.М. Корда, В.И. Федоров****Институт неорганической химии СО РАН, 630090, Новосибирск
e-mail: beisel@che.nsk.su***Институт лазерной физики СО РАН, 630090, Новосибирск*

В мировой практике атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС), благодаря простоте, надежности и высоким метрологическим характеристикам, широко используется при анализе биологических проб, для рутинных клинических анализов и в специальных медицинских и биологических исследованиях, в том числе для диагностики и контроля за ходом лечения заболеваний.

Цель настоящей работы – АА определение в медицинских препаратах, сыворотке крови, цельной крови, моче, волосах **микроэлементов** (Pb, Cd, Ni, Mn, Tl, As и др.), а также Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, относящихся к **металлам-электролитам**. Основное внимание при разработке аналитических методик, которые должны характеризоваться достаточно низкими пределами обнаружения и высокой точностью в широком диапазоне содержаний определяемых компонентов, уделялось выбору простой и рациональной процедуры подготовки проб к анализу.

Натрий и калий определяли пламенно-фотометрическим методом (ПФ) после разбавления проб бидистиллятом или спектроскопическим буфером (0,3-0,9 % раствором хлорида натрия) в 25-50 раз. Разбавление обеспечивает устранение влияний при переносе аэрозоля, вызванных различием в вязкости и поверхностном натяжении проб и стандартных растворов. Интервал концентраций Na и K в стандартных растворах: 1-15 и 5-30 мкг/мл, соответственно. Литий, содержание которого в сыворотке крови необходимо контролировать при использовании солей лития в профилактических и лечебных целях в психиатрической практике, определяли ПФ методом после разбавления проб в 25 раз буфером по стандартным растворам, содержащим Li в интервале концентраций 0,04 - 0,4 мкг/мл.

Медь, железо и цинк определяли после разбавления анализируемых объектов бидистиллятом в 3 раза, интервал концентраций их в стандартных растворах 0,1-2,0 мкг/мл. При определении Mg образцы разбавляли водой в 50 раз и анализировали по водным стандартным растворам, приготовленным в интервале концентраций 0,2-2,0 мкг/мл. При определении кальция атомно-абсорбционным методом наблюдаются

помехи со стороны фосфатов и белков, поэтому простое разбавление проб водой не может гарантировать правильных результатов. В качестве разбавителя наиболее эффективно использование 0,75 % раствора натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон-Б). Небольшое количество пробы разбавляли в 25 раз этим раствором и на его же основе готовили стандартные растворы в интервале концентраций Са 2-15 мкг/мл.

Микроэлементы, содержание которых существенно меньше, определяли с использованием электротермической атомизации в графитовой печи. Рабочий интервал концентраций определяемых микроэлементов в растворах составляет 0,001 - 0,1 мкг/мл. В большинстве случаев (например, при определении Тl, Мп и As) для устранения сильных матричных эффектов необходимо полное разрушение и удаление органической матрицы без потерь определяемых элементов. Получение достоверных результатов анализа при этом достигается соблюдением следующих условий анализа:

- Предварительная обработка проб концентрированной азотной кислотой с упариванием под ИК-лампой при T не выше 70°C и последующим растворением остатка в 0,1 М азотной кислоте.
- Выбор оптимальной температурной программы, обеспечивающей полное удаление мешающих компонентов.
- Применение корректора неселективного поглощения.
- Применение модификаторов матрицы – растворов нитратов никеля и палладия (1 мг/мл). В графитовую печь вводят по 20 мкл пробы или стандартного раствора и 10 мкл модификатора матрицы.

Твердые биологические объекты (например, волосы) анализировали после минерализации концентрированной азотной кислотой. После этого пробы разбавляли до нужного объема и анализировали, как описано выше для жидких образцов.

Погрешность определения элементов в пламени не превышает 2 - 5 % от определяемого содержания, в графитовой печи - 10 - 15 %.

Разработанные методики применены при анализе большого количества проб, отобранных у пациентов клиник г. Новосибирска.

УД-V-3

**ВЭЖХ И ГЖХ АНАЛИЗ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРИМЕСЕЙ В ВАКЦИНЕ
ВИРУСА ПРОТИВ КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА**

К.А. Дычко, В.В. Хасанов, Т.Т. Куряева, Г.Л. Рыжова

*Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина 36,
факс (3822)423993, E-mail dk@xf.tsu.tomsk.su.*

Выпускаемая в настоящее время вакцина против вируса клещевого энцефалита (КЭ) имеет ряд противопоказаний к применению. Это ограничивает ее использование в целях массовой иммунизации населения. Ограничение связано с наличием в вакцине компонентов, обусловленных способом приготовления самой вакцины. Например, в ней содержатся примеси белка куриного эмбриона, мозга мыши, остаточный формалин, антибиотики, феноловый красный и т.д.

Проблема состоит не только в отсутствии технологии получения очищенной вакцины КЭ, но и в полном отсутствии самих методик определения следовых количеств остаточных примесей, тем более нет современных экспрессных и надежных методик их определения.

В рамках работ по разработке технологии получения очищенной вакцины КЭ, нами были разработаны методики по определению некоторых остаточных примесей.

Методом ГХ разработана методика определения формальдегида. Для разделения использовалась стеклянная колонка размером 2,5×3 мм, заполненная хромосорбом W с 15% UCON 55LB, детектор ионизационно-пламенный, объем вводимой пробы 1 мл. Расчет проводился с использованием стандартных растворов формальдегида, точная нормальная концентрация которых определялась йодометрическим титрованием. Интервал определяемых концентраций 0.01-0.05%.

Методом ВЭЖХ, на приборе фирмы Pharmacia Biotech, проводили определение альбумина с использованием колонки для гель-фильтрации биополимеров фирмы "Bio-Rad" (США) размером 300×7,5 мм, заполненной сорбентом TSK-Sil-250. Элюирование проводили ацетатно-фосфатным буфером с pH=7,2. Детектирование осуществляли при длине волны 280 нм, объем вводимой пробы 100 мкл. Расчет концентрации альбумина проводили методом внешнего стандарта. Диапазон определяемых концентраций не менее 10 мкг/мл.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА
В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ****Э.А. Захарова, О.Г. Филичкина**

*Томский политехнический университет
634034, Томск-34, пр. Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ микропримесей
Тел./факс (382-2) 41-58-60
E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

Определение следов урана в объектах окружающей среды и биологических материалах является актуальной задачей. Проведен поиск литературы по данному вопросу за период 1966-1998 гг. Найдено, что среди применяемых методов преобладают физические методы – чувствительные, но дорогостоящие. Метод вольтамперометрии (ВА) в варианте адсорбционного концентрирования позволяет определять до 10^{-9} – 10^{-10} – моль/дм³ урана в различных водах. ВА-методики анализа биологических объектов на содержание урана нами не обнаружено. При разработке такой методики использовали отделение урана от матрицы методом жидкостной экстракции, а измерение сигнала уранила проводили методом адсорбционной катодной ВА (Адс.КВА). После исследования ряда лигандов мы остановились на предложенном Бергом (Anal. Chem., 1987, V.59, p.924-928) способе концентрирования оксихинолината уранила на ртутном электроде с использованием вместо сменной ртутной капли стационарного ртутно-пленочного электрода на серебряной подложке. Основные этапы методики: пробу мочи объемом 100-200 см³ упаривают с азотной кислотой и перекисью водорода и прокаливают. Остаток растворяют в соляной кислоте, доводят pH до 7, добавляют оксихинолин (Ох), Трилон Б для устранения мешающего влияния меди, железа и проводят двукратную экстракцию урана хлороформом. Экстракт упаривают, сухой остаток прокаливают, растворяют в соляной кислоте и анализируют методом АдсКВА. Условия определения: фон – NaCl + Ох+Трилона Б (pH 6,5-7,0). Потенциал накопления –0,2 В(отн.хсэ) в течение 100-200 с. Развертка от – 0,2 до –1,2 В. Пик комплекса уранила находится в диапазоне от –0,8 до –0,9 В. В работе использовали различные типы анализаторов, в том числе компьютеризированный ВА-комплекс СТА (ООО ИТМ, Томск). Проведен анализ многих проб в диапазоне концентраций 0.0001 – 0,005 мг/дм³ урана, случайная погрешность составляет 35%. Выход урана с учетом всех операций – 80%. Метод отличается простотой, экспрессностью и чувствительностью.

**РОЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ
АНТИОКСИДАНТНОГО СТАТУСА ОРГАНИЗМА**

**Н.Ф. Захарчук, Г.С. Солдатова*, Н.С. Борисова,
О.В. Инжеватова**, Х.З. Брайнина****

ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева 3, E-mail: baz@usue.ru

**ЦКБ СО РАН, Новосибирск, ул. Пирогова 25, E-mail: sgs@newmail.ru*

***УГЭУ, Екатеринбург, ул. 8 Марта 62, E-mail: nzak@che.nsk.su*

Свободные радикалы являются активными участниками большого числа химических реакций, протекающих в живых клетках, играют важную роль в ферментативных процессах. Свободно-радикальное окисление (СРО) при достаточно низкой интенсивности относится к нормальным метаболическим процессам, но при экстремальных, патогенных воздействиях на организм образование кислородных радикалов в клетках организма резко усиливается. В этом случае вследствие высокой агрессивности свободных радикалов СРО могут подвергаться самые разнообразные по биологической активности жизненноважные субстраты, что дает основание рассматривать свободные радикалы как потенциально опасные для живого организма агенты. В 80-е годы в рамках представлений о молекулярных механизмах неспецифических реакций организма на экстремальное воздействие сформировалась концепция, согласно которой свободно-радикальное окисление, вызванное воздействием на организм неблагоприятных факторов, ведет к ответной реакции гидрофильной и гидрофобной частей антиоксидантной системы, которая рассматривается как система, принимающая непосредственное участие в молекулярных механизмах неспецифической резистентности организма к повреждающим факторам внешней среды. Адаптация или способность живой системы приспосабливаться к изменениям среды является наиболее отличительной чертой жизни, одним из самых важных свойств всех биологических систем. Биологический смысл и характер этого свойства заключается в обеспечении относительного динамического постоянства живой системы на основе саморегуляции или как результат интенсивной терапии. Среди специфических для химического состава клеток и тканей организма биологически активных веществ, в первую очередь превращающих отрицательное воздействие перекисления системы, обращают на себя внимание тиоловые соединения. Исключительно высокая реакционная способность этих соединений делает возможным их участие в самых разнообразных химических превращениях. Среди последних, по-видимому, наиболее важную

в биологическом плане роль играют окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых тиоловые группы легко окисляются с образованием, как правило, дисульфидных группировок, и вновь реагируют при их восстановительном расщеплении: $2R-SH \rightleftharpoons R-S-S-R + 2H$. Таким образом, для объективной оценки адаптационных возможностей организма и их искусственной коррекции, столь важной для диагностики и прогнозирования заболеваний, для их неспецифической профилактики и терапии, становится крайне актуальной разработка аналитических методов контроля за уровнем содержания как сульфгидрильных, так и дисульфидных групп.

Существующие же разнообразные методы (в основном это трудоемкие цитохимические, спектрофотметрические или с помощью ЭПР-спектроскопии исследования) направлены на определение отдельных компонентов тиольной антиоксидантной системы. Обращает на себя внимание возникновение для этих целей новых электрохимических сенсоров в качестве вольтамперометрических (амперометрических) или для высокоэффективной жидкостной хроматографии датчиков, используемых для органических тиолов и протеинов. К сожалению, все эти методы не позволяют получать информацию, необходимую для изучения $SH \rightleftharpoons S-S$ равновесия, так важного для оценки интенсивности свободнорадикального окисления. В этой связи безусловный интерес вызывают методики, позволяющие определять содержание не отдельных компонентов тиольной антиоксидантной системы, а тиолдисульфидного коэффициента как интегрального теста для оценки неспецифической резистентности организма человека и животных. Известно несколько методов количественного определения последней. Например, в [1] для оценки неспецифической резистентности организма авторы определяли содержание в периферической крови лимфоцитов и сегментоядерных нейтрофилов и вычисляли их соотношение как характеристику типа адаптационной реакции. Однако, тест дает в большом случае ошибки в оценке этой реакции [2], а проведенное сопоставление [3] изменений ТДС и лейкоцитарного коэффициентов в процессе развития экстремального стресса показало, что ТДС позволяет со значительно более высокой надежностью следить за динамикой развития неспецифической реакции организма на экстремальное воздействие. Для вычисления ТДС авторы [3] воспользовались результатами прямого (определение SH-групп) и обратного (определение S-S-групп) амперометрического титрования. Предложенный в [3] электрохимический способ определения ТДС нашел дальнейшее развитие в нашем

УД-V-5

коллективе с целью упрощения методики и снижения погрешности анализа. Изменена конструкция титриметрической установки, выбраны оптимальные условия электролиза, исследована кинетика восстановительного расщепления дисульфидных связей в присутствии ионов металлов, образующих прочные меркаптиды с ионами серебра и ртути. С помощью таким образом усовершенствованной электрохимической методики, позволяющей следить за изменениями равновесия $\text{SH} \rightleftharpoons \text{S-S}$ в крови, удалось реализовать исследования комплексных серебросодержащих добавок и пентагематогена в реабилитационной программе больных онкогематологическими заболеваниями, оценить состояние антиоксидантной системы защиты при лечении пробиотиками у больных гемобластозами.

Эффективность результатов таких исследований показывает, что метод анализа, способный дать информацию ТДС, является мощным инструментом в клинической медицине, особенно в реанимационной терапии, ранней диагностики заболеваний и для выявления предпатологических состояний. Однако, титриметрический метод не прост для непосредственного внедрения в клиническую практику, платиновый электрод капризен, расходуется большое количество реактивов, длителен метод расчета результатов, труден для автоматизации. Нами предложен простой безэталонный вольтамперметрический метод определения SH- и S-S-групп с использованием углеродсодержащих электродов, что позволит создать миниатюрный автоматический анализатор для экспрессной оценки общей буферной емкости антиоксидантной системы защиты живого организма.

Литература:

1. Л.Х. Гаркави, Е.Б. Квакина, М.А. Уколова. Адаптационные реакции и резистентность организма. Р.-Д., 1990. 223с.
2. С.Ф. Гуляева, А.В. Михайлов, В.И. Малыгина. Биофизика, 40, №5 (1995)969
3. В.В. Соколовский, Л.Л. Гончарова, Л.А. Покровская, Е.В. Тырнова. Internat. Med. Rew. 3(1993)194

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДНЫХ КРИОПРОТЕКТОРОВ, ВЫРАБАТЫВАЕМЫХ НАСЕКОМЫМИ ЯКУТИИ

С.С. Иванова, А.А. Алексеев, Е.Л. Каймук, В.Л. Осаковский, Н.Г. Ли

*Якутский Государственный Университет им. Аммосова М.К.
Институт биологических проблем криолитозоны ЯНЦ СО РАН
Институт здоровья АН РС(Я)*

Как известно, в холодоустойчивости многих организмов ведущую роль играют различные криопротекторные соединения, в частности, полиолы, сахара, аминокислоты, полистиролы, а также гликопротеины. Исследования, проведенные на насекомых, показывают, что некоторые из них предпочитают вырабатывать многокомпонентные криопротекторные системы, обеспечивающие комплексную защиту организма от воздействия низких отрицательных температур.

Нами были проведены исследования по выявлению и идентификации химической природы неизвестного ранее многокомпонентного криопротектора, вырабатываемого зимующими гусеницами боярышницы (*Agroea crataegi* L.), обитающей на территории Якутии.

Данный криопротектор, состоящий из глицерина, α -каротина и аминной фракции, в 3 раза эффективнее по своему криопротекторному свойству по сравнению с глицерином (показано на лимфоцитах), являющимся в настоящее время наиболее эффективным криопротектором.

На основании этих исследований был проведен поиск различных низкомолекулярных криопротекторных соединений у насекомых, зимующих в форме личинок, имаго, яиц, куколок. Впервые показано, что криопротектор, вырабатываемый *Agroea crataegi* L. является в определенной степени универсальным, используемым многими видами насекомых для повышения холодоустойчивости в зимний период. Наряду с этим соединением, осуществляющим, вероятно, комплексную защиту организма, вырабатываются также соединения углеводной природы, главным образом, глюкоза. Для некоторых насекомых важным в процессе холодовой адаптации является липидный компонент. В целом, данные исследования подтверждают, что холодовая стратегия – это комплексное явление, в котором наряду с физиологическими процессами (диapaуза, обезвоживание, очищение кишечника, плетение кокона, построение гнезд) химическая защита является существенным фактором, вносящим свой вклад в повышение холодоустойчивости данных организмов к низким отрицательным температурам.

Данные исследования выполнены с использованием современных аналитических методов: ИК-спектроскопии, UV VIS-спектроскопии, тонкослойной хроматографии, нингидринового метода аминокислотного анализа и др

Исследования поддержаны грантом "Университеты России - фундаментальные исследования".

**ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФА “МИЛИХРОМ А-02” ДЛЯ АНАЛИЗА
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРЕПАРАТАХ
ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ**

Л.А. Кожанова

*Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, а/я 4199;
ЗАО “ЭкоНова”, 630117, Новосибирск, а/я 512,
факс: (3832)343321, e-mail: kozhanova@econova.nsk.su*

Растения и животные являются незаменимым источником получения лекарственных препаратов с действием различной направленности. Растения производят и хранят различные классы химических соединений, такие как алкалоиды, эфирные масла, карденолиды и буфадиенолиды, терпеноиды, флавоноиды, другие фенольные соединения и т. д. Высокая биологическая активность таких веществ требует наиболее точных методов количественной оценки.

Современный метод анализа, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), позволяет не только разделять сложные смеси, но и получать некоторую информацию о компонентах без выделения индивидуальных соединений и использования стандартов. Именно ВЭЖХ со спектрофотометрической детекцией наиболее удобна для изучения различных групп фенольных соединений в составе лечебных сборов и контроля процессов выделения и очистки биологически активных веществ из растительного и животного сырья.

Отечественный микроколоночный жидкостной хроматограф “Милихром А-02”, ЭкоНова, Новосибирск, в наибольшей степени подходит для решения такого рода задач. Помимо значительной экономии дорогостоящих чистых растворителей, возможность одновременной многоволновой детекции и гибкого подбора градиентного режима элюции для сложных смесей позволяет разделить большое число компонентов, одновременно оценивая их чистоту по спектральным отношениям (отношениям оптических плотностей на разных длинах волн).

Флавоноиды привлекают внимание как физиологически активные вещества с разносторонним спектром действия: повышение эластичности кровеносных капилляров, антибактериальное, антивирусное, желчегонное, мочегонное действие. К флавоноидам относят многочисленную группу природных фенольных соединений дифенилпропанового ряда, содержащих в составе пропанового фрагмента кетогруппу. Характерными для многих наиболее активных флавоноидов (рутин, кверцетин, кемпферол и др.) являются максимумы поглощения в длинноволновой области (362±14 нм), что позволяет легко отличить их от других классов веществ. Суммируя площади

хроматографических пиков на 360 нм, можно оценивать сумму флавоноидных соединений в экстрактах лекарственных сборов. Запись УФ спектров отдельных пиков в режиме остановленного потока дает возможность идентифицировать некоторые флавоноиды по имеющимся стандартным веществам или по литературным спектрам поглощения.

В случае отсутствия стандартных веществ, хроматограф “Милихром А-02” позволяет провести стандартизацию многокомпонентных лекарственных препаратов по методу “отпечатков пальцев”. Практическое применение такого подхода показано на примере водно-спиртовых экстрактов лечебных сборов “Сираток”, “Седоплазмил”, “Трезлевтон”, предоставленных Научно-практическим центром традиционной медицины и гомеопатии Минздрава РФ, а также экстрактов различных видов лука (ветвистый, стареющий, сизый). Для каждого вида лука характерным является наличие или отсутствие определенных флавоноидных соединений. Метод “отпечатков пальцев” можно использовать для выявления подделок дорогостоящих лекарственных препаратов.

Другая важная задача, успешно решаемая на хроматографе “Милихром А-02”, - контроль процессов выделения из сырья и очистки биологически активных веществ, таких, например, как стероидные **сердечные гликозиды**, представляющие особую группу среди биологически активных веществ с лактонным кольцом. На “Милихроме А-02” по характерным спектрам поглощения были идентифицированы соединения, относящиеся к классу карденолидов, подобраны наилучшие условия экстракции сердечного гликозида эрихроза из сырья (желтушник левкойный) и условия хроматографического отделения карденолидов от балластных веществ.

Наиболее важные биологически активные вещества, выделяемые из животного сырья, - это белки и гормоны. Для этих классов актуальной является задача контроля степени чистоты препаратов и точной дозировки действующих компонентов. Примеры применения “Милихрома А-02” для этих целей - это количественное определение **основного ингибитора протеаз** белка апротинина, выделяемого из легких и поджелудочной железы крупного рогатого скота, и **тиреоидных гормонов** тироксина и трийодтиронина в составе препарата “Тиреоидин”, получаемого из щитовидной железы скота.

Таким образом, хроматограф “Милихром А-02” позволяет успешно решать вопросы стандартизации, контроля процессов выделения, очистки и количественного определения биологически активных веществ в препаратах из растительного и животного сырья.

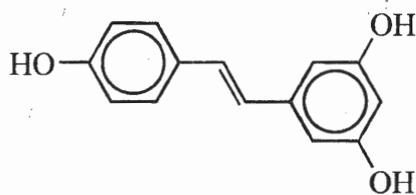
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТРАНС-РЕСВЕРАТРОЛА

К.Е. Полунин, А.В. Ларин, И.А. Полунина

Институт физической химии РАН, Москва 117915, Ленинский пр., 31

Факс: (095) 952-53-08 E-mail: Roldugin @ serv1.phyche.ac.ru

Ресвератрол (3,5,4'-тригидроксистильбен) - биологически активное вещество, содержащееся, например, в винограде, арахисе, акациях и орхидеях. В последние годы обнаружено его уникальное антиканцерогенное, противовирусное, противовоспалительное и антисклеротическое действие на организм человека. В связи с этим синтез, выделение и очистка ресвератрола - задача актуальная и практически значимая.



Resveratrol 1

Предложены два новых высокопродуктивных метода синтеза транс-ресвератрола из диметилового эфира резорцина в присутствии хромареновых или палладиевых катализаторов. Эти методы синтеза достаточно дешевы, в них используются доступные реагенты, а оптимизация условий проведения синтезов, как было показано, позволяет получать конечный продукт с хорошим выходом и в больших количествах.

Состав продуктов реакции и влияние на него способов и условий проведения синтеза контролировались методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, масс-спектрометрии и тонкослойной хроматографии (ТСХ). Смесь различных цис- и транс- изомеров окси-, метокси- и гидрокси-стильбенов, полифенолов и исходных веществ (ароматических альдегидов и эфиров) анализировалась методом ТСХ на пластинках Kieselgel 60 F₂₅₄ толщиной 0,25 мм. Для транс-ресвератрола фактор удерживания $R_f = 0,24$, для окси- и метокси-производных стильбенов величина R_f изменялась от 0,16 до 0,4 при использовании в качестве элюента смеси этилацетата и гексана в соотношении 1:1).

Полученные результаты использовались для оптимизации препаративного выделения транс-ресвератрола, синтезированного с помощью хромаренового катализатора, так как синтез ресвератрола с помощью ацетата палладия позволяет получать достаточно чистый продукт с малым содержанием примесей.

В первую очередь из реакционной смеси выделялись металлоорганические катализаторы с помощью метода препаративной ТСХ на хроматотроне марки Harrison Research 7924T с покрытием Kieselgel PF60 F₂₅₄, нанесенным на стеклянный диск (элюент - смесь этилацетата и гексана 1:1). Затем методом прямофазной жидкостной хроматографии транс-ресвератрол и другие стильбены разделялись в градиентном режиме на колонке (40 x 2 см), заполненной Kieselgel 60, при использовании элюента с различным содержанием этилацетата и петролейного эфира.

Кроме того методом ВЭЖХ с обращенными фазами в изократических условиях изучалось хроматографическое удерживание (коэффициент емкости) ресвератрола на гидрофобизованной C₁₈ поверхности силикагеля в зависимости от состава подвижной фазы (вода-метанол, вода-ацетонитрил). Использование жидкостного хроматографа Waters 600, снабженного УФ-детектором и колонкой с частицами μ-Bondapak (10 мкм), позволило установить зависимость удерживания ресвератрола от содержания модификаторов в воде, которую можно аппроксимировать уравнениями:

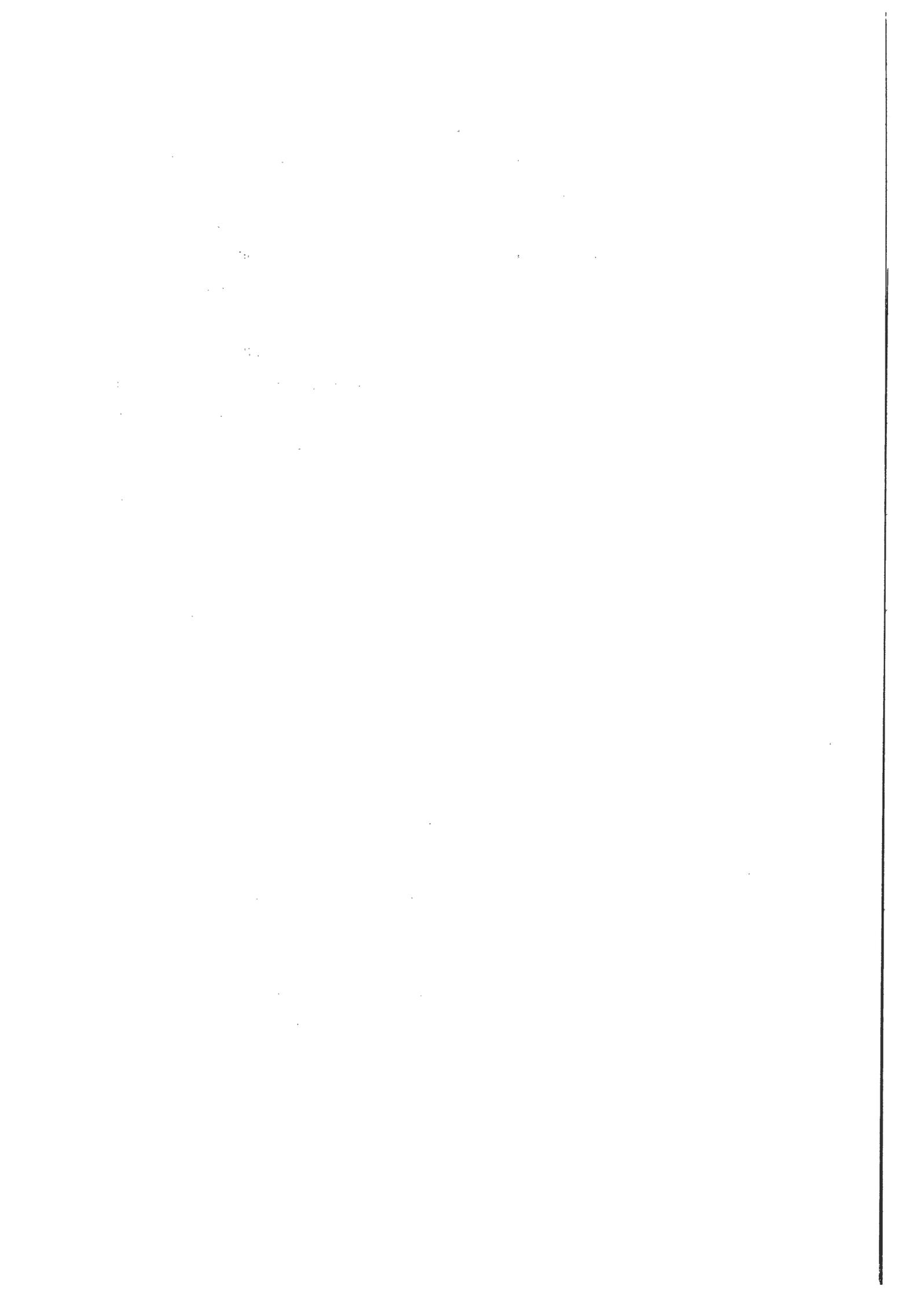
$$\log k' = \log k_w' - S \cdot F \quad (1) \quad \text{и} \quad k' = A + B/F \quad (2),$$

где k' - коэффициент емкости вещества, k_w' - значение k' для воды в качестве подвижной фазы, F - объемная доля органического модификатора (метанол или ацетонитрил) и S , A и B - эмпирические константы.

Химический состав модификаторов влияет на скорость элюирования и на селективность разделения окси- и метокси-производных стильбенов. В уравнениях удерживания он учитывается в константе S , которая в метаноле равна 0.06, а в ацетонитриле - 0.13.

Проведена корреляция между значениями k_w' , определенными экспериментально и рассчитанными по уравнению удерживания (1). Их отношение составляет более 2-х в метаноле и 3-х в ацетонитриле. Ошибки в вычислении k_w' , по-видимому, связаны с отклонением от идеальности растворов вода - модификатор - стильбены.

Эмпирические коэффициенты уравнений (1-2) могут быть использованы для оценки гидрофобных свойств транс-ресвератрола, которые в значительной мере влияют на биохимические взаимодействия в биологических системах.



Секция VI.
АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Handwritten text, possibly a signature or name, located in the center of the page. The text is faint and difficult to read.

РТУТНЫЙ МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Н.Г. Мельников, Г.В. Кашкан, Н.А. Озерова*

*Институт оптического мониторинга СО РАН 634055 Томск, пр. Академический, 10/3
E-mail: kabanov@iom.tsc.ru andreev@iom.tsc.ru*

**Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН, 109017 Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35*

Ртуть и ее соединения широко распространены в природе и применяются в человеческой практике с древнейших времен. Часть ртути совершает миграции как в региональном, так и в глобальном масштабах аналогично круговороту воды в природе. К естественному балансу ртути добавляется антропогенная эмиссия, объем которой приближается к объему эмиссии естественной.

Этот факт сам по себе не должен настораживать человечество, но узколокальный характер антропогенных источников в сочетании со способностью многих объектов накапливать ртуть (для биообъектов до 2000 раз по сравнению с пищей и средой обитания) может приводить к серьезным экологическим катастрофам (болезнь Минамата).

Анализ ртути в окружающей среде на первый взгляд прост и обеспечен известными методами, однако, подвижность ртути, влияние посторонних примесей, ее способность проникать через стенки лабораторных приборов и посуды, сорбироваться и десорбироваться поверхностями осложняют аналитический процесс и могут существенно исказить результаты анализа. Так, например, диффузия паров ртути через стенки трубок из силиконовой резины, поливинилхлорида, полиэтилена используется в динамических дозаторах ртути [1]. Эффект сорбции ртути металлическими поверхностями демонстрирует **рис. 1**.

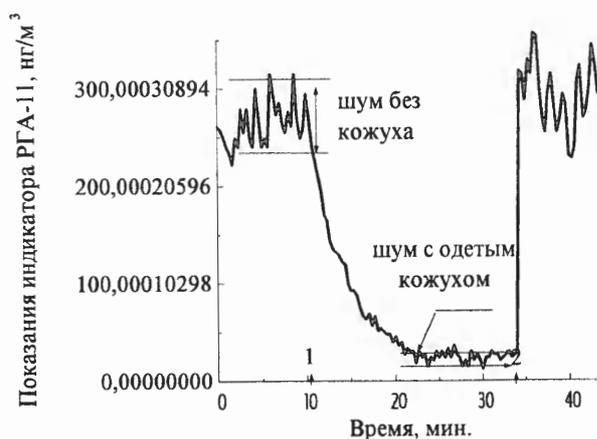


Рис. 1. Сорбция атмосферных паров ртути стенками жестяного кожуха, изолирующего многоходовую оптическую кювету анализатора ртути РГА-11 от окружающей атмосферы. 1 - кожух установлен, 2 - кожух снят. Кожух изготовлен из листа жести, несколько лет находившегося в той комнате, где проводились измерения.

УД-VI-1

Диапазон концентраций, с которыми имеют дело в ртутном мониторинге, чрезвычайно широк - от нулевых до превышающих ПДК на несколько порядков. Очень широка и продолжает расширяться номенклатура объектов анализа. Обобщение обширного экспериментального материала, полученного исследователями ряда стран можно найти в [2 и 3]. Определены главные проблемы ртутного мониторинга и соответствующие им требования к аналитической аппаратуре и методикам количественного определения ртути в средах.

Приведены характеристики разработанного авторами и сертифицированного Госстандартом РФ анализатора ртути РГА-11. Описаны методики калибровки и тестирования атомно-абсорбционного анализатора ртути с зеемановской коррекцией фона для работы с различными образцами. Возможности аппаратуры и методик иллюстрированы результатами анализа содержания ртути в атмосфере, в твердых и в жидких пробах в диапазоне от фоновых до предельно допустимых концентраций.

Литература

1. Ю.Г.Таций. Атомно-спектрометрическое определение следов ртути после концентрирования на золотом сорбенте., канд. дисс. ГЕОХИ РАН, (1996).
2. Regional and Global Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances., NATO ARW, Abstracts, Novosibirsk, (1995).
3. Химия в интересах устойчивого развития, 3, N 1-2, специальный выпуск, (1995).

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.Б. Белов

Представительство ООО «Вариан Гезельшафт м.б.Х.», Москва

Хлорсодержащие органические соединения (хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы) являются наиболее часто встречающимися загрязнителями пищевых продуктов и объектов окружающей среды.

Хлорорганические пестициды (ХОП) широко использовались в сельском хозяйстве долгие годы. Из-за длительного периода полураспада (более 50 лет для ДДТ) эти соединения обнаруживаются во многих объектах окружающей среды, продовольственном сырье и пищевых продуктах.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) широко применяются с середины 30-х годов в качестве диэлектриков, теплообменных жидкостей, а также в других областях. Начиная с конца 1980 г. общее количество ПХБ, произведенное во всем мире, составило более миллиона метрических тонн.

Основной проблемой анализа являлось отсутствие хроматографической колонки, позволяющей разделить ПХБ по количеству атомов хлора в молекулах. На хроматограммах наблюдалось перекрывание зон, соответствующих Cl_4 , Cl_5 и Cl_6 группам, что приводило к невозможности количественной оценки без наличия полного набора индивидуальных ПХБ.

В данной работе предложена методика индивидуального анализа ХОП и группового анализа ПХБ в пищевых продуктах и объектах окружающей среды с пределом обнаружения на уровне 1 пг/мкл с применением масс-спектрометра на базе технологии «ионной ловушки».

Пробоподготовка проводилась методом твердофазной экстракции. Для проб воды применялись экстракционные диски Empore™, для проб пищевых продуктов применялась техника дисперсии пробы с твердым сорбентом (MSPD).

УД-VI-2

Для хроматографического разделения ПХБ и ХОП использовался инжектор 1079 с возможностью ввода больших (до 100 мкл) объемов пробы и кварцевая капиллярная колонка с химически сшитой фазой типа SE-54 (CP SIL 8 CB, Varian-Chrompack) длиной 30 м, вн. диаметром 0,25 мм и толщиной пленки фазы 0,25 мкм.

Для анализа применялся масс-спектрометр Saturn 2000 с технологией Wave-Board для реализации режима тандемной масс-спектрометрии. Для каждой группы ПХБ и индивидуального ХОП в автоматическом режиме были подобраны оптимальные частота и амплитуда резонансного развала родительского иона. Масс-спектральный метод содержал 10 сегментов, в каждом из которых было до 4-х родительских ионов. Каждый сегмент был ассоциирован с методом подготовки ионов, который определял параметры развала родительского иона и интервал масс для данной группы ПХБ или индивидуального ХОП. Такой подход позволил получить набор масс-фрагментограмм по характерным для данной группы ПХБ или для индивидуального ХОП дочернему иону или группе дочерних ионов, позволяющих проводить прямое интегрирование для количественного суммарного определения групп соединений.

Полученные результаты показали, что применение техники тандемной масс-спектрометрии при активации столкновениями в резонансном режиме позволяет надежно идентифицировать и оценивать содержание индивидуальных ХОП, группировать ПХБ с высокой селективностью и чувствительностью на уровне 1 пг/мкл и проводить количественное определение каждой группы без необходимости применения полного набора стандартов индивидуальных ПХБ.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В ОРГАНИЗОВАННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Л.И. Белых, Е.Н. Коржова, Ю.М. Малых, А.Н. Киреева,
Э.Э. Пензина, А.Н. Смагунова

*Иркутский государственный университет, Иркутск
664003, а/я 24. Факс: (3952) 345207. E-mail: root@bio.isu.runnet.ru*

Разработана методика контроля содержания бенз(а)пирена (Б(а)П) в газопылевом потоке (ГПП) организованных выбросов в атмосферу (ОВА) от различных источников алюминиевого, строительного, нефтехимического производств, топливно-энергетического комплекса, отопительных систем с помощью метода низкотемпературной люминесценции (НТЛ).

Отбор проб проводили путем аспирации определенного ($10 \div 500 \text{ дм}^3$) объема ГПП через поглотительные средства. Твердые частицы улавливали с помощью фторопластовой стружки или стекловолокна, аэрозоли - фильтрами АФАС-ПАУ, пары - н-гексаном. Для ГПП с твердыми частицами $>5 \text{ мкм}$ использовали метод внутренней фильтрации с отбором проб в условиях изокинетичности. Для высокотемпературных, мелкодисперсных ГПП $<5 \text{ мкм}$ применяли метод внешней фильтрации предварительно охлажденного потока без соблюдения условий изокинетичности. Отбор 3-10 проб проводили последовательно в условиях стабильного режима работы источника в тех точках газохода, в которых измерялись скорости установившегося ГПП.

Б(а)П в пробах определяли методом НТЛ на флуоресцентном спектрофотометре «Hitachi 650-10 S» (Япония) в замороженных при температуре кипения жидкого азота н-октановых растворах. Спектр люминесценции Б(а)П возбуждали излучением с длиной волны 367 нм. В качестве аналитического параметра использовали отношение интенсивностей аналитической линии у 403 нм к интенсивности фона у 400 нм. Наложение линии спектра бенз(к)флуорантена на линию 403 нм учитывали с помощью селективного возбуждения его излучением с длиной волны 310 нм и последующего внесения поправки в результат анализа. Для проб с интенсивным диффузионным фоном экстракт дополнительно чистили методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое оксида алюминия. Содержание Б(а)П в пробе определяли способом добавок.

Для методики отбора проб рассмотрены оптимальные схемы отбора ГПП в зависимости от их физико-химических свойств. Проведена оценка суммарной

УД-VI-3

погрешности отбора проб как результирующая погрешностей измерения отбираемого объема пробы, полноты улавливания Б(а)П через сорбционную систему, неоднородности проб из-за неравномерного распределения определяемого компонента в ОВА. Установлено, что наибольший вклад в суммарную погрешность отбора проб вносит погрешность неоднородности выбросов по физико-химическому составу ГПП. Последняя зависит от типа и стабильности технологического процесса источника. Например, для мелкодисперсных возгонов, продуктов сгорания газа и мазута суммарная погрешность отбора проб меньше (3-66 %), чем для крупнодисперсных выбросов процессов сгорания и переработки твердого топлива и сырья (45-178 %).

Для методики анализа ГПП на содержание Б(а)П установлены метрологические характеристики: сходимость ($S_{гсх}$), воспроизводимость ($S_{гв}$), правильность. Значения $S_{гсх}$ и $S_{гв}$ оценивали по результатам определения Б(а)П в аликвотах экстракта каждой пробы, что обусловлено невозможностью отбора двух проб, идентичных по физико-химическому составу. Установлено, что величины $S_{гсх}$ и $S_{гв}$ результатов анализа проб слабо зависят от типа источника выбросов, а больше от концентрации Б(а)П. Получены зависимости $S_{гсх}$ и $S_{гв}$ от содержания Б(а)П в экстракте пробы в диапазоне 0,5-55000 нг, которые с хорошей точностью (2,4 и 3,0 %, соответственно) описываются полупологагрифмическими полиномами.

При проверке правильности результатов анализа ГПП возникают особые сложности из-за отсутствия адекватных стандартных образцов химического состава выбросов, аттестованных на Б(а)П. В связи с этим было использовано несколько приемов для оценки систематической составляющей погрешности: создание синтетических образцов на основе чистых сорбционных материалов (сорбенты, фильтры) с использованием ГСО 7064-93 состава Б(а)П в н-гексане; метод добавок определяемого компонента в пробу на фильтр и в ее экстракт; метод добавок совместно с методом разбавления экстракта. Оценка правильности по данным способам показала, что значимые систематические погрешности в результатах анализа отсутствуют.

Проведена сравнительная оценка содержания Б(а)П в ОВА в зависимости от типа производства, технологии и режима работы источника, природы перерабатываемого органического топлива, сырья.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И СЕРТИФИКАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

М.М. Залетина, А.И. Иванова, Е.К. Иванова, Е.В. Рыбакова

*Эколого-аналитическая ассоциация “Экоаналитика”
119899, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет
тел.: 939 41 28, 939 55 64, факс: 939 46 75, 242 46 61
e-mail: julia@analyt.chem.msu.ru*

В докладе рассматриваются вопросы разработки и применения стандартных образцов для проведения химических испытаний объектов окружающей среды и сертификации пищевых продуктов.

Работы по созданию государственных стандартных образцов начались в ЭАА “Экоаналитика” в 1993 году и проводились совместно с Уральским НИИ метрологии Госстандарта России. В настоящее время ЭАА “Экоаналитика” выпускает более 100 стандартных образцов состава растворов анионов, катионов и органических веществ для анализа пищевых продуктов и объектов окружающей среды.

Выбор способа аттестации стандартного образца является важным обстоятельством, определяющим и часто ограничивающим возможности его использования для целей испытаний и аттестации методик. Погрешность аттестованного значения в стандартном образце не должна превышать $1/3$ приписываемой погрешности определения компонента по рекомендуемой, гостированной или разрабатываемой методике анализа. Именно поэтому мы считаем допустимым использование для аттестации стандартных образцов только тех методов, возможности которых позволяют обеспечить погрешности методик выполнения измерений аттестуемых компонентов стандартного образца в процессе его аттестации не более $1/10$ требуемой погрешности определения компонента в анализируемом объекте.

Более двух лет в Ассоциации велись исследования по разработке государственных стандартных образцов для целей сертификационных испытаний качества и безопасности водки. В апреле 2000 года Госстандартом России утвержден тип ГСО состава этанола в воде “ЭТАХРОМ”(комплект В1-В3), разработанный ЭАА “Экоаналитика” и ОАО “Исток”, зарегистрированный в Государственном реестре утвержденных типов ГСО под номером 7798-2000.

В 1999 году Ассоциация по заданию Уральского НИИ метрологии принимала участие во Всероссийском эксперименте по оценке качества результатов испытаний показателей безопасности водки в рамках целевой проверки, осуществляемой по планам государственного контроля и надзора. Средства контроля, направленные в более чем 50 лабораторий 16 регионов страны, были разработаны ЭАА “Экоаналитика”. В 2000 году проведен повторный эксперимент с расширением числа участников.

Рассматриваются вопросы консервации, увеличения сроков годности и обеспечения стабильности стандартных образцов в течение заявленного срока годности экземпляра.

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ АНАЛИЗ И КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ****И.А. Кировская**

*Омский государственный технический университет;
Омск, пр-т Мира, 11; (8381) 65-26-98, E-mail: root@omgtu.omскеlecom.ru*

Одним из важнейших достоинств полупроводникового анализа является легкость миниатюризации его средств на базе современной полупроводниковой технологии, в отличие от существующих оптических, хроматографических и др. методов. К таким средствам, прежде всего, относятся первичные преобразователи - полупроводниковые сенсоры-датчики. Использование их позволяет экспрессно обнаруживать и анализировать микропримеси в различных технологических средах, а также вредные компоненты газовых выбросов (CO, NO, NO₂, SO₂, NH₃ и др.) автотранспорта, ТЭЦ, ГРЭС, предприятиями химического, нефтехимического и др. профилей, прилегающих к ним загрязненных зон.

К сожалению, анализы газовых выбросов еще проводятся преимущественно химическими методами, являются периодическими и не обеспечивают оперативную и эффективную диагностику, предупредительный контроль и соответственно экологическую защиту объектов окружающей среды.

Работа полупроводниковых преобразователей (сенсоров-датчиков), как правило, основана на связи электропроводности приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника с зарядением его поверхности вследствие адсорбции среды. Их аналитические характеристики определяются природой, формой приготовления полупроводника, состоянием его поверхности, а также конкретной реализацией датчика в виде какого-либо устройства: резистора, диода или транзистора.

До недавнего времени наиболее чувствительными к окислительным и восстановительным средам считались датчики на основе тонких поликристаллических пленок оксидов металлов, например, ZnO, NiO, TiO₂, SnO₂. Однако, необходимость повышения рабочей температуры до 200-400 °С и недостаточная ясность принципов работы, когда основные параметры датчиков подбираются чисто эмпирической вариацией состава полупроводникового материала, сдерживают их широкое распространение.

Хотя по чувствительности датчики на основе монокристаллических полупроводников уступают датчикам из поликристаллических материалов (S поликр. > S монокр.), способность первых обнаруживать большое число различных веществ при низких рабочих температурах, вплоть до комнатной, делает их весьма перспективными.

Особого внимания заслуживают монокристаллы, пленки и пленочные структуры на основе соединений A³B⁵, A²B⁶, представители которых в таком применении уже себя зарекомендовали.

Результаты комплексных исследований, выполненных на полупроводниках типа A^3B^5 , A^2B^6 , позволили получить новую информацию о взаимодействии различных по природе молекул с поверхностью, выявить избирательную чувствительность поверхности полупроводников по отношению к определенным средам, условия ее максимального проявления, показать возможности и пути повышения чувствительности, в том числе, за счет легирования, γ - и ИК-облучений. В итоге было сделано заключение о пригодности полученных полупроводниковых материалов для изготовления сенсоров-датчиков.

В частности, зарекомендовали себя сенсоры-датчики на основе арсенида галлия, антимонида индия, селенида цинка, легированного цинком, селенида и теллурида кадмия. Работа таких сенсоров-датчиков базируется на адсорбционно-десорбционных процессах, протекающих на поверхности полупроводников. При этом фиксируется вызванное ими изменение либо электропроводности, либо частоты.

Сенсоры-датчики на основе арсенида галлия состоят из эпитаксиальной пленки и металлических электродов. Пленка арсенида галлия химически активирована (например, путем нанесения фторированного оксидного слоя или легирования теллуrom). Содержание влаги и других микропримесей в исследуемой среде определяют по величине изменения электропроводности.

Аналогичными по устройству и принципу действия являются датчики на основе селенида цинка, легированного цинком, и теллурида кадмия. Первый предназначен для обнаружения и анализа микропримесей воды в различных газах-носителях, второй - ацетона и его микропримесей.

Сенсор-датчик на основе антимонида индия представляет собой пьезокварцевый резонатор АТ-среза с нанесенной сорбирующей пленкой $JnSb$. По изменению частоты с помощью хроматограммы производится обнаружение, идентификация и количественная оценка компонентов газовой смеси.

Таким образом, арсенал полупроводниковых сенсоров-датчиков в последние годы продолжает интенсивно пополняться. При этом определенную роль сыграло получение и использование новых материалов на основе алмазоподобных полупроводников с регулируемыми поверхностными характеристиками. В результате стало возможным создание оригинального метода оперативной диагностики и контроля, включающего в себя систему полупроводниковых сенсоров-датчиков. Как основные элементы метода, они обладают среди многих других преимуществ высокой избирательной чувствительностью (не хуже 10^{-6} См/Па), высокой температурной и временной стабильностью (постоянная по времени до $2 \cdot 10^{-1}$ с), очень малым весом (0,02-0,03 г), простотой конструкции, компактностью, простотой технологии изготовления.

В итоге формируется эффективное средство для разрешения наболевших экологических проблем.

КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРЕСТНОСТЕЙ АВТОТРАСС

**В.В. Коковкин, О.В. Шуваева, Н.Ф. Бейзель,
В.Ф. Рапута*, С.В. Морозов**, А.Л. Власенко*****

*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 3,
факс: (3832)34-44-89, e-mail: basil@che.nsk.su*

**Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 6,
факс: (3832)34-37-83, e-mail: galya @omtmfaol.sccc.ru*

***Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, 630090,
пр. Лаврентьева, 9, факс: (3832)34-47-52, e-mail: benzol@nioch.nsc.ru*

****Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, 630090,
ул. Институтская, 3, e-mail: vlasenko@kinetics.nsc.ru*

Автомобильный транспорт, работающий на дизельном топливе и этилированном бензине, является одним из основных источников загрязнения окружающей среды [1] оксидами серы и азота, а также продуктами их трансформации (серная и азотная кислоты), тяжелыми металлами (свинец), полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ). Эти вещества попадают в окружающую среду преимущественно с отработанными газами (ОГ). Как следствие, наиболее масштабные загрязнения приходится на долю автотрасс. Эффективным способом изучения закономерностей загрязнения окрестностей автотрасс является изучение состава снегового покрова. Снеговой покров за зимний период накапливает значительные количества аэрозольных выпадений и может служить своеобразным индикатором загрязнения местности. Целью работы являлось изучение количественных закономерностей распределения выбросов автотранспорта в окрестности автотрассы при длительном загрязнении.

В качестве объекта исследования был выбран участок Советского шоссе в левобережной части Советского района г. Новосибирска. Этот участок расположен перпендикулярно главенствующему направлению ветров юго-западного направления, характерного для зимнего периода. Отбор проб снега производился в конце февраля 1999 года. Пробы снега отбирали на всю глубину снежного покрова, предотвращая захват частиц почвы с поверхности земли, с помощью полиэтиленовой лопатки. После перевода проб в жидкое состояние использовали две схемы анализа в зависимости от природы анализируемых компонентов. Для анализа неорганических компонентов растопленную пробу фильтровали через фильтр «синяя лента» и мембранный фильтр с диаметром пор \varnothing 0.45 мкм. Полученные осадки сушили на воздухе. Анализ

подвергали и осадки, и фильтрат. В фильтрате определяли следующие параметры макрокомпонентного состава: удельная электропроводность, pH, содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , гидрокарбоната, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Из микрокомпонентного состава определяли следующие параметры – Pb, Cd, Zn, Cu. Осадки сушили до воздушно-сухого состояния. В них определялось содержание следующих элементов: Pb, Cd, Zn, Cu. Органические компоненты (ПАУ) определяли после их экстракционного концентрирования в дихлорметан из всего объема нефильтованной пробы.

С использованием моделей [2] выбросов аэрозольных примесей от наземных и приподнятых линейных источников анализируются данные экспериментальных исследований загрязнения снежного покрова.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- распределение удельного содержания макрокомпонентов описывается двумя видами зависимостей. В рамках модели наземного источника получено вполне удовлетворительное описание динамики распределения с удалением от автотрассы. Для сульфат-, нитрат-ионов и ионов аммония показано наличие максимума, смещенного в наветренную сторону на расстояние около 30-40 м.
- поле распределения ПАУ сформировано в результате действия двух источников: загрязнение автотрассы в пределах 10 м происходит под воздействием снегоуборочной техники, более дальняя зона сформирована действием приподнятого источника. Получено количественное описание дальней зоны загрязнения непосредственно связанное с режимом сжигания ОГ.
- получена количественная зависимость распределения микроэлементов между крупно-, мелкодисперсной и водорастворенной фракциями. Показано, что распределение микроэлементов с крупнодисперсной фракцией происходит под воздействием ветрового сноса с полотна дороги, а суммарное содержание микроэлементов с мелкодисперсной и водорастворенной частями связано с выхлопными газами автотранспорта.

1. Александров В.Ю., Кузубова Л.И., Яблокова Е.П. Экологические проблемы автомобильного транспорта. Аналитический обзор. Выпуск 34. Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН, 1995. 32с.
2. Рапута В.Ф., Садовский А.П., Олькин С.Е. // Метеорология и гидрология. 1997. №2. С.33-41.

**ИОНООБМЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕЛЕНА(IV) ПРИ АНАЛИЗЕ
ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИВА****Л.Н. Скворцова, В.Н. Баталова, О.А. Азарова***Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36,
факс: (3822)423993, E-mail: dk@xf.tsu.tomsk.su.*

Низкое содержание селена в природных и биохимических объектах требует его концентрирования для определения современными физико-химическими методами. Наиболее эффективным для этих целей является метод ионообменной хроматографии, позволяющий выделять микроколичества элемента из больших объемов раствора на небольшой навеске сорбента.

В работе изучена избирательность сорбции селена (IV) сильноосновным гелевым ионитом АВ-17-8 и волокнистым пиридинсодержащим анионитом ПАН-МВП в зависимости от кислотности и природы среды, состава растворителя. Определены коэффициенты распределения Se(IV) в различных условиях сорбции, рассчитана степень его извлечения (R,%).

Показано, что АВ-17-8 в ацетатной форме проявляет максимальную избирательность к Se(IV) в хлороводородной среде при pH=2,7 (R=95%).

Лучшими условиями сорбции Se(IV) на ПАН-МВП являются: водно-ДМФ среда (60% ДМФ), концентрация HCl в растворе 0,05 моль/л. При этом степень извлечения Se(IV) составляет 64%, что существенно ниже, чем на АВ-17-8.

Предложены механизмы сорбции Se(IV) на исследуемых ионитах.

Для увеличения скорости ионообменного процесса сорбцию Se(IV) проводили в динамических условиях в режиме циркуляции раствора и в статических условиях при перемешивании. Установлено, что поглощение Se(IV) анионитом АВ-17-8 в течение часа протекает в неравновесных условиях, на что указывает сложный релаксационный характер кинетических кривых. Это связано с тем, что на процесс сорбции Se(IV) оказывает конкурирующее влияние анион среды (хлорид, нитрат, хлорат), приводящее к постоянному изменению условий в фазе ионита и растворе. Несмотря на неравновесный характер сорбционного процесса, на ионите АВ-17-8 в ацетатной форме при pH=2,7 (HCl) за 10 мин. происходит достаточно полное извлечение Se(IV) из раствора (R=82%).

Показана возможность определения селена после его концентрирования методом ионообменной хроматографии на АВ-17-8 в природной воде, биохимических объектах (волосах, ногтях) методом ИВА.

УД-VI-8

БИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С УЧЕТОМ ИХ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ НА ИНДИКАТОРНЫЙ ОРГАНИЗМ

А.А. Туманов, П.А. Крестьянинов

*НИИ химии при Нижегородском Государственном Университете
им. Н. И. Лобачевского. 603600, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23/5.
Факс: 8-312 35-64-80, E-mail: nto@ichem.unn.runnet.ru*

Биологические методы анализа в настоящее время получают все большее распространение в аналитической химии, особенно в области анализа объектов окружающей среды. Это связано с простотой выполнения эксперимента и с интегральностью отклика индикаторного организма на действие сложных смесей физиологически активных веществ. Однако результаты биологических тестов часто трудно интерпретировать вследствие эффектов взаимодействия в системе “ смесь веществ - индикаторный организм ”. В связи с этим, необходимо углубленное изучение комбинированного действия экотоксикантов на биологические объекты.

Нами было исследовано действие смесей катионов тяжелых металлов на бактерии с использованием микробиологического метода. Изучалось воздействие смесей “ Zn^{2+} - Cu^{2+} ”, “ Zn^{2+} - Cd^{2+} ”, “ Zn^{2+} - Cu^{2+} - Cd^{2+} ”, “ Zn^{2+} - Cu^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+} ” на *B. subtilis niger*. В качестве характеристики физиологического действия использовалась относительная продолжительность лаг – фазы. Полученные результаты показали сложность совместного действия катионов тяжелых металлов на бактерии.

По экспериментальным данным разработаны математические модели действия смесей катионов на *B. subtilis niger*, позволяющие предсказывать физиологическое действие. Погрешность прогноза составляет 9 – 12 %. В качестве аппроксимирующих функций предложены полиномы второго и третьего порядка. Анализ моделей выявил различный вклад компонентов смеси в аналитический сигнал, наличие взаимодействий и нелинейных эффектов в исследуемых системах.

На основе полученных моделей и аддитивной гипотезы сформированы функции, представляющие собой отношение полиномов и характеризующие степень взаимодействия физиологически активных веществ.

При действии изученных смесей катионов тяжелых металлов на бактерии преимущественно проявился антагонизм.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ПРИМЕСЕЙ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВОЗДУХ**З.Л. Баскин, В.М. Грузнов*, М.Н. Балдин****ВятГПУ, Кирово-Чепецк
КТИ ГЭП СО РАН, Новосибирск

Задачи промышленного контроля примесей HF и других загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе рабочих, производственных и санитарно-защитных зон много лет удовлетворительно решаются на Кирово-Чепецком химическом комбинате.

Наш подход к обеспечению промышленного контроля фтористого водорода и других неорганических и органических ЗВ в воздухе и выбросных газах состоит в том, что разработаны единые методы и средства, которые позволили осуществить основные операции контроля: непрерывный сорбционный пробоотбор (НПС), хроматографический, потенциометрический, спектрометрический, гравиметрический анализ отобранных проб, метрологическое обеспечение средств пробоотбора и анализа в условиях, соответствующим рабочим. [1]

Сущность разработанных методов автоматизированного и автоматического избирательного определения фтористого водорода и других ЗВ в воздухе и выбросных технологических газах состоит в НСП анализируемых примесей из постоянного потока контролируемых газов на твердых селективных сорбентах и периодической импульсной термической десорбции сконцентрированных примесей в поток газа-носителя, направляемый в хроматографическую колонку или поглотительный раствор. Разработаны методы периодической десорбции их жидким элюентом в поглотительный раствор или в ионохроматографическую колонку. Детектирование HF производится потенциометрически с помощью ион-селективного фторидного электрода, газохроматографически с помощью специализированного газового хроматографа с детектором по теплопроводности и ионохроматографически с помощью специализированного ионного хроматографа. Разделение, детектирование и идентификация других десорбированных анализируемых компонентов производится хроматографическими методами с использованием пламенно-ионизационных, фотоионизационных и других детекторов.

Разработаны спектрометрические и гравиметрические методы анализа сконцентрированных примесей ЗВ непосредственно на сорбенте без десорбции их.

НСП примесей HF обеспечивается тем, что постоянный поток контролируемого воздуха, непрерывно проходит через пробоотборную сорбционную трубку (ПСТ), заполненную гранулированным фтористым натрием, модифицированным фтористым калием. Содержащиеся в воздухе примеси HF сорбируются на NaF только до концентраций, близких к 15 ПДК_{рз} при T=20°C, так как упругость паров HF над поверхностью NaF такова, что концентрация HF составляет около 8 мг/м³. Упругость па-

УД-VI-9

ров HF над KF при той же температуре примерно в 50 раз ниже, чем над NaF, поэтому при использовании NaF, модифицированного KF, можно обеспечить селективную сорбцию HF из воздуха с концентрацией 0,5 ПДКрз. Использовать в качестве сорбента только KF нельзя из-за его гигроскопичности. Примеси HCl, NO₂, SO₂, если они содержатся в контролируемом воздухе, не сорбируются на KF и NaF. Погрешность вследствие их абсорбции парами воды и адсорбции твердыми аэрозолями, содержащимися в контролируемом воздухе, может быть исключена выбором режима десорбции и параметров ПСТ. Селективность сорбентов, режим сорбции и десорбции, геометрические, размеры ПСТ исследованы экспериментально и подобраны таким образом, что обеспечивается время сорбции до проскока HF (время защитного действия слоя сорбента), во много раз превышающее время пробоотбора.

НСП других ЗВ из воздуха обеспечивается использованием алюмосиликатных молекулярных сит (цеолитов), углеродных нетканых волокнистых материалов УНВМ, волокнистых ионообменных нетканых материалов ВИОН, полимерных сорбентов типа стирсорб и др. Режим пробоотбора и параметры ПСТ также исследованы экспериментально газохроматографическим и ионохроматографическим методами с помощью «выходных» кривых [2].

Разработанные способы НСП реализованы в автоматизированных пробоотборниках воздуха типа АПВ и автоматизированных пробоотборных устройствах типа АПУ.

Достоверный анализ отобранных проб обеспечивается благодаря высокой степени концентрирования HF и других ЗВ и исключению или учету систематических погрешностей измерений, возникающих за счет адсорбции HF на поверхностях элементов газовой схемы пробоотбора и пробоподготовки, адсорбции неанализируемых компонентов на слое сорбента, химических реакций на сорбенте при сорбции и десорбции, конкурентной сорбции паров воды и других факторов.

Новые технические решения были реализованы в конструкциях промышленных анализаторов фторорганических соединений и фтористого водорода в воздухе типа «ПАФОС», автоматизированных термодесорберах и многоканальных переключателях газовых потоков и ПСТ [3].

Достаточная для практики точность пробоотбора и анализа отобранных проб обеспечивается благодаря применению разработанных нами стабильных источников микропотоков фтористого водорода и других ЗВ. Мы используем их в качестве стандартных образцов, мер сравнения и нестандартизированных средств измерения при непрерывном приготовлении поверочных газовых смесей (ПГС) и газовых смесей известного состава для исследования сорбентов и проверки работоспособности приборов. Смеси готовят разработанными динамическими методами диффузионного дозирования, экспоненциального разбавления и смешивания газовых потоков [4].

Для получения ПГС с примесями HF использован метод, диффузионного дозирования микропотока фтористого водорода через газопроницаемую фторопластовую мембрану (стенку ампулы из фторопласта-4МБ). При постоянной заданной температуре скорость диффузии HF из ампулы постоянна. В динамических установках «Микрогаз» микропоток HF, продиффундировавший из ампулы, разбавляется постоянным заданным потоком газа-разбавителя (воздуха). Аналогично готовятся ПГС с другими ЗВ. Фторопластовые источники микропотоков более 70 химических веществ стандартизированы и выпускаются НПО ВНИИМ им. Д.И. Менделеева в г.С-Петербурге, региональным центром экологического мониторинга в г.Дзержинске Нижегородской области и на Кирово-Чепецком химическом комбинате.

Надежное непрерывное приготовление ПГС с примесями HF и других ЗВ позволило исследовать сорбенты в условиях, соответствующих рабочим, разработать методики химического анализа примесей HF и других ЗВ потенциометрическим газохроматографическим, ионохроматографическим методами и разработать конструкции приборов, в которых реализованы эти методы.

На основе проведенных исследований и разработок в ОАО «Цвет» (Дзержинском ОКБА НПО «Химвавтоматика») были разработаны и выпускались динамические установки для приготовления ПГС типа «Микрогаз». Для автоматического анализа примесей ЗВ в воздухе в ОАО «Цвет» были разработаны автоматические газовые хроматографы типов «ТОКСИГАЗ», «Микрофтор», «Цвет-ЭКО», получившие применение в эколого-аналитическом контроле. Разработана методика химического анализа, среднесуточных концентраций примесей HF, а также HCL, SO₂, NO₂, NH₃ в атмосферном воздухе методом ионной хроматографии [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. З.Л. Баскин. Системный подход к решению задач промышленного аналитического контроля. Ж. «Экологическая химия» 1996 5(4) с.270-274.
2. З.Л. Баскин. Непрерывные методы пробоотбора при газохроматографическом определении загрязняющих веществ в воздухе. Журнал прикладной химии 1997, т.70. Вып.10.с. 1671-1677.
3. З.Л. Баскин Непрерывные хроматографические методы контроля загрязняющих веществ в воздухе. Журнал прикладной химии 1970, т.70, 12 с.2011-2015.
4. З.Л. Баскин. Непрерывные методы метрологического обеспечения газохроматографического контроля загрязняющих веществ в воздухе. Журнал прикладной химии. Т.70 №10, с. 1678-1681.
5. Методика количественного анализа атмосферного воздуха на содержание кислых газов: HF, HCL, NO₂, SO₂, методом ионной хроматографии. 240/707-94/0830. ОАО «Цвет» г.Дзержинск Нижегородской области.

ПРИНЦИПЫ РЕГИОНАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ю.П. Туров, М.Ю. Гузньева

*Институт химии нефти СО РАН
634021, Томск, факс (3822)-258457, e-mail: tur@ipc.tsc.ru*

Мониторинг состояния и химического загрязнения как система анализа, контроля, непрерывного наблюдения и прогноза изменений состояния компонентов окружающей среды с целью предотвращения чрезвычайных ситуаций, необратимого разрушения природных геобиоценозов и снижения отрицательных последствий уже произошедших технологических аварий, включает следующие этапы: наблюдение, анализ информации, составление прогноза развития ситуации и принятие решений.

В настоящее время в России практика экологического и санитарного контроля предусматривает отслеживание очень ограниченного перечня показателей химического загрязнения компонентов окружающей среды и базируется на практике применения нормативных ограничений - предельно допустимых концентраций загрязняющих химических веществ, ориентировочно допустимых уровней содержания и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ПДК, ОДУ и ОБУВ, соответственно). При этом, с одной стороны, перечни обязательных показателей едины для всей территории страны независимо от конкретных промышленно-технологических ситуаций в регионах. С другой стороны, контроль за вредными *специфическими* выбросами конкретных предприятий в лучшем случае ведется только на их территориях и в санитарно-защитных зонах. Однако, вследствие трансграничных переносов и глобального характера техногенного загрязнения Земли такие подходы представляются в настоящее время малоэффективными.

Детальное рассмотрение процессов взаимодействия природы и человечества требует учета всех аспектов, включая самые отдаленные возможные последствия. Поэтому практически невозможно априори определить перечень безопасных химических веществ на все времена и для всех территорий, и первым этапом квалифицированного химического мониторинга окружающей среды должна быть инвентаризация химических ингредиентов путем проведения обзорных скрининговых исследований состояния компонентов природной среды конкретных территорий.

Органические примеси в окружающей среде представляют больший - по сравнению с неорганическими - интерес. Обусловлено это большей химической лабильностью

органических соединений под воздействием природно-климатических и геофизических факторов. В результате этого при попадании в природную среду одного единственного химического вещества по истечении некоторого периода времени мы будем обнаруживать уже целый набор химических соединений, являющихся продуктами превращения исходного. Существенным при этом оказывается тот факт, что среди вторичных продуктов могут появляться вещества с большей, чем у исходного, токсичностью, или, в более общем случае, представляющие большую экологическую опасность.

Номенклатура органических соединений, производимых природой и человеческой цивилизацией, значительно богаче по сравнению с неорганическими. При этом следует отметить особо тот факт, что для аналитического контроля содержаний в компонентах окружающей среды неорганических веществ в подавляющем числе случаев достаточно оценивать интегральные количества элементов или их ионных форм независимо от конкретных форм нахождения их в исследуемых образцах.

При аналитическом контроле органических загрязняющих веществ и примесей в компонентах окружающей среды необходимо проведение изомер-специфических анализов, так как токсичность различных изомеров органических веществ по отношению к живой природе может различаться на несколько порядков. Так, например, 3,4-бензпирен является одним из наиболее канцерогенных веществ, в то время как канцерогенность его пространственного изомера - 1,2-бензпирена - ниже на два порядка.

Трудности технической реализации высокоспецифических анализов и, как результат, высокая стоимость решения задачи контроля органических веществ на изомер-специфическом уровне заставляет в большинстве случаев снижать строгость требований и ограничиваться иногда даже групповыми характеристиками. Так, широко распространены оценки качества вод с использованием таких параметров, как "содержание нефтепродуктов", "содержание фенолов" и т.п. В известном смысле это всегда компромисс между требуемым качеством информации и доступными средствами для ее получения.

Однако с течением времени на фоне непрерывно увеличивающегося загрязнения окружающей среды в результате человеческой деятельности возможности таких компромиссных решений исчерпались (приблизились к возможному пределу). В настоящее время риск от неверно принятых решений на основании недостаточно достоверной информации или недостаточно специфических аналитических данных стал недопустимо большим.

УД-VI-10

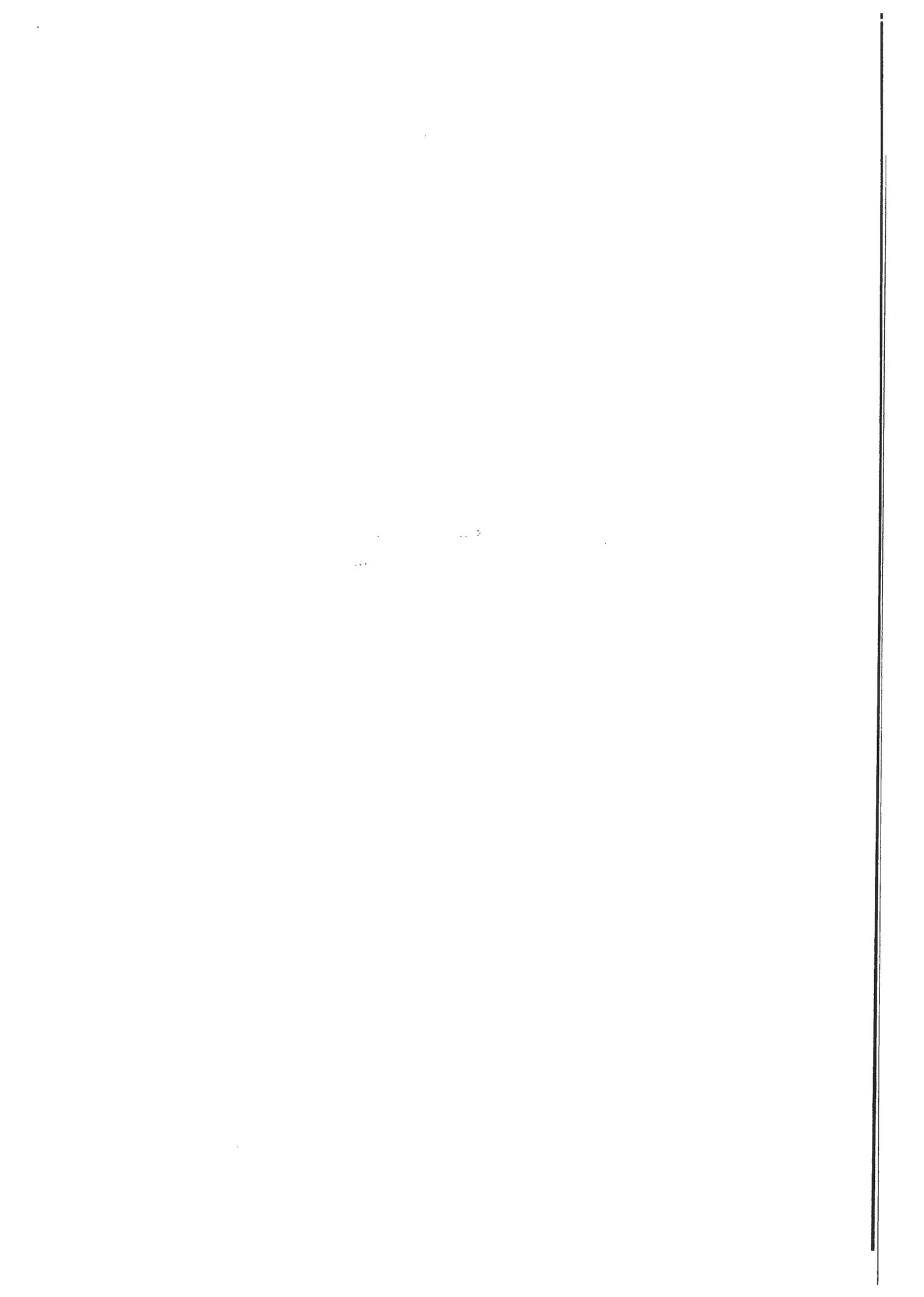
При использовании в мониторинге химического загрязнения природной среды геоинформационных систем использование формализованных процедур компьютерной обработки данных типа ГИС-технологий требования к качеству исходной информации еще более повышаются.

Результатом учета этих реалий был кардинальный пересмотр концепции контроля состояния компонентов природной среды большинством развитых стран Западной Европы и Америки. Был сформулирован основной принцип - при оценке экологического состояния конкретных территорий первым основным и необходимым этапом является проведение скрининговых исследований, когда в пробах воды, воздуха и почвы идентифицируются все присутствующие примеси. По результатам скрининговых анализов определяется для каждого региона (территории, предприятия, водного бассейна и т.п.) перечень приоритетных загрязняющих веществ, которые включаются в список непрерывного либо регулярного природоохранного или санитарного контроля.

В качестве иллюстрации работы с использованием современных методических и методологических подходов к экологическим проблемам можно привести некоторые результаты, полученные Аккредитованной лабораторией анализа окружающей среды Института химии нефти СО РАН. Лаборатория в качестве основного метода для скрининговых анализов состава органических примесей в водах использует Методики 625, 8275A и 8270C EPA USA и их Российские аналоги с хроматомасс-спектральным окончанием, которые позволяют идентифицировать все присутствующие в пробах органические примеси и при необходимости провести количественное определение их содержаний. Район работ - техногенно-нагруженные районы Обь-Томского междуречья и нефтегазодобывающие районы севера Томской области.

По результатам анализов сформирована региональная база данных по органическим примесям в компонентах окружающей среды, которая включает наименования химических соединений, сведения о молекулярных массах, химических формулах, физико-химических и хроматографических характеристиках органических соединений, времени и месте пробоотбора и другую информацию. Число точек пробоотбора - более 350, количество идентифицированных химических соединений - более 550.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИС(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФТАЛАТА
В ВОДНЫХ ПРОБАХ МЕТОДОМ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ВЭЖХ****И.Н. Азарова, Г.И. Барам, А.Г. Горшков***Лимнологический институт, Сибирское отделение РАН,
664033 Иркутск, а/я 4199. Факс: (3952)460405, E-mail: hplc@lin.irk.ru*

Диэфиры *орто*-фталевой кислоты (фталааты) входят в число важнейших продуктов химической промышленности. Мировой уровень их производства оценивается в 2.5 млн. тонн в год. На долю бис(2-этилгексил)фталаата (БЭГФ) приходится 80% всего количества производимых фталатов. Вследствие значительной растворимости в воде, высокой термо- и фотостабильности, устойчивости к гидролизу в нейтральных средах происходит постоянное накопление в объектах окружающей среды соединений этого класса, что требует наличия надежных методов контроля.

Анализ водных растворов фталатов на уровне концентраций 1 мкг/л и ниже весьма затруднен вследствие возможности «вторичного» загрязнения пробы как в лаборатории, так и при ее отборе, транспортировке и хранении. Нами разработан метод анализа БЭГФ, основанный на прямом концентрировании проб воды большого объема (до 20 мл) на аналитической колонке с обращенно-фазным сорбентом, что резко снижает вероятность «вторичного» загрязнения. Использование портативного жидкостного хроматографа «Милихром А-02» позволяет проводить анализ как в лабораторных, так и в полевых условиях. Количественное определение при концентрации БЭГФ в диапазоне 0.3-20 мкг/л характеризуется величиной $Sr(\%)=20.0\div 5.5$, пределом определения 0.3 мкг/л и пределом обнаружения 0.1 мкг/л.

Метод апробирован для анализа образцов воды, имеющих относительно низкое загрязнение органическими компонентами: поверхностные воды Прибайкалья ($1.00\pm 0.10 \div 1.2\pm 0.3$ мкг/л); глубинные воды оз. Байкал ($0.57\pm 0.10 \div 0.73\pm 0.15$ мкг/л); атмосферные осадки: дождевая вода ($< 0.3 \div 0.33\pm 0.11$ мкг/л), снеговая вода ($0.62\pm 0.20 \div 1.7\pm 0.5$ мкг/л). Анализ данных по уровням накопления в исследованных природных объектах позволяет рассматривать БЭГФ как химический трассер процессов переноса воздушных масс и водного обмена.

СД-2

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI), ЖЕЛЕЗА (III), НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) МЕТОДОМ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ВЭЖХ В ВИДЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОВ

А.С. Беликова, Г.А. Федорова, Г.И. Барам

*Лимнологический институт Сибирского отделения РАН,
664033 Иркутск, а/я 4199, факс: (3952)460405, e-mail: hplc@lin.irk.ru*

Методика разработана для контроля качества питьевой воды. Диапазон определения по каждому металлу 0.1-2 ПДК, что соответствует: 0,03-0,6 мг/дм³ для железа (III), 0,1-2,0 мг/дм³ для меди (II), 0,01-0,2 мг/дм³ для никеля (II), 0,005-0,1 мг/дм³ для хрома (VI), 0,3-6,0 мг/дм³ для цинка (II).

Методика основана на получении комплексов ионов металлов с диэтилдителиокарбаматом натрия (НаДЭДТК) в водной среде с последующей экстракцией хлороформом, перерастворением в смеси ацетонитрила с хлороформом и хроматографии на колонке с обращенно-фазным адсорбентом с использованием многоволновой детекции.

Исследовано влияние pH реакционной среды на стабильность и полноту извлечения комплексов; влияние pH и концентрации НаДЭДТК в элюенте на стабильность комплексов в процессе хроматографии; влияние типа адсорбента на разделение комплексов металлов.

ВЭЖХ-анализ выполняли на микроколоночном хроматографе "Милихром А-02" в следующих условиях: колонка 75 x 2 мм Nucleosil 100-5 C18 или Nucleosil 100-5 C18 АВ; элюент: CH₃CN- CH₃ОН – 0, 1М ацетатный буфер (pH=6.0) – 50 mM раствор НаДЭДТК (35:34:29:2); объем пробы 2 мкл; λ =260,270 и 320 нм. Продолжительность разделения составляла 15 мин. Идентификацию пиков проводили по времени удерживания и спектральным отношениям.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ
ЭНДОСИМБИОНТОВ БАЙКАЛЬСКИХ ГУБОК МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-
ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

О.Ю. Глызина, Г.И. Барам

*Лимнологический институт СО РАН
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3. E-mail: glizin@mail.ru*

Байкальские губки образуют сложные симбиотические сообщества с участием бактерий и зоохлорелл. Причем последние в свободно живущем состоянии в открытом Байкале не встречаются. Отношение губки и водоросли – типичный внутриклеточный симбиоз с выгодой для обеих сторон. Губка пользуется кислородом и избытком ассимилятов, выделяемых водорослью. Водоросль находит в клетке губки защиту, питательные соли и углекислоту, выделяемую губкой при дыхании. При таком внутриклеточном мутуализме существуют регуляторные механизмы, согласующие рост эндосимбионта и хозяина [1]. Благодаря образованию симбиотического сообщества байкальские губки способны как к гетеротрофному, так и автотрофному питанию (за счет фотосинтетической активности внутриклеточных симбиотических водорослей – зоохлорелл). На хорошо освещенных участках дна автотрофный способ питания у губок является ведущим.

Поэтому целью работы было выявление закономерностей содержания хлорофиллов а и b у зоохлорелл в зависимости от глубины их распространения в плане изучения их места в пищевых цепях оз. Байкал.

Анализ хлорофиллов проводили методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО «ЭкоНова», Новосибирск) с колонкой размером 75 x 2 мм, заполненной сорбентом Нуклеосил 100-5 С18. В качестве подвижной фазы использовали 95% водный метанол. Расход подвижной фазы составлял 100 мкл/мин. Ацетоновые экстракты из губки получали по методике [2-5]. Смесь хлорофиллов хроматографировали при $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Применяли УФ-детектор с $\lambda = 330, 360$ нм.

Установлено, что основными фотосинтетическими пигментами симбиотических водорослей байкальских губок *Lubomirskia baicalensis* и *Baicalospongia bacilifera* являются хлорофиллы а и b. В таблице 1 приведены данные о содержании хлорофиллов а и b у зоохлорелл. Общее количество хлорофиллов в большинстве исследованных животных уменьшалось с глубиной. В среднем это изменение составляет у *Lubomirskia*

СД-3

baicalensis для хлорофилла *a* 10%. Наибольшая разница в содержании хлорофиллов была выявлена у *Baicalospongia bacillifera* – в 3 раза.

Таблица 1. Среднее содержание хлорофиллов *a* и *b* у эндосимбиотических водорослей байкальских губок.

Вид губки	Условия обитания	Концентрация Мкг/см ⁻²		Масса губки (сырой) Мг/см ⁻²	Масса зоохлорелл (сырой) Мг/см ⁻²
		хлорофилл <i>a</i>	хлорофилл <i>b</i>		
<i>Lubomirskia baicalensis</i>	Свет, 5-30 м	13,5 ± 0,5	10,2 ± 0,3	20 ± 3	0,25 ± 0,1
<i>Baicalospongia bacillifera</i>	Свет, 5-40 м	9,7 ± 0,8	12,1 ± 0,1	20 ± 2	0,18 ± 0,08

Проведенные исследования показали, что накопление хлорофиллов в симбиотических водорослях является адаптивной реакцией на снижение количества света. Уменьшение интенсивности света в месте обитания животных ведет к увеличению хлорофилла *b* у симбиотических водорослей *Baicalospongia bacillifera*. Самая высокая концентрация хлорофилла *a* отмечена у *Lubomirskia baicalensis*. При снижении освещенности общее содержание хлорофиллов в зоохлореллах снижается или стабилизируется.

Литература

1. Экологические аспекты фотосинтеза морских макроводорослей. Отв. ред. Э.А. Титлянов, В.И. Звалинский, ДВ НЦ ИБМ АН СССР, Владивосток, 1978, С.50.
2. K. Suzuki, N. Handa, H. Kiyosawa, J. Ishizaka. Distribution of the prochlorococcus in the central Pacific Ocean as measured by HPLC. *Limnol. Oceanogr.*, 40(5), 1995, 985 p.
3. M.J.W. Veldhuis, G.W. Kraay. Vertical distribution and pigment composition of picoplanktonic prochlorophyte in the subtropical North Atlantic: a combined study of HPLC-analysis of pigments and flow cytometry. *Marine ecology progress series*. Vol.68, 1990, 124 p.
4. G.S. Bjorn and L.O. Bjorn. Photochromic Pigments From Blue-Green Algae: Phycocyanins a, b, and c. *Physiol. Plant.* 36, 1976, 301 p.
5. J. Neveux and M. Panouse. Spectrofluorometric determination of chlorophylls and pheophytins. *Arch. Hydrobiol.*, 109, 4, Stuttgart, 1987, 572 p.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гражданников А.Е., Кобрина В.Н., Карнатовская Л.М.*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9.*

Факс: (3832)-344752. E-mail: benzol@nioch.nsc.ru

**Институт химии твёрдого тела СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18*

Химия полифторароматических соединений постоянно развивается. Применение фторароматики в качестве промежуточных продуктов в синтезе лекарств, пестицидов, красителей, мономеров, появление новых методов получения фторированных продуктов диктуют необходимость поиска всё новых методов аналитического контроля для внедрения в производство этих перспективных продуктов.

Механохимический твердофазный синтез оказался эффективным методом проведения фторирования полихлорароматических соединений. Для контроля изомерного состава продуктов и полноты превращения реагентов предложен метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. ВЭЖХ – метод относительно простой и быстрый, однако получение воспроизводимых результатов анализа стало возможным лишь после отработки стадии пробоподготовки. Обработка проб оказалась необходимой для удаления следовых количеств неорганических фторидов (реагентов) из раствора пробы.

Этап пробоподготовки включал в себя выделение органической части из смеси продуктов реакции (экстракцией хлороформом) и отмывку пробы от реагентов растворами кислот и водой. Разделение компонентов смесей велось на колонках с обращёнными фазами типа Nucleosil C-18; составы элюентов были следующими:

- а) для полихлор- и фторхлорбензолов – градиент: метанол – 0.1N раствор трифторуксусной кислоты (4:1 по объёму), метанол;
- б) для полихлор- и фторхлорнафталинов и пиридинов – метанол или метанол-вода (9:1 по объёму).

Детекция в одноволновом режиме: для фторхлорбензолов и пиридинов при 230 нм, нафталинов – при 260 нм.

Предлагаемые методики разработаны для приборов серии "Милихром" и могут быть использованы как в научных целях, так и для текущего контроля технологических процессов, в том числе для снятия материальных балансов при разработке исходных данных для проектирования.

СД-5

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ В УФ ОБЛАСТИ АНИОНОВ В
ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

В.Ф. Дудинский, А.Л. Верещагин, Л.П. Голобокова, Г.И. Барам, М.А. Грачев

*Лимнологический институт, Сибирское отделение РАН, 664033 Иркутск, а/я 4199.
Факс: (3952)460405, E-mail: hplc@lin.irk.ru*

Изучено хроматографическое удерживание и разделение анионов NO_2^- , Br^- , NO_3^- и J^- на колонке с обращенной фазой, динамически модифицированной триметилоктадециламмония бромидом (ТМОДАБ) с УФ-детектированием. Разработана методика определения указанных анионов в диапазоне концентраций 0,06÷2500 мкг/л без предварительного концентрирования. Подготовка пробы сводится к удалению из анализируемого образца органических примесей, если они в нем присутствуют.

Исследования выполняли на хроматографе "Милихром А-02" (ЗАО "ЭкоНова", Новосибирск) с колонкой 75x2 мм, заполненной сорбентом Nucleosil 100-5 C18, модифицированным ТМОДАБ. Детектирование осуществляли при трех длинах волн 202, 204 и 226 нм, что позволяет надежно идентифицировать пики по спектральным отношениям и, выбирая соответствующую длину волны для интегрирования, проводить количественное определение даже при перекрывании пиков в случае большого избытка одного из анионов. Кроме того, отсутствие на хроматограмме сигналов не поглощающих в УФ диапазоне анионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} существенно упрощает картину и увеличивает точность определения аналитов. Изучена зависимость удерживания анионов от концентрации и типа соли в элюенте и от температуры. Оптимальные результаты достигаются при элюировании анионов 0,5 М раствором фторида натрия в 10% метаноле (рН 7,5) и температуре 40°C. Эффективность колонки, найденная по пику J^- , составляет 2500÷3000 теоретических тарелок при факторе асимметрии 1,03.

Методика апробирована для определения нитрит- и нитрат-анионов в воде озера Байкал, в снеговой воде и в атмосферном аэрозоле. Относительное стандартное отклонение составило 5-9 % при концентрациях анионов около 5-10 мкг/л.

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОРТАТИВНОГО ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА
ЭХО ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ**

А.П. Ефименко, А.А. Морозов, Г.Б. Краснопевцева*

*ООО СИБЕРТЕХ, 630058, Новосибирск, ул. Русская, 43
тел/факс: (3832) 39-94-03, e-mail: root@sibertech.nsk.su*

**Центр госсанэпиднадзора в Новосибирской области
630132, Новосибирск, ул. Челюскинцев, 7а
тел.: (3832)-20-24-10, e-mail: oblsun@obladm.nso.ru*

Полевые (внелабораторные) аналитические измерения, при которых аналитический прибор доставляется непосредственно на место обследования, получают все большее распространение. Полевые измерения позволяют исключить проблемы, связанные с транспортировкой и хранением отобранных проб, а также оперативно принимать решения на основе полученных данных.

В докладе приведены аналитические характеристики хроматографа для ряда органических растворителей при дозировании анализируемого воздуха газовым шприцом или автоматическим петлевым автодозатором и примеры результатов реальных измерений на промышленных предприятиях. Показано, что объем получаемой аналитической информации намного больше, чем при анализе, проводимом в лаборатории. Возможность выявления неожиданных источников загрязнения воздуха и отслеживание динамики концентраций загрязнителей во времени, легко реализуемые с помощью портативного хроматографа, практически недоступны при традиционных лабораторных измерениях.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЬВАТОХРОМИИ ПРИ АНАЛИЗЕ МАЛЕИНИМИДОВ**Р.Н. Исаев**

*Алтайский государственный университет,
656099, Барнаул, ул. Димитрова, 66,
Факс: (3852) 22-28-75; Тел.: (3852) 41-67-07
E-mail: markin@chemwood.dcn-asu.ru*

Малеинимиды широко используются в качестве исходного сырья и связующих для получения термостойких полимеров и композиционных материалов. При получении этой продукции, ее применении требуется постоянный аналитический контроль за содержанием малеинимидов в различных объектах. Спектрофотометрический метод – один из наиболее эффективных, используемых для этого. Однако, во многих случаях его применение ограничено мешающим влиянием компонентов из-за перекрывания спектров поглощения.

Нами показана возможность использования сольватохромии моно- и дималеинимидов для их спектрофотометрического определения в различных смесях, используемых для получения композитов. Для этого были исследованы спектры поглощения малеинимидов в различных органических растворителях. Гипсохромный эффект малеинимидов (смещение максимумов спектров поглощения в коротковолновую область при увеличении полярности растворителей) и зависимость их молярных коэффициентов поглощения от полярности среды позволяют подбором растворителя изменять селективность и чувствительность определений. При этом удается исключить или уменьшить мешающее влияние таких веществ как диамины, моноамины, стирол, малеиновый ангидрид и других веществ. Использование сольватохромии позволяет достичь хороших метрологических характеристик. Например, нижний предел определяемых концентраций составляет 0,1 - 6,0 мкг/мл в зависимости от полярности растворителя.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИЗКООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ АН-МЗ, АН-106, АН-108, АН-511

М.А. Киселева, Е.Н. Гусева

Томский государственный университет, Томск

В настоящей работе изучены физико-химические и сорбционные свойства низкоосновных анионитов АН-МЗ, АН-106, АН-108 на основе сополимеров метилакрилата и дивинилового эфира диэтиленгликоля, аминированные, соответственно, диэтиленамином, диэтилентриамином, этилендиамином, а также АН-511, который является дивинилбензольным аналогом анионита АН-106. Указанные обменники отличаются высокой проницаемостью, механической и осмотической прочностью, селективностью.

Для изучения основности использовали статический вариант метода потенциометрического титрования. С помощью уравнения Гендерсона-Гассельбаха рассчитаны средние константы кислотно-основной диссоциации слабо-основных групп анионитов - Ка. Полученные данные показали, что основность анионитов характеризуется значениями рКа, лежащими в диапазоне 6,3-7,3. Аниониты обладают более низкой основностью, чем амины, используемые для синтеза.

Сорбционные свойства анионитов изучены при поглощении ионов переходных металлов из 0,05М растворов азотнокислых солей. Рассчитаны величины статической емкости в зависимости от солевой формы обменников и кислотности раствора. Получены ряды избирательности. Повышенной сорбционной емкостью по отношению к ионам переходных металлов характеризуется анионит АН-108. Для него значения величин статической обменной емкости убывают в порядке



который соответствует понижению прочности комплексов, образуемых этилендиамином и ионами переходных металлов. Методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии установлено, что селективность сорбции обусловлена комплексообразованием ионов переходных металлов с функциональными группами сорбентов.

Показана возможность выделения ионов на исследованных сорбентах.

**МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИЯХ НОВЫХ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ****Г.С. Литвак, В.М. Бубенщикова***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Изучение термической активности углеродсодержащих материалов методами термического анализа является актуальным направлением в исследовании как промышленных, так и получаемых новых перспективных углеродсодержащих материалов.

Исследование термохимических свойств углеродсодержащих материалов методами термического анализа может быть реализовано с помощью дериватографа как окислительное терморазложение в атмосфере воздуха, при соблюдении условий: достаточное количество кислорода воздуха для полного окисления углерода в испытуемых образцах и устранение обратимых реакций вследствие процессов диффузии в толстом слое образца, т.е. подбор условий для разрешения пиков на термических кривых. В качестве характерных температур были выбраны: температура максимума на кривой ДТА ($T_{\text{макс}}$), температура начала отклонения от базисной кривой ДТГ ($T_{\text{нач}}$) и температура, при которой степень превращения образца достигает 15% (T_{15}), за полнотой процесса следили по изменению веса.

Целью данной работы является показать возможности методов термического анализа при идентификации различных модификаций углеродсодержащих материалов – разной степени метаморфизма и разных способов синтеза, а также при изучении процессов дезактивации катализаторов, вследствие закоксовывания.

Для сравнения термоокислительных характеристик новых углеродсодержащих материалов был снят ряд уже известных промышленных образцов: графит, графитизированная сажа, березовый активированный уголь. Приведены также данные по площадям экзотермических пиков окисления, дающие представление о тепле, которое выделяется в результате превращения и по кажущейся энергии активации. Последняя величина, не отражая истинную природу процесса, может дать относительную количественную характеристику в ряду подобных превращений.

Полученные данные позволили расположить исследованные углеродсодержащие материалы в ряд по термоокислительной устойчивости.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЯ,
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕРКАПТО-ГРУППАМИ****В.Н. Лосев, В.Н. Барцев, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук***Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск*

Силикагель, химически модифицированный меркапто-группами, извлекает золото(III) из растворов хлороводородной кислоты с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 2 мин. Коэффициент распределения в широкой области кислотности от 4М HCl до pH 8 составляет $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ см³/г.

При охлаждении сорбатов до температуры жидкого азота (77К) комплексы золота (I) с меркапто-группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, при облучении ультрафиолетовым светом интенсивно люминесцируют желто-оранжевым светом. Спектр люминесценции представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 590 нм. Данный тип свечения относится к «собственной» люминесценции – свечению, возникающему в результате электронных переходов между уровнями иона металла-комплексобразователя. Положение, форма спектра и время жизни люминесценции позволяют отнести данное свечение к d-d*-фосфоресценции. Линейная зависимость интенсивности люминесценции сохраняется до 10 мкг золота на 0,1 г сорбента. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,1 мкг на 0,1 г сорбента. Относительный предел обнаружения зависит от объема водной фазы и при использовании 100 мл раствора составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл. Сорбционно-люминесцентному определению золота не мешают $10^2 - 10^3$ – кратные избытки цветных металлов и железа. Определению мешает палладий. Разработанная методика использована при анализе полупроводниковых материалов и изделий микроэлектроники.

**ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО
МЕРКАПТО-ГРУППАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ****В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук***Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск*

Для выделения и определения микроколичеств палладия наиболее перспективно использование химически модифицированных кремнеземов. Данные сорбенты отличаются высокими скоростями установления сорбционного равновесия и отсутствием собственной окраски. Силикагель, химически модифицированный меркапто-группами, в широкой области (4М HCl – pH8) кислотности извлекает палладий с коэффициентами распределения $1 \cdot 10^5$ см³/г. При сорбции на поверхности силикагеля развивается желтая окраска, характерная для меркаптидов палладия. Этот эффект был использован при разработке комбинированной сорбционно-фотометрической методики определения палладия непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения. Линейная зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка $F(R) = (1-R)^2/2R$ сохраняется в диапазоне 1 - 60 мкг палладия на 0,1 г сорбента. Предел обнаружения палладия, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,2 мкг на 0,1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 5 мкг палладия не превышает 0,08. Сорбционно-фотометрическому определению палладия не мешают $10^4 - 10^5$ – кратные избытки цветных металлов и железа, 500–кратные избытки родия(III), осмия(IV), 200–кратные – иридия (IV), 100–кратные – рутения(III), платины(IV), золота(III) и солевой фон до 150 г/л по NaCl. Методика использована при определении палладия в катализаторах, стандартных образцах состава медных, медно-никелевых руд и продуктов их переработки, сплавов меди с благородными металлами.

**СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА,
ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В МЕДНЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ВОЛОКОН ВИОН**

В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск

Незначительное содержание золота, платины и палладия в медных и медно-никелевых рудах, являющихся основным источником благородных металлов, требует их выделения и концентрирования. Для этих целей перспективно использование хемосорбционных волокон, имеющих торговую марку ВИОН. Данные сорбенты отличаются от гранулированных сорбентов с аналогичными функциональными группами высокими скоростями установления сорбционного равновесия, обладая примерно сопоставимыми значениями сорбционной емкости и высокой устойчивостью в сильно кислых и сильно щелочных средах.

Степень извлечения золота, платины и палладия в широком диапазоне кислотности 0,1 – 4 М HCl составляет 99,0 – 99,9% при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. Сорбированные элементы количественно элюируются горячим (40-60 °С) 10%-ным раствором тиомочевины в 1 М HCl и определяются в элюате атомно-абсорбционным методом. Количественному выделению и определению благородных металлов не мешают цветные металлы и железо в концентрации до 0,1 М. Разработанная комбинированная сорбционно-атомно-абсорбционная методика опробована при анализе стандартных образцов медных руд, концентратов и продуктов их переработки.

ЭКСПРЕССНЫЙ ОТБОР И ВВОД ПРОБЫ В СКОРОСТНОМ ГХ/МС АНАЛИЗЕ

А.Л. Макась, М.Л. Трошков

*Конструкторско-технологический институт геофизического
и экологического приборостроения СО РАН, Новосибирск, 630090,
просп. Академика В.А. Котляга, д.3, корпус 6*

При определении следовых концентраций веществ в газах и экстрактах методом газовой хроматографии широко используется процедура обогащения на сорбентах с последующей термодесорбцией.

Известные устройства ввода с термодесорбцией для капиллярной хроматографии с целью уменьшения ширины хроматографической зоны используют стадию дополнительной фокусировки – после десорбции проба снова концентрируется в специальном устройстве либо в начальном участке колонки. Обычно стадия "термодесорбции – фокусировки" занимает несколько минут, что при использовании быстрого хроматографического разделения может лимитировать ускорение анализа.

Представлено устройство ввода пробы с предварительным обогащением на сорбенте для экспрессной ГХ/МС системы. Устройство позволяет анализировать жидкие, газообразные пробы и аэрозоли. Отбор пробы ведется на сорбент, размещенный в картридже, ввод осуществляется с помощью термодесорбции. В комплект устройства входит набор сменных картриджей.

Особенностью устройства является то, что при термодесорбции проба поступает непосредственно в колонку и при этом формируется зона достаточно узкая, чтобы не ухудшать эффективность хроматографического разделения.

Вся процедура ввода пробы занимает время несколько секунд, что позволяет использовать данное устройство для высокопроизводительного анализа (до 100 анализов в час).

В работе экспериментально исследованы зависимости характеристик профиля хроматографической зоны на входе в колонку от параметров устройства, а также продемонстрированы возможности быстрого определения следовых концентраций летучих органических веществ в воздухе и растворах.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) И КАДМИЯ НА ТОРФАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Л.Б. Наумова

Томский государственный университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 36

Эффективность очистки производственных растворов от ионов цветных и тяжелых металлов природными сорбентами существенно зависит от скорости ионообменного поглощения. Знание механизма обмена позволит подбирать условия, оптимальные по скорости ионообменного процесса.

В данной работе представлены результаты исследования кинетики обмена ионов меди (II) и кадмия, которые являются одними из основных компонентов загрязнения сточных вод предприятий машиностроения, металлообработки и др.

Объектами исследования служили модифицированные карбоксилметилцеллюлозой (КМЦ) гранулированные образцы низинного, переходного и верхового торфов Томского месторождения с определенными значениями степени разложения и зольности.

Кинетику ионного обмена меди и кадмия изучали методом ограниченного объема при различной температуре и концентрации исходных растворов, а также различном диаметре гранул зерен торфа. Постоянство ионной силы сохраняли добавлением раствора сульфата натрия определенной концентрации. Общий объем раствора составил 20,00 см³. Перемешивание растворов вели с помощью системы мешалок в термостатированном сосуде. Через определенные промежутки времени раствор отфильтровывали от торфа и анализировали на содержание в нем ионов металлов комплексонометрически. По разности количеств ионов металла, введенного и оставшегося в растворе, определяли его содержание в ионообменнике.

Решение кинетических задач сводилось к построению зависимости функции степени завершенности процесса $F = Q_t/Q_\infty$ от времени t . Для выявления лимитирующей стадии процесса применяли метод прерывания путем отделения зерен торфа от раствора. Для исследуемых ионов прерывание процесса составило 96 часов.

Обработку экспериментальных данных проводили по приближенному уравнению Бойда для шарообразных частиц.

СД-14

Из кинетических зависимостей выявлено, что скорость обмена ионов металлов зависит от диаметра зерен торфа, от концентрации исходных растворов и температуры, что свидетельствует о смешаннодиффузионном механизме обмена. Для области внутренней диффузии были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии ($\bar{D}_{эф}$) и энергии активации процесса (E_a). Результаты представлены в таблице 1,2.

Таблица 1

Значения энергии активации и эффективных коэффициентов внутренней диффузии ионов кадмия для верхового, переходного и низинного торфов ($3,0 \text{ мм} < d < 3,5 \text{ мм}$;
 $C(\text{CdSO}_4) = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$).

Тип Торфа	$\bar{D}_{эф}, \text{ см}^2/\text{сек}$			$E_a, \text{ кДж/моль}$
	298 K ⁰	308 K ⁰	328 K ⁰	
Низинный	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	32,7 \pm 4,1
Переходный	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	44,3 \pm 2,0
Верховой	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	37,8 \pm 2,9

Таблица 2

Значения энергии активации и эффективных коэффициентов внутренней диффузии ионов меди (II) для верхового, переходного и низинного торфов ($3,0 \text{ мм} < d < 3,5 \text{ мм}$;
 $C(\text{CuSO}_4) = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$).

Тип Торфа	$\bar{D}_{эф}, \text{ см}^2/\text{сек}$			$E_a, \text{ кДж/моль}$
	298 K ⁰	308 K ⁰	328 K ⁰	
Низинный	$(8,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	13,4 \pm 2,1
Переходный	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(6,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	9,4 \pm 2,2
Верховой	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	9,7 \pm 2,3

Данные таблицы свидетельствуют о том, что на скорость поглощения ионов не влияет химический состав и структура исследуемых торфов, а существенную роль оказывает природа поглощаемых ионов и их сродство к карбоксильной группе сорбентов.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА И ЕГО КОЛИЧЕСТВА
НА МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} И Cd^{2+}
КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Т**

Л.Б. Наумова, Л.А. Бобкова, Л.В. Пухальская

Томский государственный университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 36

Использование ионообменников в анализе и цветной металлургии тем более эффективно, чем выше их избирательность к отдельным ионам или группам ионов, находящимся в растворе. В связи с этим представляет интерес исследовать сорбционные и кинетические свойства карбоксильного катионита КБ-2Т с длинноцепным сшивающим агентом тетравинилового эфира пентаэритрита (ТВЭПЭ) с целью использования его для концентрирования и разделения различных ионов, в водоподготовке, в доочистке сточных вод различных производств, в очистке лекарственных препаратов и др.

Методом потенциометрии были получены кривые титрования водородной формы ионообменника, рассчитаны ПОЕ и рК ионизации карбоксильных групп. Значения показателя кислотности характеризует слабую диссоциацию ионогенных групп ионита ($pK = 6,0 - 7,5$).

Избирательность ионообменников КБ-2Т в H^+ - и Na^+ - формах к ионам меди, ртути, железа, цинка и кадмия изучалась в статических условиях из растворов их солей с концентрацией $10^{-1} - 10^{-3}$ моль/дм³. Навеска сорбента составила 0,2000 г. Из рассчитанных из изотерм сорбции коэффициенты распределения (D) имеют высокие значения для Fe^{3+} (750), Hg^{2+} (678), Cu^{2+} (180).

На основании сопоставления данных равновесия, набухаемости, ИК - спектров различных солевых форм предложен механизм взаимодействия ионов металлов с активной группой КБ-2Т.

Изучена кинетика сорбции ионов меди и кадмия в зависимости от зернения, степени пересеченности сорбентов, а также концентрации и температуры внешнего раствора. Установлено, что на КБ-2Т преимущественно реализуется смешаннодиффузионный механизм. Однако, в зависимости от вида иона и степени пересеченности может превалировать внешняя или внутренняя диффузия, скорость и энергетические характеристики которой существенно зависят от образующейся внутри зерна структуры солевой формы.

**РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА МЕТОДОМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ****О.Н. Никуличева, В.Д. Тихова, В.П. Фадеева**

*Новосибирский институт органической химии СО РАН,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9
факс (3832)344752 E-mail: olnik@nioch.nsc.ru*

Для решения задач контроля содержания органических загрязнителей в сточных и поверхностных водах важное значение имеет определение состава и количества ароматических углеводородов, в том числе производных нафталина, которые являются токсичными, канцерогенными веществами. Сложность задачи состоит в том, что такие соединения, как правило, находятся в окружающей среде в виде многокомпонентной смеси.

Целью настоящей работы является изучение хроматографического поведения некоторых производных нафталина в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ-детектированием. Разработана схема хромато-спектрофотометрического разделения производных нафталинового ряда с использованием различных растворителей и линейного градиента концентрации элюента. Проведены исследования для установления минимально определяемой концентрации в зависимости от химического строения исследуемых соединений.

Оптимальные условия разделения отработывались на искусственной смеси чистых веществ. Для этого была приготовлена смесь из девяти соединений нафталинового ряда: α -нафтол, β -нафтол, α -нафтиламин, 1,5-диоксинафталин, 1,7-диоксинафталин, 1,5-динитронафталин, 2-нитрозо-1-нафтол, нафталин 1,5-дисульфокислая динатриевая соль и нафталин.

Работу выполняли на хроматографе Милихром-1 с УФ-детектором на стальной колонке (64x2мм), заполненной сорбентом Сепарон С18. В качестве подвижной фазы использовали линейный градиент концентраций метанола в воде от 50% до 80%. Длина волны детектора 280 нм. Продолжительность одного анализа может занимать 15-20 минут.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИКОЛЕЙ И ИХ ЭФИРОВ

В.Л. Осадчий, А.М. Мирошников, Н.Н. Ушакова

*Кемеровская Государственная медицинская академия,
650060, Кемерово, ул. Ворошилова 22а, факс: 734856
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности,
650060, Кемерово, б-р Строителей 47, факс: 734103*

Исследование парциальных мольных объёмов неэлектролитов в водных растворах позволяет получить информацию о строении раствора и характере взаимодействия растворенного вещества с растворителем.

Нами исследованы парциальные мольные объёмы растворов неэлектролитов в воде: монометилового и моноэтилового эфиров этиленгликоля; этанола; монометилового, моноэтилового и монобутилового эфиров диэтиленгликоля; монометилового и моноэтилового эфира триэтиленгликоля, этиленгликоля и пропиленгликоля в интервале температур 263,15° - 313,15°.

Плотности растворов измеряли пикнометрически, для каждого состава при трёх заполнениях пикнометра. Калибровку пикнометров проводили при всех температурах по воде.

По зависимости мольных растворов неэлектролитов определены парциальные и избыточные парциальные объёмы при бесконечном разведении. Обработку экспериментальных данных проводили по формулам:

$$V_1 = \frac{M_1}{\rho} - \frac{X_2 \cdot M}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{dX_1}; \quad V_2 = \frac{M_2}{\rho} + \frac{X_1 \cdot M}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{dX_1};$$

где: M_1, M_2 - мольная масса воды и неэлектролита соответственно;

$M = M_1X_1 + M_2X_2$ - средняя мольная масса смеси;

ρ_1, ρ_2, ρ - плотность воды, неэлектролита и смеси соответственно;

X_1, X_2 - мольные доли воды и неэлектролита соответственно;

V_1, V_2 - парциальный мольный объём воды, неэлектролита соответственно.

Показано, что избыточный парциальный мольный объём при бесконечном разведении для всех исследованных неэлектролитов отрицательный и увеличивается по абсолютной величине с увеличением числа оксиэтильных групп. Определены коэффициенты, характеризующие предельный наклон кажущего мольного объёма неэлектролита при различных температурах. Для всех неэлектролитов, кроме этиленгликоля, коэффициенты отрицательны и увеличиваются по абсолютной величине с увеличением числа оксиэтильных групп. Полученные данные демонстрируют определяющую роль гидрофобной гидратации в формировании отрицательного начального хода объёмного эффекта смешения при добавлении неэлектролита к воде.

Определены зависимости предельных коэффициентов объёмного расширения от температуры для указанных неэлектролитов. Показано, что для исследованных неэлектролитов характерно сильное специфическое взаимодействие, присутствующее во всей исследованной области температур. Полученные данные свидетельствуют о сложном характере взаимодействия между молекулами неэлектролита и водой. Чисто гидрофильная гидратация проявляется, согласно полученным данным, только для 1,2-этандиола. Другие соединения, хотя и проявляют чисто гидрофильную гидратацию (водородная связь, Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие), но для них следует учитывать влияние неполярных групп.

ВЛИЯНИЕ ОКСИЭТИЛЬНЫХ ГРУПП НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ МОНОЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ

В.Л. Осадчий, А.М. Мирошников, Н.Н. Ушакова

*Кемеровская Государственная медицинская академия,
650060, Кемерово, ул. Ворошилова 22а, факс: 734856
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности,
650060, Кемерово, б-р Строителей 47, факс: 734103*

Изучение электрических характеристик молекул даёт возможность узнать о распределении зарядов в молекуле, а так же полнее узнать о других свойствах молекул, связанных с их строением.

Влияние оксиэтильных групп на электрические свойства простых моноалкиловых эфиров в литературе не описаны. Нами на примере простых моноэтиловых эфиров этиленгликолей, как наиболее широко используемых в промышленности, определены дипольные моменты при 298° в бензоле, диоксане и зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации их в циклогексане.

Определение дипольных моментов эфиров гликолей проводили по второму методу Дебая, модифицированного Гедестрандом. Определение диэлектрической проницаемости проводили на частоте 1,8 мГц. Определение плотности растворов проводили пикнометрически при трёх заполнениях пикнометров. Электронная поляризация принималась равной молекулярной рефракции, атомная поляризация не учитывалась. Точность определения дипольных моментов, без учёта атомной поляризации, составляет $\pm 0,1Д$.

Результаты расчёта дипольных моментов представлены в таблице 1.

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением числа оксиэтильных групп полярность концевых гидроксильных групп возрастает, это подтверждается также данными по измерению ρ_K эфиров гликолей. Наличие свободных гидроксильных групп позволяет говорить о возможности образования как внутримолекулярных, так и межмолекулярных водородных связей. Незначительный "диоксанный эффект" указывает на наличие у эфиров гликолей достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи, не нарушающейся при взаимодействии с диоксаном, или образование ассоциатов. На основании данных о зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации сделаны выводы, что с увеличением числа оксиэтильных групп вероятность внутримолекулярной водородной связи увеличивается. Представлены варианты возможных комплексов с внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связью.

Таблица 1

Наименование соединения	М.Д в бензоле	М.Д в диоксане	$M = M_{\text{диокс.}} - M_{\text{бенз.}}$
1. моноэтиловый эфир этиленгликоля	2.2	2.1	-0.1
2. моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	2.2	2.5	-0.2
3. моноэтиловый эфир триэтиленгликоля	2.8	2.7	-0.1
4. моноэтиловый эфир тетраэтиленгликоля	3.2	3.1	-0.1

**КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ В АЛКИЛОВЫХ ЭФИРАХ
ГЛИКОЛЕЙ И ИХ СМЕСЯХ С ГЛИКОЛЯМИ**

В.Л. Осадчий, А.М. Мирошников, Т.В. Мирошникова, Н.Н. Ушакова

*Кемеровская Государственная медицинская академия,
650060, Кемерово, ул. Ворошилова 22а, факс: 734856
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности,
650060, Кемерово, б-р Строителей 47, факс: 734103.*

Исследование термодинамики растворения и сольватации актуально для познания строения растворов. Особенно это актуально для неводных растворов, данных для которых имеется чрезвычайно мало.

Нами газохроматографическим методом измерены коэффициенты активности при бесконечном разбавлении: гексана, гептана, циклогексана, бензола, толуола, ацетона, этанола в простых монометильных и моноэтиловых эфирах гликолей с числом оксиэтильных групп от двух до четырёх и их смесях с диэтиленгликолем в интервале температур 303,15° - 343,15°. По температурным зависимостям коэффициентов активности определены избыточные энергии Гиббса растворения и сольватации, а так же энтальпийные и энтропийные эффекты.

Показано, что с увеличением числа оксиэтильных групп в эфирах гликолей коэффициенты активности увеличиваются, а в гликолях уменьшаются. По зависимостям значений коэффициентов активности от концентрации в системе диэтиленгликоль-алкиловый эфир гликоля видно, что эфиры гликолей малоизбирательны к природе веществ, в то время как гликоли классифицируют вещества по их природе значительно в большей степени. На основании полученных данных об энтальпиях и энтропиях растворения и сольватации можно говорить, что указанные процессы, в изученных неводных растворителях, контролируются в значительной степени энтальпийными эффектами в отличие от водных растворов.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Л.М. Покровский, А.В. Ткачев

*Новосибирский институт органической химии СО РАН
Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева-9, e-mail: pokrovsk@nioch.nsk.ru*

Эфирные масла, вырабатываемые в растениях и определяющие их запахи, представляют собой многокомпонентные смеси летучих органических соединений, обладающих биологической активностью. Наиболее ярким примером использования эфирных масел является ароматерапия, где проявляется широкий спектр их влияния на организмы и микроорганизмы. Некоторые эфирные масла хорошо изучены. Прежде всего это относится к тем эфирным маслам, которые издавна используются в парфюмерно-косметической промышленности, в медицине, в пищевой промышленности, как сырье для синтеза душистых веществ. В то же время имеется огромное количество растений, произрастающих в Сибири и на Дальнем Востоке, обладающих полезными свойствами, например, широко используемых в народной медицине, эфирные масла которых не изучены или информация о химическом составе которых весьма ограничена. Самым современным методом исследования эфирных масел является хромато-масс-спектрометрия, в которой высокая разделяющая способность капиллярной хроматографии сочетается с высокой идентификационной способностью масс-спектрометрии. Но даже такое сочетание приборов не всегда приводит к однозначной идентификации - масс-спектры некоторых изомеров практически не различимы. Поэтому был создан специализированный машинный каталог, содержащий не только полные масс-спектры природных соединений (свыше 400), но и времена их выхода из колонки.

За три года исследовано большое количество эфирных масел. С ростом специализированного каталога возрастает процент идентификации компонент в отдельных маслах. В некоторых случаях он составляет 85 - 99 %. Однако встречаются и такие эфирные масла, где процент идентификации достаточно низок. Если процентное содержание неизвестного соединения высоко, предпринимается попытка его выделения, с хромато-масс-спектрометрическим контролем, и установления строения этого соединения, что в конечном итоге приводит к пополнению специализированного каталога. Исследованы эфирные масла трав *Thymus serpyllum*, *Ajania fructulosa*, *Brachanthemum baranovii*, собранных на Алтае и Центральном Казахстане, культивированной в Сибирском ботаническом саду при Томском государственном университете и дико растущей полыни *Artemisia jacutica*, эфирные масла из побегов хвойных деревьев *Abies sibirica*, *Pinus sibirica*, *Picea obovata*, эфирные масла *Galatella biflora*, *Achillea*, *Heraclium* и многие другие.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМБИНИРОВАННОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ (II)

Ю.Г. Слизов, Т.Н. Матвеева, А.Г. Лосев

Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36

Проведено исследование физико-химических и хроматографических свойств неподвижной жидкой фазы на основе полиэтиленгликоля ПЭГ 20М и ацетилацетоната никеля, нанесенной на поверхность хроматона N. Изучено влияние модифицирующего хелата на газохроматографические, термодинамические характеристики сорбентов. В частности, проведена термодинамическая оценка способности полученной комбинированной фазы к различным видам межмолекулярных взаимодействий. Величины мольной свободной энергии растворения для тестовых соединений и метиленового звена при 80 °С приведены в таблице.

Неподвижная фаза	$\Delta G_{(353)}$, Дж/моль					
	-CH ₂ -	бензол	бутанол-1	бутанон-2	пиридин	1-нитропропан
Хроматон, 5% ПЭГ, 10% Ni(AA) ₂	2,27	6,33	9,86	5,37	12,89	10,21
Хроматон, 5% ПЭГ	1,92	7,07	10,96	5,97	11,58	12,44
Хроматон N	1,28	0,69	2,94	0,24	2,31	2,02

Из таблицы видно, что модифицированные хроматоны имеют большие термодинамические характеристики. По сравнению с исходным хроматоном в 3 - 25 раз увеличивается способность указанных модифицированных фаз к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Дисперсионная полярность, как и следовало ожидать, в то же время изменяется незначительно (1,5 - 1,8 раз).

Смешанная фаза, содержащая ацетилацетонат никеля, взаимодействует с сорбатами по кислотно-основному механизму $\Delta St(\text{пиридин}) = -12885$ Дж/моль, донорно-акцепторному $\Delta St(1\text{-нитропропан}) = -10210,6$ Дж/моль, а также проявляет способность к образованию водородных связей $\Delta St(\text{бутанол-1}) = -9855,2$ Дж/моль.

Фаза с ПЭГ 20М обладает электронодонорными свойствами $\Delta St(1\text{-нитропропан}) = -12440$ Дж/моль. Также выражены кислотные свойства и тенденция к образованию водородных связей $\Delta St(\text{пиридин}) = -11580,5$ Дж/моль; $\Delta St(\text{бутанол-1}) = -10960,2$ Дж/моль.

Полученные фазы могут быть рекомендованы для анализа смесей азотсодержащих соединений, спиртов и кетонов.

Работа поддержана РФФИ (гранты 98-03-03050, 98-03-03059), грант МО №49 (1998 г).

КОЭФФИЦИЕНТЫ АНИОННОГО ОБМЕНА $K(Cl,A)$ НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ПРИВИТЫМИ ОЛИГОЭТИЛЕНАМИНАМИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МОДЕЛИРОВАНИИ ВНУТРЕННИХ ГРАДИЕНТОВ pH**А.Б. Тессман, А.В. Иванов**

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова;
119899, Москва, ГСП-3, Ленинские горы;
E-mail: ecolab@analyt.chem.msu.ru, sandro@analyt.chem.msu.ru*

Разработанная нами ранее модель формирования внутренних градиентов pH учитывает гомогенные и гетерогенные равновесия в системе, содержащей анионообменник на основе кремнезема с привитыми олигоэтиленаминами RNH_2 , набор органических кислот H_nA_n и ионы Na^+ , Cl^- в составе элюента. В модель заложены экспериментальные параметры. Одним из параметров, влияющих на профиль модельного градиента pH, является коэффициент анионного обмена Cl^- на анион слабой кислоты $K(Cl,A)$, входящей в состав элюента. В литературе отсутствуют хотя бы оценочные величины $K(Cl,A)$ для слабоосновных анионообменников, известны только аналогичные коэффициенты для сильноосновных анионообменников. Для определения $K(Cl,A)$ кремнеземы с привитыми олигоэтиленаминами переводили в протонированную форму при пропускании 0,1 М HCl с высокой ионной силой (1 М NaCl) и обрабатывали сорбент в статических условиях растворами кислот (муравьиной, уксусной, щавелевой, малоновой, янтарной, фумаровой, малеиновой, винной) (pH < 2,5). Равновесные концентрации Cl^- и анионов кислот в жидкой фазе определяли методом ионной хроматографии на колонке Hupro-SiO₂ при кондуктометрическом детектировании; элюент - 0,8 мМ фталевая кислота [1].

Получили близкие значения $K(Cl,A)$ в диапазоне 0,1-0,3, что говорит о протекании ионного обмена для данных кислот с примерно равной силой. Сорбция кислот возможна по одной или по двум карбоксильным группам. Кремнезем с привитыми олигоэтиленаминами нивелирует различия между низшими гомологами моно- и дикарбоновых кислот, подобное эффекту нивелирования силы кислот в растворителях с преобладающими основными свойствами.

Экспериментально полученные значения $K(Cl,A)$ соответствуют величине параметра, использованного нами при моделировании внутренних градиентов pH.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА ПАРАМЕТРЫ
УДЕРЖИВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ВЭЖХ****С.Н. Штыков, Е.Г. Сумина, С.В. Дорофеева**

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Химический факультет
410026, Саратов, Астраханская, 83, E-mail ShtykovSN@info.sgu.ru*

Методом обращеннофазовой ВЭЖХ исследованно влияние природы и концентрации органического модификатора, рН и природы буферного раствора на характеристики удерживания и разделение бензойной (БК), п-нитробензойной (НБК), п-аминобензойной (АБК) и п-оксибензойной (ОБК) кислот. Изучение проводили на микроколоночном хроматографе «Милихром-4» в колонках 64мм*2мм, содержащих «Силасорб С₁₈» с размером зерен сорбента 5 мкм. В качестве водно-органических подвижных фаз (ПФ) использованы метанол, этанол, изопропанол и ацетонитрил, соотношение органической и водной составляющих в которых варьировалось от 10 до 50 % об. На основании проведенного исследования выбрана оптимальная ПФ, содержащая 10% изопропанола. Бензойные кислоты хроматографировали в ацетатно-аммиачном и цитратном буферных растворах в интервале рН 3,0-6,0, соответствующему наиболее полному разделению соединений. Установлено, что с ростом рН наблюдается уменьшение параметров удерживания кислот и усиление их переноса полярной ПФ. Наиболее эффективным элюентом является ацетатно-аммиачный буферный раствор с рН=5,0, содержащий 10% изопропанола.

В выбранных оптимальных условиях изучено влияние ионной силы хлорида натрия в интервале $J=0,3-2,1$ на время удерживания t_R , удерживаемый объем V_R , фактор емкости K и разделение веществ. Установлено, что повышение концентрации фонового электролита приводит к монотонному возрастанию параметров удерживания исследуемых соединений, наиболее ярко выраженному для бензойной кислоты. Изучено влияние природы катиона в ряду K^+ , Na^+ , NH_4^+ на удерживание кислот и показано, что действие этого фактора не является существенным, так как не приводит к изменению хроматографических характеристик сорбатов. Найдено сильное влияние природы аниона электролита в ряду Cl^- , Br^- , ClO_4^- на разделение и удерживание кислот. Установлено, что с возрастанием ионного радиуса аниона наблюдается увеличение факторов емкости сорбатов и их связывание с неподвижной фазой. Данные закономерности объяснены высаливающим действием электролитов.

РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЯ КАДМИЯ НА РТУТНОМ СТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛАМИНА И ТРИМЕТИЛАМИНА

Ш.А. Аккалиева, А. Козыбаев, Д.К. Мендалиева

*Казахский Государственный Национальный Университет им. Аль-Фараби
Алматы, ул. Карасай Батыра, 95А*

Из литературных данных известно, что азотсодержащие органические соединения, в частности производные аммиака, ингибируют процессы разряда ионов металлов, однако эти исследования проведены, в основном, на ртутном каплюющем электроде. В связи с этим представляло интерес исследование влияния азотсодержащих органических соединений, диметиламина (ДМА) и триметиламина (ТМА), на процессы разряда-ионизации кадмия (II) на ртутном стационарном микроэлектроде (РСЭ) методом циклической вольтамперометрии.

Исследования проведены на универсальном полярографе ПУ-1, в трехэлектродной ячейке, в классическом и переменноточковом режимах, на фоне 0,5М NaClO₄, и интервале температур от 298К до 328К. Концентрация поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) варьировалась в интервале от 1,0·10⁻⁵М до 2,2·10⁻⁴М ДМА, и от 2,0·10⁻⁵ М до 6,0·10⁻⁴М ТМА. Концентрация кадмия (II) в растворе 1,0·10⁻³М, концентрация металла в амальгаме определялась кулонометрически.

Установлено, что введение ДМА и ТМА в полярографируемый раствор приводит к уменьшению высоты, смещению потенциалов пиков как катодного, так и анодного процессов, увеличению ширины полупиков, свидетельствующих об ингибировании процесса разряда-ионизации кадмия (II) на РСЭ адсорбционными пленками ДМА и ТМА.

Проведенные исследования показывают, что скорости как катодного ($k^{КП}$), так и анодного ($k^{АП}$) процессов при добавлении ДМА и ТМА уменьшаются. Так, при $C_{ДМА} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М $k^{КП}$ уменьшается от 0,7·10⁻²см/с до 0,2·10⁻²см/с, $k^{АП}$ уменьшается от 4,1·10⁻²см/с до 1,9·10⁻²см/с; при $C_{ТМА} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ М, соответственно, $k^{КП}$ - от 0,7·10⁻²см/с до 0,2·10⁻²см/с и $k^{АП}$ - от 4,1·10⁻²см/с до 0,6·10⁻²см/с, при температуре 298К.

Температура является важным фактором, оказывающим влияние на скорость электрохимической реакции как в отсутствие, так и в присутствии ПАОВ. В отсутствие ПАОВ, с повышением температуры, $k^{КП}$ увеличивается от 0,7·10⁻²см/с до 1,4·10⁻²см/с, $k^{АП}$ увеличивается от 4,1·10⁻² см/с до 4,9·10⁻²см/с. Исследованиями установлено, что ингибирующее действие изученных веществ сохраняется в температурном интервале 298 – 328 К. При указанных концентрациях ПАОВ $k^{КП}$ уменьшается до 0,46·10⁻² см/с, $k^{АП}$ уменьшается до 3,5·10⁻²см/с для ДМА; для ТМА, соответственно, $k^{КП}$ уменьшается до 0,3·10⁻²см/с, $k^{АП}$ уменьшается до 1,6·10⁻²см/с, при температуре 328 К.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что введение ДМА и ТМА ингибирует процессы разряда-ионизации кадмия (II) на РСЭ. Увеличение длины цепи радикала в молекуле аминов приводит к усилению ингибирующего действия и температурной устойчивости адсорбционной пленки ПАОВ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

И.М. Бессарабова, В.А. Захаров

*Казахский государственный национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Карасай батыра 95^А, chemics@chem.iatp.kz*

Для снижения нижней границы определения благородных металлов их обычно предварительно концентрируют. В последнее время появились работы, в которых концентрирование проводят в объеме электрода, модифицированного подходящими сорбентами. Мы изучили поведение золота на угольно-пастовом электроде, модифицированном сорбентами различной природы: АПТМС (силикагель, обработанный аллилпропилтиомочевинной), ТВЭКС (твердый экстрагент на основе трибутилфосфата), ЭДЭ-10П, АМ-2Б, пиразольный сорбент и целлюлоза, обработанная тиомочевинной.

Установлено, что золото (III) накапливается с вышеупомянутыми сорбентами на электроде при разомкнутой цепи, а при снятии вольтамперных кривых дает соответствующие катодные и анодные пики. Величина этих пиков растет с увеличением концентрации золота (III) в растворе и времени предварительного накопления. Величина тока также зависит от содержания модификатора в пасте. Наибольшая чувствительность определения золота наблюдается с пиразольным сорбентом и целлюлозой, обработанной серусодержащими соединениями. В этом случае нижний предел обнаружения составляет $(1,0 \cdot 10^{-8})$ моль/л. Что касается селективности, то все изученные модификаторы дают практически одинаковую картину. Мешают определению серебро (I), ртуть (II), платина (IV), иридий (IV).

На основании исследования показана возможность определения золота при помощи угольного пастового модифицированного электрода. Определение проводят следующим образом: помещают угольный пастовый модифицированный электрод в солянокислый раствор, содержащий ионы золота (III), выдерживают в нем при перемешивании 5-30 мин. Затем электрод промывают, переносят в электрохимическую ячейку и регистрируют дифференциальную вольтамперную кривую в диапазоне потенциалов от 0 до +1,2В (отн. хл.с.э.) при скорости поляризации 20мВ/с на фоне 0,1н соляной кислоты. Концентрацию золота(III) рассчитывают по высоте анодного пика (при +0,80В), используя градуировочный график, построенный по стандартным растворам золота(III).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИКОВЫХ ТОКОВ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА И ОЛОВА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

Б.Я. Брянский

Омский государственный педагогический университет, Омск

Пиковые токи на вольтамперных анодных кривых (ВАК) металлических электродов с механически обновляемой непосредственно в растворе рабочей поверхностью представляют интерес в качестве аналитических сигналов на различные компоненты электролитов, например, в гальванотехнике [1,2]. Практическое значение могут иметь пиковые токи, дающие информацию о содержании в электролитах гидроксид-ионов.

Так, значения пиковых плотностей тока (j_p) на ВАК олова при $-0,8$ В (отн. н.в.э.) и цинка при $-(1,0 \div 1,1)$ В весьма чувствительны к содержанию OH^- -ионов, хотя они и существенно меньше предельных плотностей тока растворения металлов j_d , лимитируемых диффузией этих ионов к поверхности электродов, вследствие пассивации Sn и Zn их гидроксидами [1-3]. Зависимости j_p в 0,01-3 М растворах NaOH от концентрации гидроксид-ионов (C) имеют вид [3,4]:

$$j_p = q_{Me} C^r, \quad (1)$$

где q_{Me} - константа, индивидуальная для каждого электрода; r - параметр, равный единице для Sn и зависящий от концентрации OH^- -ионов для Zn ($1 < r < 2$).

Зависимости типа (1) могут быть полуколичественно интерпретированы моделью, описывающей стационарный диффузионный перенос ионов в приэлектродном слое и учитывающей: а) достижение у поверхности электродов произведения растворимости гидроксидов типа $\text{Me}(\text{OH})_2$ (граничное условие); б) образование лишь наиболее термодинамически устойчивых комплексов $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{2-n}$ ($[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$). Модель позволяет получить в аналитическом виде зависимости критических плотностей тока j_{Me}^* , отвечающих граничному условию, от концентрации гидроксид-ионов:

$$j_{\text{Sn}}^* = j_d A_{\text{Sn}} / (1 + A_{\text{Sn}}); \quad j_{\text{Zn}}^* \approx j_d / 2 [1 + (2A_{\text{Zn}}C)^{-1}], \quad (2-3)$$

где $j_d = 2FDC/n\delta$; δ - толщина диффузионного слоя; $A_{Me} = n\beta_{Me}S_{Me}(D_k/D)$; D_k , D - коэффициенты диффузии комплексов $[Me(OH)_n]^{2-n}$ и OH^- ионов; $S_{Me} = (C_{Me})_s(C_s)^2$ - произведение растворимости гидроксида $Me(OH)_2$ у поверхности электрода; $(C_{Me})_s$, C_s - поверхностные концентрации простых ионов металла и гидроксид-ионов; β_{Me} - концентрационные константы устойчивости комплексов $[Sn(OH)_3]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Системное применение подобных моделей может, с нашей точки зрения, способствовать более глубокому пониманию характера влияния на анодные пиковые токи, ограниченные преимущественно пассивацией металлов, компонентов сложных технологических электролитов и более осознанному применению этих токов в качестве аналитических сигналов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимия в решении проблем экологии: Сборник научных трудов. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1990.- С. 30 -55.
2. Брянский Б.Я., Шураева Л.И., Бек Р.Ю. // Сиб. хим. журнал.-1993, вып. 1. - С.75-81.
3. Брянский Б.Я. // Ежегодник ОмГПУ "Естественные науки и экология", 1996.-С.55-58.
4. Брянский Б.Я., Миронова Е.В., Харченко Е.А. // Ежегодник ОмГПУ "Естественные науки и экология", 1998.- С.55-64.

АНАЛИЗ УГЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

Э.А. Захарова, О.Г. Филичкина*Томский политехнический университет**634034, Томск-34, пр.Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ микропримесей**Тел./факс (382-2) 41-58-60**E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

Активные угли, импрегнированные серебром, находят широкое применение для очистки воды в бытовых фильтрах, как катализаторы и т.д. Трудность анализа связана с различными формами серебра, присутствующими в углях, что затрудняет перевод серебра в раствор. Разработана методика определения серебра в катализаторах на основе активного угля (АГ-3) с содержанием 0,02 – 0,1 % серебра. Для измерения количества серебра в подготовленной пробе использовали два метода. Метод потенциометрического титрования иодидом калия с индикаторным серебряным электродом ($C_{\min}=10^{-5}$ моль/дм³, $S_r=2-5\%$) и метод инверсионной вольтамперометрии с графитовым электродом ($C_{\min}=5\cdot 10^{-8}$ моль/дм³, $S_r=25\%$). Для перевода серебра в раствор пробу угля подвергали мокрому озолению, сплавлению с нитратами и сожжению. Выход серебра не превышал 50%. Замечено влияние материала тигля при сожжении углей после мокрого озоления на выход серебра: в корунде – 20%, в кварце – 42 %, в платине – 77 %. Учитывая, что серебро может быть связано с минеральной частью угля (окись кремния, железо, сера и т.д.) при пробоподготовке далее добавляли плавиковую кислоту и разложение проводили в платиновых тиглях. Таким образом, анализ угля состоит из следующих стадий: навеска измельченного угля (фракция 0,1-0,2 мм), массой от 0,05 до 0,1 г помещается в платиновый тигель и обрабатывается азотной кислотой и перекисью водорода при небольшом нагревании. Затем сухой остаток прокаливают в муфельной печи (температура 510⁰С) до исчезновения черных частиц. Добавляют плавиковую кислоту и выпаривают при температуре 150⁰С с последующим прокаливанием. Остаток растворяют в азотной кислоте, упаривают до удаления окислов азота. Растворяют в воде, доводят рН до 3-5, добавляют Трилон Б и определяют серебро во всей пробе методом потенциометрического титрования. Найденные значения количества серебра из предложенной методики укладываются в диапазоне 90 – 75 % (от указанного на образцах) для всех проб, в том числе искусственных смесей с введенным серебром. Другие методы показали очень большой разброс значений.

О СПОСОБЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.И. Иванов, И.К. Килина

*Кемеровский государственный университет
650043, Кемерово, ул. Красная, 43, E-mail: sensor@kemsu.ru*

Несмотря на все достижения вольтамперометрии, особенно в области создания программируемых анализаторов, нужно отметить, что в целом распространение ВА методов анализа тормозится из-за отсутствия высокочувствительных и надежных электродов.

Предлагаем обратить внимание на электроды из углеродных материалов, особенно стеклоуглеродные. С каждым годом увеличивается число работ, в которых используются такие электроды. На рис. 1 показана динамика роста числа публикаций по данным ВИНТИ за период с 1994 по 1999 гг. включительно, в которых использовали стеклоуглеродные электроды или сенсоры с подложкой из стеклоуглерода. Их все активнее применяют для определения большого числа электрохимически активных органических и неорганических веществ.

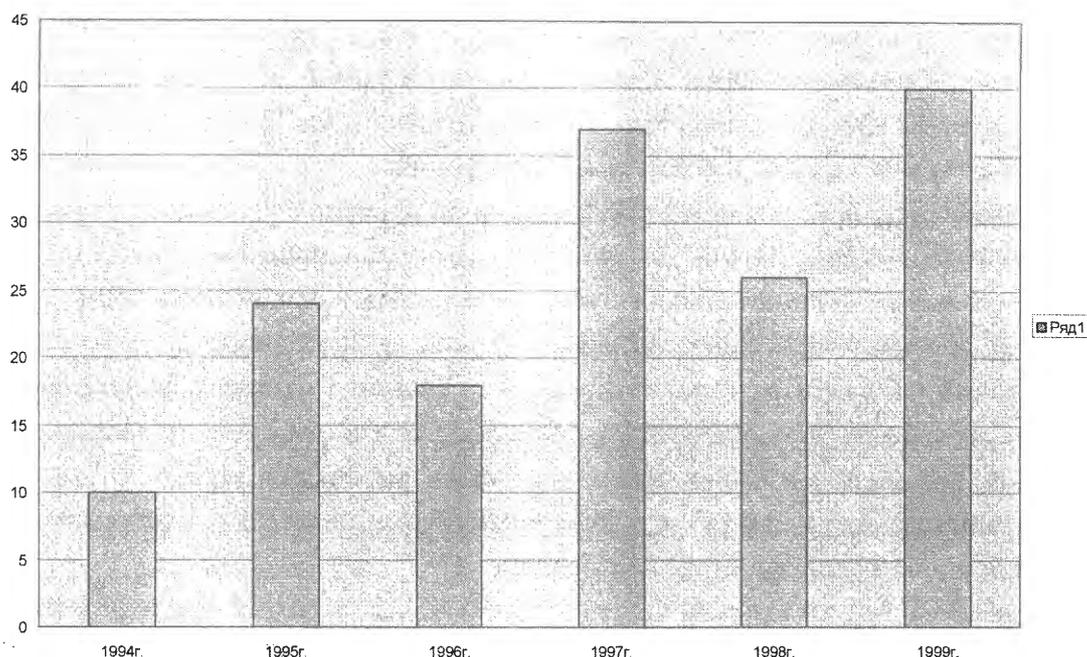


Рис.1. Распределение публикаций по применению СЭ по годам.

Одним из авторов настоящего доклада предложен и запатентован способ электрохимической обработки электродов из углеродных материалов, отличающийся тем, что в качестве обработки используют электрохимическое полирование, которое проводят в щелочном электролите с добавками простейших кетонов. Изобретение относится к электроаналитической химии и является сервисным средством, которое может найти

СД-28

применение при подготовке электродов из углеродных материалов для вольтамперометрических методов анализа. Результатом применения предложенного способа является внедрение в широкую практику штырьковых (игольчатых) электродов с подложкой из углеродных материалов и работающей боковой поверхностью. При этом многократно увеличивается срок службы таких электродов. Как следствие, улучшаются метрологические характеристики вольтамперометрического анализа вещества: нижняя (верхняя) граница определяемых содержаний (Lower (upper) limit of concentration range); предел обнаружения (Limit of detection) и воспроизводимость анализа (E.Precision).

В процессе электрохимического полирования с электрода удаляются продукты электрохимических реакций, поверхностно-активные вещества, сглаживаются каверны и микротрещины. Поверхность стеклоуглеродного электрода становится похожей на облитую прозрачной глазурью, через которую видны все дефекты структуры, но они уже не столь явно мешают определению. Нам пока неясен механизм, по которому происходит электрохимическое полирование углеродных материалов. Возможно, что в процессе анодного окисления поверхностного слоя атомов углерода полируемой подложки электрода они каким-то образом принимают участие в энолизации органической компоненты – процессе перехода от кето-формы к енольной. Экспериментально доказано, что полировальный электролит нельзя использовать многократно – со временем он теряет свои свойства. Однако, если в такой раствор добавить свежую порцию органической компоненты его вновь можно применить в работе. При этом лучшие результаты получаются при использовании свежеприготовленного электролита, когда в нем наблюдается максимальная концентрация кето-формы.

С помощью штырьковых стеклоуглеродных электродов с рабочей поверхностью от 40 мм² до 80 мм², подвергнутой электрохимическому полированию, удалось на порядок поднять реальную чувствительность томской методики определения фенола в воде. Например, при анализе 24 проб поверхностных вод на содержание фенола в диапазоне концентраций 0,0006-0,02 мг/дм³ отклонение от среднего из трех параллельных измерений не превышало 30%. Чувствительность электродов оказалась настолько высокой, что отпала надобность в предварительном концентрировании фенола. С увеличением концентрации фенола в 300 раз, отклонение уменьшается до 10%. Время анализа вместе с пробоподготовкой занимает полтора часа.

Также стало возможным определение до 0,0001 мг/дм³ ртути в воде, что не удается на других электродах. Реально в пробах шахтовых вод находили 0,00025 мг/дм³ ртути.

Аналогичным образом, только за счет применения электродов с рабочей поверхностью, отполированной электрохимическим способом, можно улучшить метрологические характеристики известных ВА методик определения других веществ.

Для повышения селективности электродов с электрохимически отполированной рабочей поверхностью, можно использовать различные модификаторы, такие как полигистидин, полиэфирсульфонат, нафийон, палладий, платина, никель, золото, ртуть и т.п.

СРАВНЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЦИОНАРНОГО И РАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

С.М. Калугина, В.А. Захаров, М.А. Илющенко

*Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Карасай батыра, 95, E-mail: chemics@chem.iatp.kz*

Ранее были изучены теория и свойства коррозионного серебряного электрода, который относится к классу неравновесных потенциометрических датчиков, проявляющих псевдонернстовскую функцию к ряду окислителей.

В результате встал вопрос об оценке метрологических характеристик серебряного коррозионного электрода в растворах окислителей, на примере трехвалентного железа – Ag/Fe^{3+} , в сравнении с известными равновесными электродами. В качестве равновесных были рассмотрены металлический – Ag/Ag^+ и неметаллический медь ионоселективный (Cu-ИСЭ, фирма «Радар» по технологии ЛГУ) электроды.

При обсчете по методу наименьших квадратов функциональной зависимости этих электродов, которая описывается уравнением линейной регрессии $y = A + Bx$, где $A - E^0$, стандартный потенциал; $B -$ угловой коэффициент, характеризующий крутизну электродной функции, были получены данные дисперсий точек относительно оптимальной прямой – S_i^2 , дисперсии параметра $A - S_A^2$ и дисперсии углового коэффициента $B - S_B^2$ и расчетные значения E^0 и углового коэффициента (таблица). Набор данных для статистической обработки проводился путем измерения потенциалов стандартных растворов различной концентрации для каждого типа электродов (для 20 градуировочных кривых). Измерения проводили с одним электродом, стандартные растворы готовили в одних и тех же условиях.

Таблица

Расчетные значения стандартных потенциалов, угловых коэффициентов и дисперсий по методу наименьших квадратов

Электроды	E^0 , мВ(н.в.э.)		Углов.коэфф. мВ/ $P_{\text{ок}}$		Дисперсии		
	теорет.	расчет.	теорет.	расчет.	S_i^2 ,	S_A^2	S_B^2
Ag/Fe^{3+}	773	746,3	59,8	56,0	1,955	2,398	0,875
Ag/Ag^+	799	776,5	59,8	57,2	1,055	1,292	0,472
Cu-ИСЭ	498	518,7	29,9	28,4	0,666	0,818	0,298

Данные расчетов показывают, что лучшей воспроизводимостью обладают равновесные электроды. Тем не менее стационарный коррозионный серебряный электрод также обладает достаточно хорошими характеристиками для использования его в прямой потенциометрии.

**ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЕВРОПИЯ НА
ТВЁРДОПАСТОВОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ****Ж.Т. Кенжеханова, Р.Н. Матакова, Г.Л. Бадавамова***КазГУ им. аль-Фараби, химический факультет,
Алматы, ул. Карасай – батыра, 95 А*

В последнее время всё большей популярностью пользуются электрохимические методы, образующие многочисленную группу современных методов анализа, широко применяемых в научных исследованиях и при контроле состава промышленных и природных объектов.

Многовариантность определения, высокая чувствительность и селективность, универсальность в возможности определения широкого круга неорганических и органических веществ, определение их форм нахождения в анализируемом объекте, сравнительная дешевизна и относительная простота аппаратуры, а также возможность и лёгкость их компьютеризации и автоматизации выгодно отличают электрохимические методы от известных физических.

Электрохимические исследования процессов разряда-ионизации редкоземельных элементов (РЗЭ), проведенные в основном на жидких ртутных электродах, ввиду токсичности электрода не могут быть внедрены в массовый анализ сырья и отходов редкоземельного производства. В связи с этим, внедрение в электроанализ РЗЭ новых нетоксичных электродов остаётся на сегодняшний день актуальной задачей теории и практики аналитических определений низких содержаний металлов с использованием процессов инверсии и адсорбции на твёрдых электродах.

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено поведение европия на обновляемом «твердопастовом» графитовом электроде, изготовленном сотрудниками Института химии твёрдого тела и механохимии, г.Новосибирск, и разработана методика экспрессного, высокочувствительного инверсионно-вольтамперометрического определения европия в присутствии других РЗЭ (церий, иттербий) на фоне хлоридно-ацетатного буфера (рН 5,2) в интервале содержаний $10^{-3} - 10^{-6}$ М с хорошей воспроизводимостью метрологических параметров.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С ДВУМЯ РАЗНОПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

И.В. Кожевников, И.В. Васильева

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
428015, Чебоксары, Московский пр. 15
Факс: (8352) 428090, E-mail: kiv@chuvsu.ru*

Одним из достаточно известных методов анализа является метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами. В этом методе конечная точка титрования определяется графически - построением кривых титрования [1]. Точность полученных данных по графику зависит от способа его построения, т.е. в результатах всегда будет присутствовать графическая ошибка. Наиболее она велика в случае, когда кривая после точки эквивалентности возрастает сложным образом, например, при титровании обратимой системы необратимой. Поэтому для повышения точности результатов необходимо устранить эту ошибку. Это можно осуществить несколькими способами. Во-первых, так как форма кривой титрования зависит от прикладываемого напряжения, а также от размеров электродов, то для более точного фиксирования точки эквивалентности полезно варьировать эти параметры, проводя один и тот же опыт при разном напряжении и с электродами разных размеров. Во-вторых, устранить графическую ошибку возможно на основе математических методов. Для этого необходимо найти математическую зависимость силы тока от разных параметров и рассчитать положение точки эквивалентности.

Для практических целей важно уравнение, приводимое в книге Делахея, которое в случае одинаковых электродов запишется следующим образом

$$i = \frac{n \cdot F}{2 \cdot R \cdot T} \cdot P_a \cdot (1 - \lambda) \cdot \lambda \cdot C \cdot U = \frac{n \cdot F}{2 \cdot R \cdot T} \cdot P_k \cdot (1 - \lambda) \cdot \lambda \cdot C \cdot U.$$

Нами модифицировано уравнение Делахея для случая электродов с разной площадью поверхности

$$i = k \cdot \frac{n \cdot F}{2 \cdot R \cdot T} \cdot U \cdot C \cdot \frac{S_a \cdot S_k \cdot (1 - \lambda) \cdot \lambda}{S_a - \lambda \cdot (S_a - S_k)},$$

где λ - степень оттитрованности; C - начальная концентрация титруемого вещества; U - напряжение, налагаемое на электроды; S_a , S_k - площади поверхности анода и катода ($S_a = P_a/k$, $S_k = P_k/k$). Определив для конкретной системы веществ при

СД-31

определенном напряжении коэффициенты P , зависящие только от природы титруемого вещества и площади электродов, в дальнейшем расчет кривой титрования и определение точки эквивалентности производится по двум-трем начальным точкам титрования - зависимости силы возникающего тока от объема приливаемого титранта. Решая систему получающихся нелинейных уравнений, мы находим концентрацию анализируемого вещества [2].

Для системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - KMnO_4 нами определены коэффициенты P_a и P_k , которые постоянны в любой момент титрования и не зависят от налагаемого напряжения в интервале 0.05 - 0.2 В, а также проведен расчет кривой титрования и определение точки эквивалентности по трем начальным точкам кривой титрования - зависимости силы возникающего тока от объема приливаемого титранта. Относительная ошибка определения составила 0.2-0.6 % при концентрации ферроцианида 0.015 н.

Нами установлено, что напряжение титрования не влияет на положение конечной точки титрования, но с увеличением его увеличивается сила тока и конечный участок кривой становится более прямолинейным. Также показано, что выгодно использовать в титровании электроды разных размеров. А именно, наиболее выгодно использование большего анода для анодного процесса, которым определяется конец титрования (в случае системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - KMnO_4), в паре с малым катодом для получения резкого изменения силы тока в конце титрования, и следовательно, более точного определения конечной точки титрования.

Таким образом, использование в методе амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами двух разных по площади электродов в ряде случаев позволяет получить более точные результаты.

Литература

1. Сонгина В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1967. 388 с.
2. Кожевников И.В., Гаврилова И.С. // 5-ая Всероссийская конференция "Электрохимические методы анализа" (ЭМА-99). Москва, 1999, с.110.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА
В СЛОЖНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СРЕДАХ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ ИОНОВ ЦИНКА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ
ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ЦИНКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ**

Э.Г. Конакбаева, А.Н. Нефедов, А.М. Тастанова

Казахский национальный государственный университет им. аль-Фараби, Алматы

Цинковый электрод широко используется в качестве анодного материала в щелочных химических источниках тока. Одним из факторов, определяющих эффективность работы этих ХИТ, является присутствие в щелочном электролите различных форм гидроксокомплексов цинка. В настоящее время экспериментально установлено, что при работе ХИТ с цинковым электродом в электролите со временем происходит структурная перестройка гидроксокомплексов цинка. Спектрофотометрический метод анализа цинкатных растворов, полученных при различных потенциалах растворения цинкового электрода в щелочном электролите, показал, что во всех растворах прослеживается зависимость величины светопоглощения от концентрации содержащихся в них цинкатов и времени. Спектры поглощения цинкатных растворов, полученных в разных условиях, имеют неодинаковый вид, что свидетельствует о различном строении.

Определение гидроксоформ ионов цинка в щелочных растворах вызывает экспериментальные трудности. В связи с этим предпринята попытка интерпретации спектров светопоглощения путем расчета равновесного состава цинкатного раствора, исходя из предполагаемого состава гидроксокомплексов цинка. Константы образования гидроксокомплексов цинка были взяты из литературы. Наряду с этим были рассчитаны равновесные составы с учетом констант образования комплексов цинка с дипиридиллом и этилендиаминтетрауксусной кислотой. Применение органических комплексообразователей позволяет выделить оптически активные частицы цинка в щелочных растворах. Проведенные расчеты позволили предположить, что наиболее оптически активной частицей является $Zn(OH)_4^{2-}$, а интервал ее существования - сильно щелочная среда.

Рассчитано число гидроксокомплексов цинка, ответственных за поглощение. Результаты показывают наличие различных поглощающих частиц и позволяют предложить оптимальный состав электролита для наиболее надежного определения оптически активных ионов цинка. Возможность определения состава и структуры цинкатных растворов позволит выбрать оптимальный состав электролита для стабилизации цинкового электрода.

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ****А.М. Куванчева, Э.Р. Ишкенов, А.П. Курбатов***Казахский Государственный Национальный Университет им. аль-Фараби,
Алматы, ул. Карасай батыра, 95а*

Электрохимические методы анализа относятся к числу наиболее перспективных для решения различных задач аналитического контроля. В связи с этим, в работе изучено коррозионно-электрохимическое поведение магния и его сплава в электролитах на основе апротонных растворителей.

Были проведены исследования анода из магния и сплава Mg-Hg в растворе перхлората лития в апротонных биполярных растворителях, измерены стационарные потенциалы (E_c) и получены анодные поляризационные кривые на магнии и его сплаве с Hg в 1 М растворах перхлората лития в ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФА). В случае магния величины E_c близки к -1,08 (АН) и -1,7 В, соответственно, относительно водородного насыщенного каломельного электрода (ДМФА) и происходит сближение E_c Mg и системы Mg-Hg (-1,92 и -1,95В соответственно), при этом вплоть до плотности тока равной 20 мА/см² поляризация остается небольшой, но в АН она увеличивается. В отличие от магния зависимость скорости выделения водорода от плотности тока на сплавах Mg-Hg носит нелинейный характер; на начальном участке она растет с плотностью тока, а затем становится постоянной.

Электрохимическое поведение магниевое электрода в растворе перхлората лития в апротонных растворителях свидетельствует об образовании на поверхности металла пассивирующей пленки. Образование пассивирующей пленки, по-видимому, объясняется наличием продуктов коррозии, которые отлагаются на поверхности металла. На основании экспериментальных данных сделан вывод, что в тщательно очищенном ДМФА при наличии небольшого количества CCl₄ поведение магния почти не отличается от электрохимических параметров сплава Mg-Hg, что обусловлено разрушающим действием CCl₄ на пассивирующую пленку. В неочищенном ДМФА значения E_c оказываются на 0.5 В менее отрицательными.

Предполагается, что анодное растворение магниртутных сплавов происходит через растворение магния в образовавшейся на поверхности металла пленке ртути с последующим переходом магния в раствор $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$, что удовлетворительно объясняет наблюдавшиеся закономерности.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРЕ

Л.К. Кудреева, Э.Р. Ишкенов, А.П. Курбатов

*Казахский Государственный Национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, ул. Карасай батыра, 95а*

Знание закономерностей электрохимического растворения металлов необходимо в гидрометаллургии при переработке отходов цветных металлов в практике получения электрохимических покрытий, а также в технике защиты металлов от коррозии.

Успешное развитие задач этих отраслей требует всестороннего изучения процессов анодного растворения металлов и их сплавов в водных и органических растворах. Поэтому выяснение кинетики и механизма электрохимического растворения металлов является важным и актуальным вопросом электрохимии металлов. Изучение электроокисления вольфрама представляет большой научно-практический интерес, вызванный разработкой электрохимических способов переработки металлов, обладающих несомненным преимуществом перед другими методами.

Целью данного исследования является экспериментальное изучение анодного поведения вольфрама в неводных растворах.

Исследования проводили на установке вольтамперометрической СВА - 1Б-М в потенциодинамическом режиме. Электрохимическое растворение вольфрама проводили в диметилсульфоксидном растворе с концентрацией 0,1 н. Потенциалы соскабливания вольфрама в диметилсульфоксидном растворе равны - 0,6 и - 0,48 В (относительно н.в.э.), соответственно. Если в первом случае потенциал несколько отличается от такового в водном растворе, то во втором он практически такой же.

Таким образом, показано, что в водных и кислородсодержащих неводных растворах поведение вольфрама имеет близкие тенденции.

**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛА
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ****А.П. Курбатов, А.К. Галеева, А.Н. Шолакова, О.Ю. Моисеевич***Казахский государственный национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Карасай батыра, 95^а*

Исследование процессов, протекающих в системе металл-электролит, приобретает в настоящее время все большую актуальность ввиду того, что на практике классический предмет исследования электрохимии – граница металл (электрод)-раствор – чаще всего включает в себя поликристаллические пленочные продукты коррозии, в основном определяющие природу протекающих при прохождении тока процессов.

Прохождение тока через поликристаллическую пленку характеризуется переносом через объем кристаллов и переносом по межкристаллитным граням. При росте коррозионной пленки часть межкристаллитных каналов может закрываться за счет срастания отдельных кристаллов или перекрывания их образующимися на поверхности пленки кристаллами при коррозии. В отношении поляризации такая пленка может быть смоделирована параллельно включенными сопротивлениями кристаллов и сопротивлением межкристаллитных каналов.

Положенная в основу модели поляризации идея состоит в том, что в канале, ввиду его значительно большей проводимости, протекает ток существенно большей плотности. В то же время на спайке внутри канала выделяется большая мощность вследствие относительно большого падения напряжения на малом участке. При этом наблюдается разогрев участков пленки, приводящий к уменьшению сопротивления спайки под действием тока. Модель разработана для случая гальваностатического режима, при этом сделаны следующие допущения: ток в цепи подчиняется закону Ома; разогрев обусловлен джоулевым теплом при прохождении тока; зависимость сопротивления от температуры учитывается только в месте интенсивного тепловыделения - на спайке.

В работе моделировался провал напряжения в источнике тока литий-тионилхлорид. Пористость пленки, доля свободных каналов и их проводимость, температура пленки и размеры спайки варьировались.

Увеличение длины спайки, уменьшение температуры приводит к увеличению глубины начального провала. Увеличение проводимости каналов увеличивает степень активации за счет увеличения разогрева спайки вследствие перераспределения электрического тока между кристаллом и каналом. Влияние пористости пленки во многом аналогично влиянию толщины спайки.

Уменьшение пористости и увеличение размера спайки, совпадающие по смыслу с развитием пленки при коррозии, приводит к результату расчета, качественно совпадающему с экспериментально обнаруживаемой тенденцией.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МЕТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ (Ga)

С.А. Левицкая, Ш.М. Чингужанова

*Казахский Государственный Национальный университет им. аль-Фараби,
Химический факультет, ул. Карасай батыра, 95а, Алматы, Казахстан*

Электрохимическое поведение различных металлов на ртутном электроде довольно широко представлено в литературе. Такие исследования на галлиевом электроде в литературе малочисленны, хотя галлий может быть использован как в жидком, так и в твердом состоянии в качестве индикаторного электрода ($T_{пл} = 302,78\text{K}$).

Нами было исследовано влияние материала жидкого электрода (в сравнении с ртутным) на электрохимическое поведение меди, сурьмы, висмута, свинца, таллия, олова, кадмия, индия, галлия, цинка, никеля, кобальта, марганца, алюминия в одинаковых по составу растворах. В качестве фоновых электролитов были использованы перхлоратные, хлоридные и пирофосфатные растворы.

Ниже представлены потенциалы катодных и анодных пиков металлов, полученных из переменноточковых полярограмм на стационарном галлиевом микроэлектроде в сравнении с ртутным в изученных фоновых электролитах. ($S_{\text{Hg,Ga}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$)

0,1M NaClO ₄ pH=2,46	КП		АП	
	РСЭ	$E_{\text{Co}} < E_{\text{Ni}} < E_{\text{Zn}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{In}}$ -1,10 -1,09 -0,98 -0,61 -0,51	РСЭ	$E_{\text{Zn}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{In}} < E_{\text{Co}}$ -0,98 -0,62 -0,51 -0,13
	ГСЭ	$E_{\text{Co}} < E_{\text{Zn}}$ -1,14 -1,10	ГСЭ	$E_{\text{Zn}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{In}} < E_{\text{Co}} < E_{\text{Ni}}$ -1,02 -0,71 -0,61 -0,23 -0,20
	ΔE	-0,04 -0,08	ΔE	-0,04 -0,09 -0,10 -0,10
0,5M NaClO ₄ pH=3,9	КП		АП	
	РСЭ	$E_{\text{Ga}} < E_{\text{Zn}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Bi}}$ -1,20 -1,03 -0,67 -0,48 -0,43 +0,06	РСЭ	$E_{\text{Zn}} < E_{\text{Ga}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Bi}}$ -0,98 -0,86 -0,66 -0,45 -0,39 +0,087
	ГСЭ	$E_{\text{Mn}} < E_{\text{Ga}} < E_{\text{Zn}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Co}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Bi}}$ -1,47 -1,20 -1,03 -0,79 -0,78 -0,52 -0,04	ГСЭ	$E_{\text{Ga}} < E_{\text{Zn}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{In}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Bi}}$ -1,20 -0,99 -0,70 -0,64 -0,52 +0,062
	ΔE	0,00 0,00 -0,12 -0,30 -0,09 -0,02	ΔE	-0,01 -0,27 0,02 -0,13 -0,025
0,25M HCl	КП		АП	
	РСЭ	$E_{\text{Cd}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Sn}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Sb}} < E_{\text{Cu}} < E_{\text{Bi}}$ -0,62 -0,47 -0,44 -0,42 -0,15 -0,13 +0,20	РСЭ	$E_{\text{Cd}} < E_{\text{Sn}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Sb}} < E_{\text{Cu}} < E_{\text{Bi}}$ -0,57 -0,49 -0,45 -0,38 -0,06 0,00 +0,03
	ГСЭ	$E_{\text{Pb}} < E_{\text{Sb}} < E_{\text{Cu}} < E_{\text{Bi}}$ -0,52 -0,25 -0,20 -0,08	ГСЭ	$E_{\text{Cd}} < E_{\text{Sn}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Bi}} < E_{\text{Sb}} < E_{\text{Cu}}$ -0,67 -0,53 -0,52 -0,50 -0,01 +0,03 +0,07
	ΔE	-0,10 -0,10 -0,07 -0,17	ΔE	-0,10 -0,04 -0,14 -0,05 +0,04 -0,03 +0,04
0,1M Na ₄ P ₂ O ₇ pH=9,0	КП		АП	
	РСЭ	$E_{\text{Zn}} < E_{\text{Sb}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Bi}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Cu}}$ -1,03 -1,93 -0,76 -0,60 -0,53 -0,51 -0,21	РСЭ	$E_{\text{Zn}} < E_{\text{Bi}} < E_{\text{Cd}} < E_{\text{Sn}} < E_{\text{Sb}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Cu}}$ -1,85 -0,62 -0,55 -0,53 -0,52 -0,48 -0,42
	ГСЭ	$E_{\text{Ga}} < E_{\text{Zn}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Sb}} < E_{\text{Pb}}$ -1,32 -1,25 -0,98 -0,93 -0,79	ГСЭ	$E_{\text{Zn}} < E_{\text{Tl}} < E_{\text{Sn}} < E_{\text{Pb}} < E_{\text{Bi}} < E_{\text{Cu}} < E_{\text{Sb}}$ -1,23 -0,85 -0,77 -0,65 -0,25 -0,09 -0,05
	ΔE	-0,22 -0,47 0,00 -0,19	ΔE	-0,38 -0,37 +0,24 -0,23 +0,37 -0,05

По этим данным видно, что восстановление и окисление металлов на галлиевом электроде происходит при более отрицательных потенциалах, чем на ртутном, и величина смещения потенциала для разных металлов не одинакова. Различие в поведении некоторых металлов на ртути и галлии в изученных электролитах, вероятно, можно использовать для количественного определения этих металлов при совместном присутствии в разных сочетаниях.

**ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФИТОВЫЕ
ЭЛЕКТРОДЫ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ****Н.А. Малахова, Н.Ю. Стожко, Н.Ф. Захарчук*, Х.З. Брайнина**

УГЭУ, Екатеринбург, 8 Марта 62, E-mail: baz@usue.ru

*ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева 3, E-mail: nzak@che.nsk.su

Достаточно широкое применение метода инверсионной вольтамперометрии в современной аналитической практике связано не только с его особенностями (низкие пределы обнаружения, высокая селективность, легкость автоматизации и компьютеризации при относительной простоте и дешевизне аппаратуры), но и с заменой токсичных ртутных электродов на твердые металлические (золото, вольфрам, платина и др.) и углеродные (стеклоуглерод, углеситалл, пирографит, импрегнированный графит). Однако, использование твердых электродов осложнено необходимостью тщательной (ручной!) механической подготовки и регенерации их поверхности в процессе эксплуатации для обеспечения необходимых метрологических характеристик анализа. Применение толстопленочных графитовых электродов (ТГЭ), выпускаемых в настоящее время ООО "ИВА" (Екатеринбург), позволяет полностью исключить процедуру механической обработки поверхности электродов и использовать электрохимическую поляризацию для регенерации поверхности электрода. Для определения амальгамообразующих металлов (Cu, Pb, Cd, Zn, Sn и др.) предлагается использовать ТГЭ, предварительно модифицированные микроколичествами малорастворимых (органических и неорганических) соединений ртути (МТГЭ), что позволяет исключить не только использование металлической ртути, но и растворов ртути (II), которые обычно вводят в анализируемый раствор при работе с твердыми электродами в режиме *in situ*. Наиболее стабильные и воспроизводимые результаты получены при использовании в качестве модификаторов диэтилдитиокарбамината ртути и пирролидиндитиокарбамината ртути (тип 1) и каломели (тип 2). При определении меди предпочтительнее использовать электрод 2 типа, поскольку медь связывается на поверхности электродов 1 типа в прочные комплексные соединения, что существенно затрудняет процесс электрохимической регенерации и ухудшает воспроизводимость измерений. При работе с МТГЭ анализируемый раствор загрязняется ионами ртути существенно меньше, чем при использовании ртутно-графитового электрода ($n \times 10^{-7}$ М и $n \times 10^{-5}$ М, соответственно). Пределы обнаружения ионов металлов при использовании МТГЭ 1 и 2 типов составляют 0.1 - 2 мкг/л в зависимости от определяемого элемента. ТГЭ, предварительно модифицированные малорастворимым пирролидиндитиокарбаминатом золота (III) (МТГЭ, тип 3), предложены для определения ионов ртути (II) в природных и сточных водах в интервале 0.005 - 100 мкг/л.

Срок хранения МТГЭ один год с момента изготовления. МТГЭ можно использовать в течение 8 - 10 часов непрерывной работы.

МТГЭ, по нашему мнению, вполне достойны стать альтернативой общепринятым в практике инверсионной вольтамперометрии электродам: ртутным, ртутно-пленочным, золотым и золото-пленочным.

**ЛИНЕЙНЫЙ РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ
ДАННЫХ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ ОБРАТИМОЙ
РЕДОКСИПАРЫ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНЫХ ДОБАВОК**

Б. М. Марьянов, И. В. Екельчик

*Томский государственный университет
634050, Томск, пр. Ленина, 36; E-mail: mgm@xf.tsu.ru*

Предложен хеометрический подход к определению компонентов обратимой редоксипары, не требующий их предварительного разделения. Подход основан на преобразовании нернстовской зависимости электродного потенциала системы $Ox + z\bar{e} \leftrightarrow Red$ от количества n , ммоль, добавленного компонента в линию прямой регрессии $y = \hat{k}n$. Котангенс угла наклона последней с точностью оценки взвешенного метода наименьших квадратов численно равен исходному содержанию n_0 определяемого компонента редоксипары в растворе ($1/\hat{k} = n_0$). Регрессионную переменную y рассчитывают по формуле $y = \exp[\pm z(E - E_0)/\psi] - 1$, выбирая знак «минус» при определении Red-формы. В этой формуле E_0 – начальное значение электродного потенциала системы, отвечающее исходному содержанию n_0 аналита в растворе; E – текущее значение потенциала, отвечающее стандартной добавке n , а $\psi = RT/F$ – коэффициент в уравнении Нернста, зависящий от температуры. Статистические веса измерений переменной y вычисляют по нормирующей формуле $w_i = \exp(\pm 2zE_i/\psi) / \sum \exp(\pm 2zE_i/\psi)$ для k стандартных добавок ($i = 1, 2, \dots, k$) определяемой формы редоксипары. Причем знак «минус» выбирают в данной формуле, наоборот, при определении Ox-формы. При определении Red-формы необходимо учесть возможное присутствие в ее стандартном растворе Ox-формы. Для устранения ее влияния на редоксипотенциал системы раствор необходимо забуферировать Ox-формой так, чтобы выполнялось условие $n_0(Ox) \gg n_0(Red)$.

Предлагаемый подход к интерпретации потенциометрической кривой метода многократных добавок апробирован на модельной редокс-системе Fe (III) – Fe (II) с использованием данных, симулированных в процессе машинного эксперимента по принципу Монте-Карло для нормально распределенных погрешностей измерения потенциала σ_E . Установлено, что точность определений зависит от воспроизводимости измерений потенциала, но не зависит от концентрации анализируемого раствора. Это

СД-38

объясняется тем, что равновесный редоксипотенциал определяется концентрационным соотношением компонентов редоксипары, а не просто концентрацией раствора аналита как в случае электродов 1-го и 2-го рода. Получены регрессионные зависимости, позволяющие прогнозировать точность определений методом многократных добавок по точности измерения редоксипотенциала системы. В частности, в серии из 5-ти параллельных определений случайная погрешность $\sigma_E = 2$ мВ приводит к погрешности результата анализа, составляющей 0,4; 0,2 и 0,1 % при 5, 10 и 24 добавках стандартного раствора, соответственно.

При анализе модельных растворов смесей Fe(III) и Fe(II) и индивидуального раствора Cr(VI) с добавлением избытка соли Мора в качестве вспомогательного восстановителя установлено, что в интервалах концентраций $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ М Fe (III,II) и $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$ М Cr (VI) величина s_r колеблется от 0,002 до 0,08 и от 0,03 до 0,12, соответственно. Метод применен для анализа почв и минерала сидерита на содержание Fe (III) и Fe (II). Анализировали кислотную вытяжку из образца почвы (0,5 М HCl), используя в качестве стандарта многократные добавки раствора соли Мора и железо-аммонийных квасцов. Постоянство ионной силы обеспечивали во всех случаях буферированием анализируемого и стандартных растворов 0,5 М серной кислотой. Применяли цифровой иономер И-135 в режиме измерения э. д. с., сенсорный Pt-электрод ЭПВ-1 и хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ. Величина s_r колеблется от 0,03 до 0,05 и от 0,07 до 0,17 при содержании в почве 0,5 - 4 % железа (III) и 0,1-0,5 % железа (II), соответственно.

При анализе сидерита навеску пробы растворяли в серной кислоте. Величина s_r составляет 0,04 и 0,025 для Fe(II) и Fe(III), соответственно. Общее содержание железа в сидерите найдено равным (51 ± 6) %. По данным гравиметрического анализа (определение Fe в виде Fe₂O₃) оно составляет (46 ± 1) %. Достоинством предлагаемого метода является общедоступное аппаратное оформление и простота определений, что делает его пригодным для выполнения анализа в полевых условиях с использованием для обработки данных программируемых микрокалькуляторов. Длительность анализа не превышает 30 мин.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА

Н.И. Мовчан, Н.Н. Умарова, Р.А. Юсупов, В.Ф. Сопин, Т.Т. Зинкичева

*Казанский государственный технологический университет
Казань, ул. К. Маркса 68, fax: (88432) 36-58-92, e-mail: umar@dionis-kstu.bancorp.ru*

Определение ионов свинца на уровне микроконцентраций в растворах сложного состава представляет собой актуальную задачу, которая может быть решена с помощью ионселективных электродов. Большинство описанных в литературе ионселективных электродов на свинец представляют собой либо спрессованные поликристаллические мембраны на основе сульфида серебра и свинца, либо халькогенидные стеклянные мембраны, содержащие в своем составе сульфид серебра [1,2]. При этом для их изготовления требуются жесткие условия: инертная атмосфера, повышенное давление и температура, что обуславливает соответствующую стоимость.

При исследовании свойств тонких пленок сульфида свинца, получаемых из щелочных растворов тиомочевины в присутствии солей свинца [3] на подложках различного типа, была установлена зависимость электрохимического потенциала пленки, нанесенной на поверхность инертного проводника, от концентрации ионов Pb(II) в растворе. Таким простым и доступным способом был получен ионселективный электрод на свинец, устойчивый к механическим воздействиям и сохраняющий химический состав как на воздухе, так и в растворах при pH от 4 до 7.

Аналитические характеристики полученного электрода: чувствительность $28,5 \pm 1$ мВ/pPb²⁺, интервал линейности градуировочного графика от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л, нижний предел обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, рабочий диапазон pH от 4 до 7, время отклика от 30 до 120 сек в зависимости от концентрации ионов свинца.

1. Справочное руководство по применению ионо-селективных электродов. М.: Мир, 1986. –230 с.
2. Никольский Б.П. Матерова Е.А. Ионселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. - С.206-208
3. Юсупов Р.А. Исследование кинетики и механизма реакций образования сульфидов свинца и таллия в щелочных растворах тиомочевины и тиосемикарбазида. Дисс...канд. хим. наук. КГУ, Казань, 1981.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА (II) С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

А.А. Мусабекова, В.А. Захаров

*Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Карасай батыра 95^А, E-mail: chemics@chem.iatp.kz*

В электроаналитической химии большое внимание уделяется модифицированным электродам, позволяющим повысить селективность и чувствительность определения элементов. В данном сообщении представлены результаты исследования вольтамперометрического поведения свинца (II) на угольно-пастовом электроде, модифицированном катионообменной смолой марки КУ-1. В качестве фонов использовали 0,01 н KNO₃ 0,01 М H₂SO₄.

Адсорбция свинца (II) и снятие вольтамперограмм на ионитовом угольно-пастовом электроде (ИУПЭ) проводились в одном и том же исследуемом растворе. Получены вольтамперограммы с катодным током и анодным пиком при потенциалах +0,45 В на фоне 0,01 н KNO₃ 0,48 В на фоне 0,01 М H₂SO₄. Катодный ток отражает процесс электровосстановления сорбированных ионов свинца (II) до металлического, анодный пик обусловлен процессом электроокисления металлического свинца до его оксида в нейтральной среде и до сульфата свинца в сернокислой среде.

Изучено влияние меди (II), цинка (II) и кадмия (II) на вольтамперометрическое поведение свинца (II) на ИУПЭ на фонах 0,01 н KNO₃ 0,01 М H₂SO₄ при тех же условиях адсорбции и снятия вольтамперограмм. Установлено, что в нейтральной среде анодный ток свинца (II) практически не изменяется при 4-х кратном избытке в растворе цинка (II) и кадмия (II); присутствие меди (II) в растворе мешает определению свинца (II). На сернокислом фоне анодный ток свинца (II) почти не изменяется в присутствии 4-х кратного избытка кадмия (II). Присутствие меди (II) и цинка (II) в растворе мешают определению свинца на этом фоне.

Показана возможность вольтамперометрического определения свинца (II) с помощью ИУПЭ как в нитратных, так и сернокислых растворах. Определены оптимальные условия получения аналитического сигнала для свинца (II): соотношение угля и катионита в пасте 1:3, время адсорбционного накопления 10 минут. Нижний предел обнаружения при этом составляет $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В РУТИННОМ АНАЛИЗЕ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ****Б.Ф. Назаров, Е.Е. Иванова, А.В. Заичко, Г.Н. Носкова***Томский политехнический университет, Томск*

Для определения мышьяка в различных объектах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) после работ Каплина А.А. и сотрудников Томского политехнического университета широко применяются золотые и золотографитовые электроды. Однако, применение их в рутинном анализе встречает определенные трудности, к которым следует отнести: применение азота и сильное (не линейное) влияние некоторых сопутствующих примесей.

Как показали наши исследования, на кинетику электрорастворения мышьяка сильное влияние оказывают поверхностно-активные вещества. Адсорбция хелатов при концентрации выше чем $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л подавляет анодный пик As^0 . При этом ЭДТА с мышьяком в изученном нами интервале $pH=4 \div 9$ образует слабые комплексы состава 1:1, которые образуются и восстанавливаются необратимо ($\beta Z=0,6$; $Z=3$). Поэтому концентрация комплексообразователя не должна превышать некоторого предела, а его адсорбционная способность должна быть минимальной.

На кинетику окисления-восстановления мышьяка также сильное воздействие оказывает кислород, находящийся в растворе. Поэтому его удаляют азотом. Наши исследования показали, что удаление кислорода при определении мышьяка достаточно эффективно достигается добавлением в раствор сульфита натрия. Это делает методику определения мышьяка более приемлемой для заказчиков, удаленных от поставщиков азота.

Введение в исследуемый раствор трехвалентного золота способствует электролизу мышьяка, что указывает на образование его интерметаллических соединений с золотом. Оксидные пленки, образующиеся на золотографитовом электроде, наоборот, тормозят электродный процесс.

При мокром озолении проб используются реакции $As^{+5} \rightarrow As^{+3}$ и $As^{+3} \rightarrow As^{+5}$ с применением труднолетучих реактивов (серная кислота и др.), для выпаривания которых требуется высокая температура (порядка $300^\circ C$). Нами предложена модификация печи ПДН-18 (разработка ООО «НПП Техноаналит»), в которой устраняется конденсация на стенках стаканчика и ускоряется процесс пробоподготовки.

РАСЧЕТ МГНОВЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА

Е.В. Нечепуренко

*Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
Республика Казахстан, Алматы, Карасай батыра 95а*

В процессе электрохимических реакций в непосредственной близости от электрода в приповерхностных слоях происходят качественные и количественные изменения. Равновесное состояние у поверхности электрода нарушается, так как электроду навязывается извне какой-либо потенциал. В результате этого в приэлектродных слоях изменяется и соотношение форм ионов.

В любой момент времени протекания электролиза можно различать следующие, реально существующие потенциалы данной электрохимической системы:

1. задаваемый (навязываемый) потенциал электрода;
2. равновесный потенциал системы (обусловленный концентрациями окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества на расстоянии $x \rightarrow \infty$ от электрода, равными начальным концентрациям);
3. мгновенный потенциал электрода (обусловленный концентрациями окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества у поверхности электрода в данный момент времени. Величины этих концентраций определяются соотношением скоростей электродной реакции и диффузии).

По уравнениям нестационарной модели электродного процесса возможно рассчитать величины концентраций окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества у поверхности поляризованного электрода в любой момент времени t . Следовательно, в любой момент времени t может быть рассчитан мгновенный потенциал поляризованного электрода путем подстановки изменившихся вследствие прохождения тока значений концентраций C_{Ox} и C_R , взятых непосредственно вблизи электрода, в уравнение Нернста.

Имеет место закономерное изменение формы зависимости мгновенного потенциала от времени для процессов различной обратимости.

Если скорость собственно электрохимической реакции больше скорости диффузии (т.е. при процессе близком к обратимому), концентрации у поверхности электрода будут стремиться к величинам, задаваемым навязываемым потенциалом, а мгновенный потенциал - к самому этому потенциалу.

При процессе, в котором лимитирующей является скорость собственно электрохимической реакции (т.е. практически необратимом), концентрации окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества у поверхности электрода остаются примерно равными концентрациям в глубине раствора и, следовательно, мгновенный потенциал будет близок к равновесному потенциалу.

На форму зависимости мгновенного потенциала от времени для квазиобратимых процессов достаточно заметно влияет соотношение величин начальных концентраций $C_{Ox}^0 : C_R^0$.

Существует возможность экспериментального определения величины мгновенного потенциала и дальнейшего его использования для расчета реальных концентраций окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества у поверхности поляризованного электрода, а также кинетической и диффузионной составляющих перенапряжения электродного процесса.

МЕТОД АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В.В. Пай, З.П. Пай*

*Институт систем информатики СО РАН,
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 10
* Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 5
Факс: (3832)34 30 56; E-mail: zpai@catalysis.nsk.su*

Процесс хроматографического анализа, включает в себя выбор надлежащей хроматографической колонки, детектора, режимов анализа, метода регистрации данных, способа их обработки и представления. Чувствительность, как и селективность анализа зависят от каждого из перечисленных пунктов. В случае анализа смесей, содержащих несколько десятков или сотен веществ, как правило, не удается провести надежное разделение пиков на хроматограмме. В основном сложность селектирования пиков связана с частичной необратимостью процесса адсорбции, неидеальностью изотермы адсорбции, высоким уровнем шума сигнала, дрейфом нуля и т.п. Поэтому повышение чувствительности при регистрации данных, улучшение способов обработки и интерпретации в таких случаях имеет решающее значение для повышения качества анализа. В настоящее время существует ряд отечественных и зарубежных разработок по автоматизированному накоплению и обработке хроматографической информации. К сожалению, все они имеют существенные недостатки. Основными причинами низкой селективности таких разработок являются недостатки алгоритмов распознавания пиков и их последующей триангуляции.

В связи с этим, была разработана система "АВТОХРОМ" - многоканальная система автоматического сбора и обработки хроматографической информации. Опытный образец системы "АВТОХРОМ" с применением современных методов регистрации экспериментальных данных, характеризуется динамическим диапазоном, превышающим таковой у любого хроматографического детектора. Применение специальных алгоритмов распознавания хроматографических пиков и их триангуляции позволяет повысить чувствительность и селективность метода в целом. Рассматриваемая система - "АВТОХРОМ" эксплуатируется в лабораториях ИК СО РАН в течение 5-и лет (опытно-химический цех, аналитическая лаборатория, группа жидкофазного окисления органических соединений).

СД-43

Особое внимание при создании системы было уделено решению проблем связанных с:

- разрешением слабо разделенных пиков, в том числе изомеров;
- выделением пиков микропримесей (сателлитов) на фоне пиков фракций высокой концентрации.

Данные проблемы, на сегодняшний день, не решены ни в одной из известных разработок, предназначенных для этих целей, в том числе и в таких системах как "ХРОМПРОЦЕССОР" и "МУЛЬТИХРОМ".

Система "АВТОХРОМ" состоит из радиоэлектронного блока и ЭВМ типа Pentium, оснащенной специальным программным обеспечением, выполненным в многозадачной среде OS/2.

Система состоит из сетевой платы, вставляемой в персональный компьютер, узлов обработки сигналов детекторов, узлов контроля и управления.

Одна сетевая плата может обслуживать до 8 узлов (объектов). Динамический диапазон узлов обработки сигналов согласован с динамическим диапазоном самих детекторов. Для пламенно-ионизационного детектора этот диапазон составляет 10^9 , что эффективно соответствует 30-разрядной двоичной дискретизации. Частота дискретизации составляет 16 Гц. Высокий динамический диапазон наряду с использованным программным обеспечением позволяет анализировать микропримеси. Программное обеспечение предлагает весь сервис, рекламируемый аналогичными системами. Программное обеспечение практически не накладывает ограничений на количество анализируемых пиков хроматограммы.

Электронная часть системы представляет собой узлы для непосредственной обработки сигнала всех существующих детекторов. Радиоэлектронный блок включает в себя от 1 до 8 прецизионных усилителей-преобразователей, устанавливаемых по одному на каждый хроматограф, и плату сопряжения с ЭВМ. Плата сопряжения устанавливается в стандартный слот расширения компьютера. С усилителями-преобразователями плата сопряжения связана цифровой линией связи. Усилитель-преобразователь позволяет стыковаться с любым видом детектора. Частота опроса усилителя-преобразователя - 16 Гц. Оцифрованный сигнал с одного или группы хроматографов поступает в ЭВМ. Динамический диапазон сигнала определяется 32 двоичными разрядами.

Расстояние от терминала до хроматографа может составлять до 500 метров.

Объединение узлов системы осуществляется по типу локальной сети и позволяет комплектовать систему, ориентированную на непосредственно выполняемую задачу. Это может быть система из однотипных хроматографов, один хроматограф с одновременно работающими различными детекторами или комбинация этих вариантов. Кроме того, такое построение системы позволяет естественным образом дополнять её средствами контроля и управления экспериментом и т.п.

Программное обеспечение выполнено в многозадачной среде OS/2, позволяющей запускать одновременно несколько задач, часть из которых могут быть DOS и Windows приложениями.

Автоматизированное место оператора позволит наблюдать на экране дисплея имитацию привычной картины движения лент самописцев любого из хроматографов или всех вместе. По командам оператора начинается и заканчивается процесс записи хроматограмм. После окончания записи автоматизированное место оператора позволяет визуализировать хроматограмму в целом, а также любой ее фрагмент в выбранном оператором масштабе. По команде оператора производится автоматическая обработка хроматограмм. При этом определяются амплитуды, площади, времена выходов пиков. По введенным калибровочным коэффициентам выдаются данные о концентрации вещества в смеси в выбранных оператором привычных единицах измерения. Одновременно оформляется паспорт смеси, включающий наименование фракций, ее количественное содержание в смеси. Количество фракций в смеси и время эксперимента неограничены.

Программное обеспечение системы разработано с учетом трудовых навыков операторов хроматографов и не требует специальных знаний в области программирования.

Литература:

1. Игнатенко А.Г., Бобрин А.С. АВТОХРОМ - многоканальная система автоматического сбора и обработки хроматографической информации. / 5-я конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" Новосибирск.-1996.- С. 235-236.

**ПРИМЕНЕНИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ В
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ****Б.И. Петров, Л.В. Щербакова, В.К. Чеботарев**

*Алтайский государственный университет, 656099, Барнаул, ул. Димитрова 66,
fax: 8(3852)367-098; e-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru*

Серусодержащие производные пиразолона – тиопирин (ТП), дитиопирилметан (ДТМ) и его гомологи – метил- и пропилдитиопирилметан (МДТМ и ПДТМ) – известные аналитические реагенты и используются в фотометрии, для экстракционного выделения мягких катионов, их экстракционно-фотометрического и атомно-абсорбционного определения. С целью применения указанных реагентов в потенциометрическом титровании изучено их взаимодействие с сульфидобразующими катионами. Для активизации ДТМ его растворяли в 10 М, а МДТМ и ПДТМ в 5 М растворе серной кислоты в условиях максимальной растворимости реагентов. Тиопирин растворяли в воде, получая раствор с концентрацией 0,051 моль/л. Исследования проводили с индикаторными электродами из серебра и платины и хлорсеребряным электродом сравнения. Потенциометрическое титрование мягких катионов данными реагентами основано на образовании растворимых или малорастворимых окрашенных комплексных соединений. Нами детально изучен ДТМ в качестве титранта ионов Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Tl^{3+} , Sb^{3+} , Te(IV) , Pt(IV) , Au(III) , Fe(III) , Os(VIII) , Cr(VI) , Mn(VII) , Sn^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} . При этом определены интервалы кислотности, границы определяемых концентраций, влияние посторонних элементов. Аналогичные исследования проведены с гомологами ДТМ. На примере титрования селена (IV) и теллура (IV) установлена зависимость между величиной скачка потенциала (ΔE) и длиной цепи радикала. Величина ΔE в ряду ДТМ, МДТМ и ПДТМ для Se(IV) и Te(IV) увеличивается: 78 и 38; 93 и 91; 192 и 178 мВ, соответственно. В этом же ряду увеличивается устойчивость образующихся комплексов, с соотношениями $\text{Me}:\text{R} = 1:3$. Результаты исследований позволяют сделать вывод: тиопиразолоны являются потенциометрическими титрантами катионов металлов (порядка 20 элементов). При этом наблюдаются достаточно большие скачки потенциала индикаторного электрода.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР СТА**Г.Б. Слепченко, В.А. Десятов, Г.Т. Вилисов, Е.Г. Черемпей**

*Томский политехнический университет
634034, Томск-34, пр. Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ микропримесей
Тел./факс: (382-2) 41-58-60, E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

Повышение чувствительности определения различных веществ в настоящее время является задачей первостепенного значения. Выявление новых подходов для её решения представляет большой практический интерес. Инверсионная вольтамперометрия – один из наиболее чувствительных, экспрессных и селективных методов анализа. Для повышения чувствительности метода используют различные аппаратные приемы, в том числе ЭВМ для обработки вольтамперограмм, УФ-облучение пробы непосредственно в электрохимической ячейке, расширение типов поляризующего напряжения и т.д. Все перечисленные приемы реализованы в новом вольтамперометрическом аналитическом комплексе СТА – продукте совместной деятельности НИЛ микропримесей Томского политехнического университета; Внедренческой научно-производственной фирме «ЮМХ» (г.Томск) и ООО «ИТМ» (г.Томск).

Комплекс обеспечивает автоматическое выполнение процесса измерения концентрации: различных неорганических элементов, таких как Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Bi, Sb, Co, Ni, Sn, Fe, Ag, U, Se, Hg, As, J и др.; органических веществ, таких как фенол, анилин и его производные, серосодержащих соединений, витаминов (С, В₁, В₆, Е, РР и др.), антибиотиков (левомицетина, тетрациклина и др.), лекарственных препаратов (кардиопротекторы, йодантипирин и др.) и др.

Кроме этого комплекс имеет следующие отличительные особенности:

1. содержит 16-разрядную измерительную схему, защищенную патентом России RU 12733 от 12.07.99 г., позволяющую осуществлять статистическую выборку и обработку полученных от измерительного блока данных, что значительно повышает реальную чувствительность комплекса;
2. перемешивание раствора осуществляется качающимся электродом;
3. программа комплекса СТА осуществляет оперативный контроль качества измерений.

Использование данного комплекса в аналитической практике любой испытательной лаборатории позволит значительно расширить число определяемых элементов, повысить чувствительность и производительность метода. Комплекс СТА нашел широкое распространение в практике испытательных лабораторий.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИОЛОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ****И.Е. Стась, Е.А. Лейтес, Б.П. Шипунов, В.А. Ермолина***Алтайский государственный университет, 656099, Барнаул, ул. Димитрова 66,
fax: 8(3852)367-098; e-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru.*

Ранее авторами изучено влияние высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на параметры аналитического сигнала ряда металлов (Pb, Zn, Cd, Cu, Tl, Bi и др.), определяемых методом инверсионной вольтамперометрии. В настоящей работе изучены зависимости параметров аналитического сигнала восстановления бутан- и пентантиолов ртути, накопленных в присутствии ионов Hg (I, II), от частоты ВЧ-поля ($f=30-200$ МГц). Зависимости экстремальны, максимальное увеличение тока восстановления бутантиоля ртути наблюдается при $f=40-60$ МГц, пентантиоля – 150 МГц. При концентрации тиолов $2 \cdot 10^{-7}$ М (фон $0,1$ М NaOH) максимальное увеличение сигнала составило $1,5$ и 3 раза соответственно. При других частотах увеличение сигнала выражено в меньшей степени, а для бутантиоля в интервале частот $f=100-200$ МГц сигнал уменьшается. Потенциалы пиков смещаются в отрицательную сторону на $40 - 160$ мВ для пентантиоля. Для бутантиоля в области частот, соответствующих увеличению аналитического сигнала, потенциал пика смещается в отрицательную сторону на $40 - 120$ мВ. Характер зависимости тока пика от потенциала электрода и pH фонового электролита, при наложении ВЧ-поля экстремальной частоты, сохраняется во всем изученном диапазоне потенциалов электрода и концентраций фона, при этом аналитические сигналы тиолов в ВЧ-поле превышают аналогичные величины в отсутствие ВЧ-поля. Максимальные сигналы наблюдаются при концентрации фона $0,1$ М и $E_{\text{э}} = -(0,25-0,3)$ В. Возрастает также наклон градуировочных графиков. При совместном присутствии тиолов регистрируется суммарный сигнал, как в отсутствие поля, так и при всех изученных его частотах. Характер зависимости ток пика – частота изменяется по сравнению с аналогичными зависимостями для отдельных тиолов. Максимальное увеличение сигнала наблюдается при $f=60$ и 150 МГц. Наблюдающегося при некоторых частотах разделения аналитических сигналов недостаточно для отдельного определения тиолов.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ РЬ(II) В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПАВ

Э.А. Талдыкова, А. Козыбаев, Д.К. Мендалиева

*Казахский Государственный Национальный Университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Карасай Батыра 95а*

Методы полярографии широко используются для исследования механизма и кинетики электрохимических реакций в различных электролитах с различными индикаторными электродами.

Одним из способов управления кинетикой электродных процессов является введение в электролиты органических поверхностно-активных веществ. В связи с этим проблема поиска высокоактивных ПАВ не может решаться в отрыве от исследований по изучению влияния ПАВ на процессы разряда ионов металлов.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования полярографического поведения ионов свинца (II) на фоне 1,0 М NaOH в присутствии водорастворимых полимерных ПАВ - полидиметилдиаллил аммоний хлорида (ПДМДААХ, М.М = $2,3 \cdot 10^5$) и полиакриламида (ПАА, М.М = $1,5 \cdot 10^6$). Исследования проводились на полярографе ПУ-1 методами классической и переменного-токовой полярографии в трех-электродном режиме на ртутном-капающем электроде с $\tau = 6,4$ сек в интервале температур 298-328 К.

Проведенными исследованиями установлено, что введение в полярографируемый раствор ПДМДААХ и ПАА приводит к уменьшению токов восстановления. Полулогарифмический анализ классических полярограмм показывает, что добавки ПАВ приводят к некоторому смещению $E_{1/2}$ в область отрицательных значений, что свидетельствует о торможении процесса разряда ионов свинца (II) в щелочном электролите. Наклон полулогарифмических зависимостей остается постоянным, рассчитанные значения α с введением добавок ПДМДААХ и ПАА не изменяются, т.е. механизм разряда ионов свинца (II) в присутствии изученных ПАВ не меняется.

Эффективные константы скорости разряда ионов свинца (II), рассчитанные из переменного-токовых полярограмм, при $T=298$ К уменьшаются в присутствии ПДМДААХ

СД-47

с увеличением концентрации добавок от $1,0 \cdot 10^{-2}$ см/сек до $2,0 \cdot 10^{-3}$ см/сек, а в присутствии добавок ПАА до $8,2 \cdot 10^{-3}$ см/сек. Сравнение данных по ингибированию процесса разряда ионов Рb (II) адсорбционными пленками ПДМДААХ и ПАА, показывает, что ингибирование в присутствии ПДМДААХ выражено сильнее, чем в присутствии ПАА.

Ингибирующее действие ПАВ, как и кинетика собственно электрохимической реакции, зависит от температуры. Температурные исследования показывают, что с увеличением температуры константа скорости разряда ионов свинца (II) увеличивается от $1,0 \cdot 10^{-2}$ см/сек до $4,2 \cdot 10^{-2}$ см/сек. Введение добавок ПАВ при всех исследованных температурах приводит к увеличению торможения процесса, которое усиливается с увеличением объемной концентрации ПАВ в растворе. Повышение температуры приводит к снижению ингибирующего действия.

Изо-потенциали электровосстановления ионов свинца (II) в растворе, не содержащем ПАВ, прямолинейны и не зависят от перенапряжения, а величина эффективной энергии активации ($A_{эф}$) в этих условиях равна $6,5 \pm 0,3$ кДж/моль, т.е. соответствует диффузионному режиму. Эффективные энергии активации в присутствии ПДМДААХ увеличиваются до $13,7 \pm 0,4$ кДж/моль, а в присутствии ПАА до $9,6 \pm 0,3$ кДж/моль и также не зависят от перенапряжения.

Полученные данные показывают, что процесс разряда ионов Рb (II) ингибируется изученными ПАВ в щелочной среде и ингибирующее действие зависит от природы ПАВ.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ УРАНА (VI) В СИЛЬНО-СОЛЬВАТИРУЮЩИХ
МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева

*Институт прикладной механики Уральского отделения РАН,
Удмуртский госуниверситет,
426000, Ижевск, ул. Горького, 222
факс: 3412-431-713, E-mail: ipm@ipm.uni.udm.ru*

В настоящее время широкое применение в аналитической практике находят вольтамперометрические методы определения металлов на фоне минерально-органических электролитов с высокой сольватирующей способностью. Хорошо известна способность пиридина к образованию достаточно устойчивых комплексов с металлами в минеральных растворах. В данной работе изучено вольтамперометрическое поведение урана (VI) на фоне сернокислых растворов пиридина, представляющих интерес для высокоселективного определения d- и f-элементов при их совместном присутствии.

Установлено, что в данных условиях (при pH=1,0) уранил образует катодный пик при потенциале - 0,19 В (дон.ртуть). Увеличение концентрации пиридина в растворе приводит к формированию более четкого пика при возрастании максимального тока в 1,5-2 раза и смещению потенциала восстановления деполяризатора в область более отрицательных значений (до - 0,28 В). Показано, что процесс восстановления уранила протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. Найдены значения коэффициента переноса ($\alpha=0,71$), стандартной константы скорости электронного переноса ($k_{sh} = 1,34 \cdot 10^{-7}$ см/с) и свободной энергии активации электродного процесса ($\Delta G=49,5$ кДж/моль).

На основании вычисленных значений равновесных потенциалов и токов обмена уранила в 0,1-2,0 М растворах пиридина определен состав комплексов урана (VI), преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде.

Рекомендованы оптимальные условия вольтамперометрического определения малых количеств урана в специальных объектах с применением пиридинсодержащих сернокислых фоновых электролитов.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ****И.К. Ускова, О.Н. Булгакова, О.В. Попович**

*Кемеровский государственный университет
Химический факультет
Кафедра аналитической химии
650043, Кемерово, ул. Красная, 6*

При определении свинца методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) могут быть использованы различные электроды. Устойчивая работа твердых электродов во времени во многом зависит от состояния поверхности, активной площади, «предыстории» использования. Получение обновленной поверхности достигается с помощью какого-либо способа обработки.

При ИВ-определении свинца с использованием в качестве индикаторного электрода стержневого стеклоуглеродного электрода наиболее эффективным является способ электрохимической обработки (ЭХО), который может быть проведен с применением различных электролитов: водных растворов кислот, щелочей или в смеси с органическими растворителями. Природа используемого электролита влияет на величину аналитического сигнала свинца и на сходимость результатов, так как изменяет состояние его поверхности, например, появляются ярко окрашенные участки различной площади. Рельеф поверхности при этом не меняется независимо от используемого для обработки электролита.

Состав и количество оксида графита, образующегося на поверхности электрода в результате ЭХО, может являться одной из причин невоспроизводимости результатов. Оксид графита является сильным деполаризатором и наличие его на поверхности электрода влияет на отношение «полезный сигнал/остаточный ток». Если считать, что оксид графита является мешающим фактором, то возможно его удаление позволит улучшить результаты определения.

Промывание СУЭ после ЭХО холодной водой не позволяет полностью удалить оксид графита с поверхности электрода. Экспериментально было показано, что промывание горячей водой СУЭ, обработанного в смеси 0.1 М водного раствора HNO_3 и ацетона или 0,1 М водного раствора KOH и ацетона улучшает сходимость результатов ИВ-определения свинца в 1,5-2 раза. При этом удаление оксидной пленки с поверхности СУЭ не повышает чувствительность ИВ-определения свинца.

**ЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА КАК ДАТЧИК В МЕТОДЕ
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ****П.Д. Халфина, Н.В. Борисова, С.Г. Бычкова***Кемеровский государственный университет, Кемерово, Красная 6
Факс: (3842)23-38-85, E-mail: tramp@kemsu.ru*

Расширению области аналитического применения метода инверсионной вольтамперометрии способствует создание новой аппаратуры, а также новых электродов и электродных систем. На кафедре аналитической химии КемГУ разработана электродная система для вольтамперометрического анализа, состоящая из трех стеклоуглеродных электродов – индикаторного, вспомогательного и электрода сравнения. Преимуществом этого датчика является его химическая и механическая стойкость, а также возможность быстрой подготовки к работе. Такие аналитические характеристики как чувствительность, предел обнаружения и сходимости результатов анализа связаны с геометрическими параметрами электродной системы. С использованием методов математического планирования получены экспериментальные результаты для выбора оптимальных характеристик электродной системы (площадь поверхности каждого из электродов, их геометрия и взаимное расположение), проведена математическая обработка результатов многофакторного эксперимента. Система с оптимальными параметрами была использована для инверсионно – вольтамперометрического анализа образцов модельных растворов на серебро, кадмий, таллий, свинец. Полученные результаты позволяют предложить электродную систему для использования в практике анализа различных объектов.

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ЭТИЛКСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ
ТИТРОВАНИИ**

**В.К. Чеботарев, Н.В. Невская, Ю.К. Краев, Л.В. Щербакова,
Т.В. Парнева, А. Мосунов**

*Алтайский государственный университет, 656099 Барнаул, ул. Димитрова 66,
fax: 8(3852)367-098; e-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru.*

Производные дитиоугольной кислоты (ксантогенаты), серусодержащие органические аналитические реагенты, образуют прочные малорастворимые внутрикомплексные соединения с сульфидобразующими ионами металлов. Этилксантогениат калия до наших работ [1–4] в потенциометрических методах использовался лишь эпизодически, так как считалось, что его водные и спиртовые растворы малоустойчивы. Нами определены и уточнены ионные произведения (ИП) внутрикомплексных соединений этилксантогенатов 17 элементов [5]. Проверка устойчивости спиртовых растворов реагента показала, что устойчивость зависит от содержания воды в спирте и колеблется от 4 до 6 недель.

Используя литературные и полученные нами ИП 20 комплексных соединений [5-6], рассчитав степени протекания индивидуальных и двухкомпонентных смесей веществ, теоретические кривые потенциометрических титрований, спрогнозировали возможности этилксантогената калия как потенциометрического титранта [7]. Оказалось возможным индивидуальное определение Au^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , As(III) , As(V) . По степеням протекания двухкомпонентных смесей веществ спрогнозирована избирательность определения каждого иона, титрование его в 2-х и многокомпонентных смесях [8].

Производные дитиоугольной кислоты являются слабыми кислотами и равновесия

их диссоциации в растворах зависит от содержания ионов водорода: $\text{HR} \xrightleftharpoons[\text{H}^+]{\text{OH}^-} \text{H}^+ + \text{R}^-$

Недиссоциированная кислота малоустойчива и окисляется кислородом воздуха. При потенциометрических титрованиях с использованием этилксантогената калия потенциалоопределяющими являются ионы этилдитиоугольной кислоты и от их концентрации будут зависеть величины скачков потенциала. Экспериментально с использованием индикаторного электрода из серебра и хлорсеребряного электрода сравнения определены оптимальные условия потенциометрического индивидуального

титрования Au^{3+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и Pb^{2+} . Этилксантогенат калия мало устойчив в кислой среде и потенциометрические титрования при рН ниже 1,50 проходят с большими ошибками или их невозможно провести совсем, исключением является титрование Sb(III) в кислых средах при концентрации H^+ выше 0,1 моль/л, другие легкогидролизующиеся ионы (Bi^{3+}) можно определить только сместив рН начала гидролиза в менее кислую область с помощью таких лигандов, как тартрат или цитрат.

Прогноз возможности индивидуальных титрований подтвердился полностью экспериментом, избирательность и возможность титрования 2-х и многокомпонентных смесей не подтверждается экспериментом лишь в случае легкогидролизующихся ионов (Sb^{3+} и Bi^{3+}), так как титрования проводятся в сильноокислых средах, в которых большинство ионов не титруется. Потенциометрические определения с использованием этилксантогената калия отличаются малыми погрешностями достаточно избирательны, причем, удастся определять смесь двух, трех и четырех ионов при совместном присутствии.

1. Чеботарев В.К., Дионисьев В.Д., Коваленко П.Н., Иванова З.И. // Мат. конф. нектор. вопр. хим. техн. и контр. производства. Ростов Н/д. 1968.-С.88–91.
2. Коваленко В.К., Иванова З.И., Чеботарев В.К., Дионисьев В.Д. // Журн. аналит. химии.-1969. Т.24. №12. -С.1810–1815.
3. Чеботарев В.К., Чеботарева А.Н., Иванова З.И. // Тез. докл. Научн. техн. конф. по методам анализа. Свердловск.-1972. -С.126–127.
4. Чеботарев В.К., Шелепин О.Е., Чеботарева А.Н., Иванова З.И. // Межвуз. сб. Применение орг. реагентов в аналит. хим. Новочеркасск.-1974.-С.133–137.
5. Чеботарев В.К., Воронкина И.В., Нисковских Л.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология.-1995.-Т.38. № 3.-С.45–49.
6. Каковский. // Труды ин-та горного дела АН СССР.-1956.-Т.III.-С.225–270.
7. Chebotarev V.K., Kraev Y.K., Voronkina I.V. and other. // Talanta.-1998.47.-P.1043–1051.
8. Chebotarev V.K., Kraev Y.K., Nevskaya I.V. and oth. // 7 th European Conference on ElectroAnalysis. Abstr. -Coimbra. Portugal.-1998.-P.-11.

**ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ В НЕФЕЛИНОВЫХ ПОРОДАХ
ПОСЛЕ ИОНООБМЕННОГО ОТДЕЛЕНИЯ ОСНОВЫ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ****В.В. Шелковников, Л.Н. Скворцова, Н.В. Глушневская***Томский государственный университет,
634050 Томск, пр. Ленина 36, ТГУ, ХФ. E-mail: shvv@ido.tsu.ru*

При определении элементов платиновой группы методом инверсионной вольтамперометрии к полярографируемому раствору предъявляются следующие требования: 1) определяемый элемент должен количественно оставаться в растворе, что редко удается при десорбции благородных металлов из фазы сорбента после их концентрирования; 2) в полярографируемом растворе не должно быть электрохимически активных компонентов, восстанавливающихся в области потенциала определяемого элемента. Из макрокомпонентов, входящих в состав большинства геохимических объектов, определению палладия (II) методом ИВА мешают ионы железа, которые, восстановившись на поверхности ртутно-графитового электрода при последующем растворении, дают волну в области потенциала анодного пика палладия. Для отделения ионов Fe(III) нами предложено использовать метод ионного обмена на катионите КУ-2-8 из солянокислых сред. Разделение основано на различной способности Fe(III) и Pd(II) образовывать хлоридные комплексы. Методом факторного планирования эксперимента были подобраны условия, при которых ионы железа существуют в катионной форме и поглощаются катионитом, в то время как палладий находится преимущественно в виде отрицательно заряженных комплексов. Использование ионообменного разделения позволило снизить концентрацию железа до 1×10^{-5} моль/л, однако даже соизмеримые количества железа мешают определению палладия в растворе. Для устранения мешающего влияния микроконцентраций железа было предложено связывать последнее в виде неэлектроактивного тартратного комплекса. Палладий в присутствии тартрат-ионов образует разнолигандные хлоридно-тартратных комплексы, в результате чего происходит сдвиг потенциала анодного пика палладия в более электроположительную область. Кроме того, образовавшиеся комплексы гораздо легче восстанавливаются на поверхности рабочего электрода, что способствует снижению предела обнаружения палладия до 5×10^{-8} моль/л. Разработанная методика позволяет определять палладий в присутствии платины и золота.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ НА ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОЧВ

Т.С. Айсуева, Т.Н. Гуничева

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

При рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) почв формальное применение сплавления для получения гомогенного излучателя проблематично из-за присутствия в почвах органического вещества [1]. Одним из условий гомогенизации почв при сплавлении является окисление органического вещества с помощью, например, сухого озоления. Для ответа на вопросы: как изменяется материал почвы при сухом озолении, оправдано ли применение сухого озоления при анализе почв, использование которого значительно увеличивает время анализа – необходимо изучить влияние данного способа на результаты анализа.

В настоящей работе оценено влияние сухого озоления на точность рентгенофлуоресцентного определения в почвах Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 общ. и микроэлементов Ba , Sr , Zr , Zn .

Содержание органического углерода в анализируемых образцах изменялось в интервале от 0.15-4.00%, потери при прокаливании – 2.5-18.0%. Пробы озолляли в фарфоровых тиглях в муфельной печи при температуре 500°C до постоянной массы [2]. Оценены воспроизводимость результатов анализа и погрешности приготовления излучателей для неозоленных и озоленных почв. Установлено, что для всех элементов, за исключением Mn , последняя статистически значима, варьирует в пределах от 0.01-0.075 в зависимости от определяемого элемента и вносит основной вклад в суммарную погрешность анализа. Сравнение результатов РФА для озоленных и неозоленных почв выявило систематические расхождения на уровне 0.02 для оксидов Na , Al , Si , K , Ca и для Zn – 0.10. Перечислены возможные причины этих расхождений.

Выполненные исследования позволяют заключить, что при РФА почв предварительное сухое озоление проб приводит к возрастанию случайных погрешностей и появлению систематических погрешностей разного знака, а следовательно к значительному увеличению общей погрешности результатов анализа.

Литература

1. Айсуева Т.С., Гуничева Т.Н. / Журн. аналит. химии. 1999. № 11. с. 1222
2. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М.: ЦИИАО, 1992.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РТУТНОГО МОНИТОРИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗАТОРА

А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Ю.А. Головацкий

Институт оптического мониторинга СО РАН, Томск

E-mail: kabanov@iom.tsc.ru; andreev@iom.tsc.ru

Существуют характеристики вещества, определяемые из мировых констант по фундаментальным физическим законам. Это дает уверенность в возможности абсолютной калибровки ртутных анализаторов с помощью таких характеристик, как сечение поглощения и полуширина спектральной линии, а также давление насыщенных паров ртути и его зависимость от температуры. Прямой расчет этих характеристик, как правило, невозможен и аналитики вынуждены пользоваться либо таблицами, полученными в экспериментах, либо эмпирическими формулами. Сама по себе метрологическая проблема выглядит просто. По известному сечению поглощения атомов ртути σ концентрацию атомов ртути n или плотность ее паров ρ легко определить с помощью закона поглощения Бугера:

$$I = I_0 \exp(-\sigma n l),$$

где I - интенсивность излучения, прошедшего слой паров ртути толщиной l , I_0 - интенсивность излучения, падающего на поглощающий слой. Обратная задача - определение сечения поглощения по известной концентрации атомов (при этом обычно используются кюветы с насыщенными парами ртути при фиксированной температуре).

Многочисленные публикации по характеристикам ртути имеют очень большой (иногда в десятки раз) разброс численных значений для вышеназванных характеристик.

Мы попытались определить значения σ и ρ , обеспечивающие точность и воспроизводимость спектрального анализа ртути. В частности, для атомно-абсорбционного анализатора ртути с зеемановской коррекцией фона.

Отбросив явно выходящие из ряда значения σ , мы оставили для рассмотрения только те работы, в которых наиболее подробно описаны условия эксперимента.

Собственные измерения мы провели в таких условиях, которые можно было сравнить с "хорошими" результатами предыдущих исследователей. В качестве образца мы использовали термостатированные кварцевые кюветы с насыщенными парами ртути с добавлением воздуха до давления 1 атм. Толщина кювет 1,2 и 2,4 мм. В результате получены сечения поглощения:

$^{204}\text{Q} = 2,52 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ - сечение поглощения излучения моноизотопной лампы ^{204}Hg парами естественной смеси изотопов при нормальных условиях (уширяющий газ - воздух) что соответствует

$\text{Q} = 5,25 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ - сечение поглощения центров линий четных изотопов, не имеющих сверхтонкой структуры.

Далее мы обратились к проблеме влияния на чувствительность анализатора полуширины спектральной линии. Известно что используемая в атомно-

абсорбционном анализе резонансная линия ртути 254 нм состоит из 10 компонент изотопической и сверхтонкой структуры. Каждая из компонент в зависимости от условий эксперимента уширяется по известным законам. К основным механизмам уширения, которые необходимо учитывать, относятся доплеровское, лоренцовское и фойгтовское уширение, образование атомами ртути квазимолекул с инертным газом, возмущение электронами и т.д. В результате анализа литературных данных и собственных результатов мы установили, что моноизотопная линия ртути, излучаемая капилляром ртутной высокочастотной безэлектродной лампой ВСБ-1 (заполнение - насыщенные пары ртути + Ar до 2,5 мм рт.ст.) имеет полуширину 0.063 см^{-1} при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и хорошо описывается формулой Доплера, причем ее полуширина в несколько раз шире доплеровской расчетной полуширины для указанной температуры. Такая широкая линия не может считаться монохроматической. Тем не менее проведенные нами оценки показывают, что аналитический сигнал при использовании источника с указанной выше линией излучения отличается от сигнала, получаемого от монохроматического источника, не более, чем на 3%.

Столкновительный сдвиг и уширение компонент изотопической и сверхтонкой структуры линии 254 нм, пропорциональные давлению окружающего воздуха, приводят к изменению спектрального распределения сечения поглощения и, соответственно, к изменению чувствительности анализатора.

Мы рассчитали зависимость от атмосферного давления чувствительности атомно-абсорбционного анализатора с зеемановской коррекцией фона при использовании в нем моноизотопной (^{204}Hg) лампы. При уменьшении атмосферного давления от 1 до 0,5 атм. чувствительность анализатора увеличивается примерно вдвое. Зависимость чувствительности от давления необходимо учитывать при работе в горах, а также при анализе модельных сред в широком интервале давлений.

При калибровке атомно-абсорбционного анализатора с помощью тонких кювет, заполненных насыщенными парами ртути, необходимо учитывать зависимость давления насыщенных паров ртути от температуры. Из многочисленных таблиц и эмпирических формул, представляющих зависимость давления насыщенных паров ртути от температуры (мы рассмотрели свыше 40 публикаций) наибольшее доверие вызывает зависимость, приведенная в работе Р.Д. Кауля. Проведя измерения зависимости сигнала зеемановского анализатора ртути РГА-11 от температуры (здесь мы на пути аналитического луча устанавливали тонкие кюветы с насыщенными парами ртути в воздухе при атмосферном давлении и меняли концентрацию паров с помощью термостата в пределах от 10 до $55 \text{ }^\circ\text{C}$), мы получили кривую, более всего подходящую к зависимости, приведенной у Кауля.

В докладе также рассмотрена зависимость чувствительности анализатора от вида пробы при переходе от кислых проб к щелочным и обратно при работе по методу холодного пара.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПРИБОРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ЦЕЛЮ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОГРАММЫ МГХК И ГЕОЭКОЛОГИЯ РОССИИ

В.П. Букарь, Ю.С. Нагулин*, К.Ю. Нагулин, Л.Р. Саломатина*****

*Бронницкая геохимическая экспедиция, 140192 п/о Малышево, Московская обл.,
Раменский р-он, Красноармейская ул. 20
*ЦКБ "Фотон" 420075, Казань, Станционная 2
**КГУ, 420008, Казань, Кремлевская 18
***НПО "СЕТАЛ" 420025, Казань, Сибирский тракт 34*

Современные геохимические исследования на территории Р.Ф. могут успешно выполняться при обеспечении их высокоэффективным аналитическим оборудованием.

Практика работы прошлых лет по этим программам показала, что технические параметры существующих приборов не позволяют в полной мере решить поставленные аналитические задачи. Поэтому мы пришли к необходимости создания принципиально нового аналитического комплекса. Он должен обеспечивать получение результатов анализа одновременно для широкого круга химических элементов (до 70) с современной регистрацией и системой обработки информации. Подобных аналогов в нашей стране до сих пор не существовало.

В состав аналитического спектрального комплекса (АСК) входят:

- спектрометр-полихроматор, работающий в области спектра 230-466 нм.
Обратная линейная дисперсия в поддиапазоне 230-350 нм 0,4 нм/мм, в поддиапазоне 306-466 нм 0,52 нм/мм. Радиус кривизны вогнутой дифракционной решетки 1000 мм. Относительное отверстие 1:14;
- источник возбуждения спектров эмиссии - трехфазная сильноточная дуга;
- устройство введения образца в дуговой разряд - циклический дозатор тонкоизмельченного порошка;
- способ ввода - просыпка, дутье;
- регистрация с помощью позиционно-чувствительных линейных приемников излучения, обработка результатов измерения на персональном компьютере;
- пакет программного обеспечения;
- предел обнаружения для широкого круга элементов от $n \times 10^{-6}$ до $n \times 10^{-2}$ % от массовой доли;
- диапазон измерений от $n \times 10^{-6}$ до 1%.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ

Н.Г. Балбекина, С.И. Прокопчук, Е.В. Смирнова

*664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Институт геохимии СО РАН
Факс: (3952) 464050, e-mail: psi@igc.irk.ru*

Прямые методы определения Au и Pt в геологических объектах получили широкое распространение, в том числе и атомно-эмиссионный анализ (АЭА). Одной из основных погрешностей АЭА являются спектральные помехи, которые особенно важно учитывать при автоматизированной регистрации спектров: как фотоэлектрическим способом при СЭСА [1], так и с помощью фотодиодной матрицы [2]. Спектральные помехи, связанные с частичными или полными перекрытиями профилей аналитических линий определяемых элементов с посторонними линиями мешающих компонентов, могут привести к существенному возрастанию измеренных концентраций C_R элемента в пробе по сравнению с действительными содержаниями $C_A = C_R - \sum C_{I,j}$. Величина $C_{I,j}$ представляющая собой условную концентрацию, которую дает сигнал $I_{I,j}$ налагающейся j -ой линии при длине волны пика аналитической линии λ_a , равна $C_{I,j} = I_{I,j}(\lambda_a) / S_A$, где S_A - чувствительность аналитической линии, равная отношению ее интенсивности I_A и концентрации элемента в пробе C_A . Если ввести понятие парциальной чувствительности $S_{I,j}(\lambda_a)$ налагающейся линии при длине волны λ_a , то величина C_I будет равна:

$$C_I = \sum S_{I,j}(\lambda_a) \cdot C_{i,j} / S_A,$$

где $C_{i,j}$ - содержание мешающего j - компонента в исследуемой пробе.

В настоящей работе спектральные помехи исследовались для основных аналитических линий Au и Pt: Au I 267.595 нм и Pt I 265.945 при возбуждении спектра в аргоновом потоке дугового двухструйного плазматрона, нашедшего применение при определении этих элементов [2]. Для исследуемых и мешающих элементов приготавливали одноэлементные смеси на основе чистого угольного порошка (ОСЧ-7) в ряду концентраций 3 - 0.0013 % каждого элемента. Индивидуальные участки спектров сканировали на автоматизированном микрофотометре, при дальнейшей компьютерной обработке спектров получали объединенные сканы, где представлены,

СД-56

наряду с аналитической линией, линии мешающих элементов (см. рис.). Найдены чувствительности S_A аналитических линий и $S_{I,j}(\lambda_a)$ линий основных мешающих элементов при анализе природных объектов, по которым можно оценить C_I .

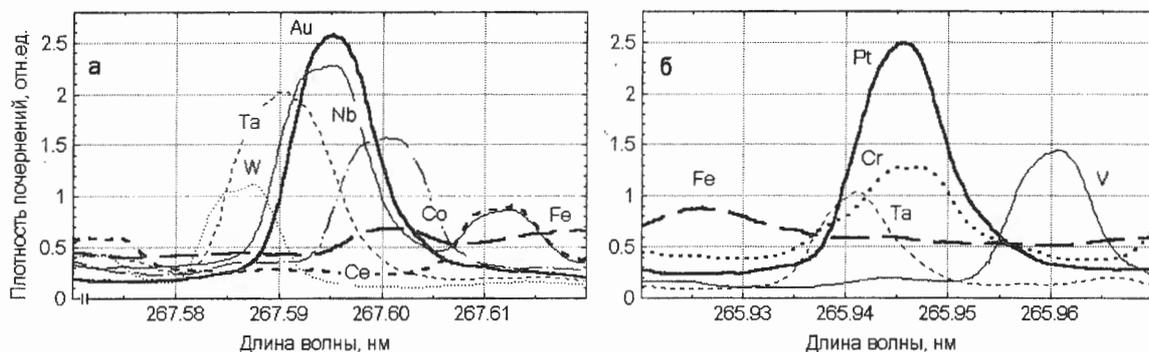


Рис. Спектральное сканирование вблизи линии (нм) исследуемых элементов при их содержании в угольном порошке (%): **а)** Au 267.595 (0.004), **б)** Pt 265.945 (0.036). Линии (нм) мешающих элементов и их концентрации в угольном порошке (%): **а)** Ta 267.590 (0.036), Co 267.601 (1.5), Co 267.598 (1.5), Fe 267.611 (1), Ce 267.612 (3.3), Ce 267.573 (3.3), Nb 267.594 (1), Nb 267.612 (1), W 267.586 (3.3); **б)** Cr 265.946* (3.3), Ta 265.941* (0.036), V 265.960 (1), Fe 265.924 (3.3). * - Длина волны установлена экспериментально.

В качестве примера в таблице даны величины C_I , показывающие в какой степени влияющие элементы Ta, Nb, W и др. могут изменять действительные содержания C_A при определении золота и платины в пробах.

Таблица. Условные концентрации C_I (г/т), дающие вклад наложений линий в измеряемые содержания определяемого элемента.

Основа	Элемент, длина волны (нм)	
	Au 267.595	Pt 265.945
Тантало-ниобиевый концентрат	4203	262
Вольфрамовый концентрат	2.53	118
Медная руда (НРБ)	10.84	2.25

1. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. - Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. - 64 с.
2. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А., Смирнов А.В. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов // ЖАХ. - 1999. - Т. 54, № 8. - С. 877-884.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

А.В. Беляев, В.А. Кутвицкий, Д.В. Дробот

*Московская Государственная Академия тонкой химической технологии
имени М.В. Ломоносова. 117571, Москва, просп. Вернадского, 86.
Тел./факс: 434-8444. E-mail: tetran@deol.ru*

С развитием современных направлений науки и техники резко возрастает потребность в рении, обладающем комплексом уникальных физико-химических свойств и придающим высокое качество материалам на основе других жаропрочных металлов. Увеличение производства рения достигается за счёт расширения сырьевой базы путём вовлечения дополнительных источников получения (в том числе и нетрадиционных) и разработки новых эффективных технологических схем извлечения этого металла.

В нашей стране наиболее богатыми рением являются продукты вулканической деятельности вулкана Кудрявый на острове Итуруп Курильской гряды. В этих продуктах также определено более 20 ценных компонентов, в том числе In, Ge, Bi, La, Sm, Au, Ag. Принципиальная возможность комплексного извлечения рения и других редких элементов из такого сырья диктует необходимость разработки и усовершенствования методик аналитического контроля, связанных с использованием физико-химических методов. Непременным условием становится одновременное экспрессное определение большого числа элементов с достаточно высокой воспроизводимостью результатов. Подобная цель может быть достигнута при использовании современных инструментальных методов анализа, обладающих хорошими метрологическими характеристиками и развитой аппаратурной базой. В настоящей работе показана возможность определения рения в составе различных композиций природного и техногенного происхождения методами рентгенофлуоресцентного анализа, масс-спектрометрии с лазерной абляцией и атомно-эмиссионной спектроскопии.

Высокое давление пара оксидов рения делает невозможным синтез стабильных образцов сравнения (ОС) для этих методов традиционными высокотемпературными способами, однако введение рения в боратно-висмутатную матрицу в виде сложного оксидного соединения позволяет решить эту задачу. Полученные ОС с содержанием 0.005-3.00 масс. дол. ReO_2 (%) использованы при определении рения указанными методами. Предел обнаружения рения при определении его методом РФЛА составляет 0.001 масс. дол.(%) при $S_r=0.03$, а методом МСА — $n \cdot 10^{-6}$ масс. дол.(%) при $S_r=0.1$.

**ЛАЗЕРНАЯ ИСКРОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ И
ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД****Д.А. Большаков, И.А. Нагорный, В.И. Царев***Дальневосточный государственный университет, Владивосток*

Контроль за элементным составом природных и подвергнувшихся антропогенному воздействию вод осуществлялся методом лазерно-искровой спектроскопии. Суть метода в следующем. Мощный лазерный импульс фокусировался на поверхности исследуемой жидкости. Излучение возникшей при этом лазерной искры регистрировалось с помощью монохроматора и прибора с зарядовой связью. Результаты измерения обрабатывались соответствующим программным обеспечением. Стандартные образцы и пробы готовились к эксперименту по общепринятым методикам.

В результате проведенных экспериментов выбраны условия, при которых контраст использовавшихся для определений спектральных линий максимален, а калибровочные графики линейны в широком концентрационном интервале. Привлечение дополнительной информации о собственной нестабильности лазерной плазмы с целью коррекции результатов измерений к стандартным условиям эксперимента позволило снизить ошибку спектроопределений до величин сравнимых с уровнем инструментальных погрешностей. Данным методом определено содержание Ba, Na, Sr в некоторых естественных водоемах и стоках промышленных вод. Показано, что использование метода лазерной искровой спектроскопии позволяет осуществлять контроль над качественным составом природных и промышленных вод в реальном времени и дистанционно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ**Г.А. Валл***ВостСибНИИГГиМС, Иркутск*

Судя по последним публикациям [1,3] проблема определения платиноидов в черных сланцах еще не решена. Прежде всего это вопрос о потерях при разложении, связанных с наличием в пробах углерода. На стандартных образцах черных сланцев КЧС-50 (искусственный) и СЛГ-1 (природный материал) нами было экспериментально доказано, что при обжиге даже при **850-900 °С** (температура определения углерода) в токе кислорода Pt, Pd и Rh не улетучиваются. Не существует каких-либо углеродистых оболочек (фуллерены), которые препятствуют переводу этих элементов в раствор, так как после обычного обжига в муфельной печи при **650 °С** были получены те же результаты, что и после обжига в токе кислорода при высокой температуре, необходимо лишь после обработки фтористоводородной кислотой (она вскрывает силикатные структуры) повторно обжечь нерастворимый остаток.

Главная причина расхождений в межлабораторном эксперименте – это не потери при разложении, а несовершенство применяемых методов выделения МПГ, что, как правило, приводит к завышению результатов. Почти все данные по черным сланцам получены неаттестованными методами. Желание использовать современную аппаратуру и методы вполне понятны, однако не следует пренебрегать тщательным отделением МПГ от мешающих элементов. В работе [1] показано, что нельзя применять НАА после пробирного концентрирования для определения низких содержаний платины, особенно в золотосодержащих рудах. Нельзя также применять ЭТА ААС для непосредственного анализа растворов разложения. По-видимому, это относится и к растворам, полученным после осаждения МПГ тиомочевинной [3]. Пример с месторождением “Наталка”, в котором авторы “подтверждают” свои результаты ссылкой на ПНАА из таблицы 6 [1], достаточно убедителен. Кстати, в этой же таблице есть и данные аттестованного метода (ЦНИГРИ, ПАЭ) и они ниже данных ПНАА на три порядка.

СД-59

Не просто было понять ситуацию с инверсионной вольтамперометрией. На большом цифровом материале мы обнаружили наличие линейной корреляции между результатами определения платины методом ИВ и содержанием золота в этих же пробах. По-видимому, это связано с выбранным авторами способом выделения и концентрирования платины на активированном угле и недостаточной селективностью метода ИВ.

Таким образом, способ отделения и концентрирования МПГ должен обеспечивать отсутствие помех со стороны сопутствующих элементов для каждого конкретного инструментального метода измерения.

Нами для отделения и концентрирования МПГ применялась смесь алкиланилина с ди-н-бутилсульфидом для определения ЭТА ААС с одновременной графической регистрацией сигналов абсорбции аналита и фона. Используя весь объем экстракта (1 мл), из навески 2 г удалось получить пределы обнаружения для Pt и Ir 0.001 г/т, для Pd Rh 0,0002 г/т. Для Pt, Pd и Rh это позволило выйти на кларковые содержания (эти элементы обнаружены практически во всех пробах). По Ru предел обнаружения ограничен холостым опытом и составляет 0.1-0.3 г/т в зависимости от применяемых реактивов.

Правильность результатов определений подтверждена анализами ГСО, СОП, опытами «введено-найдено» и параллельными анализами в ряде лабораторий, принимающих участие в межлабораторном эксперименте, как отечественных, так и зарубежных.

В заключение выражаю благодарность с.н.с. Коротаевой И.Я. и д.х.н. Петрову Л.Л. за полезные дискуссии, предоставление материала образцов КЧС-50, СЛГ-1, СЧС-1 и результатов аттестационных анализов.

Литература.

- [1]. Курский А.Н., Витоженц Г.Ч., Мандругин А.В., Пучкова Г.В. Сб. науч. трудов «Платина России» М., АО Геоинформмарк, 1995, т.2, кн.1., с.159-174
- [2]. Колпакова Н.А., Иванов Ю.А., Коробейников А.Ф. Сб. науч. трудов «Платина России» М., АО Геоинформмарк, 1995, т.2, кн.1., с.181-184
- [3]. Бельский Н.К., Очертянова Л.И., Мустяца В.И., Золотов Ю.А. ЖАХ, 1999, т.54, №1, с.95-100

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПРИБЛИЖЕННОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИ ОБОСНОВАННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ИНТЕНСИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ОТ СОСТАВА
АНАЛИЗИРУЕМОГО МАТЕРИАЛА**

Л.И. Владимирова, Г.В. Павлинский

*НИИ прикладной физики Иркутского госуниверситета
664003 Иркутск, бульвар Гагарина 20,
Fax: (3952)-332140, E-mail: pavlinsky@chem.isu.ru*

Проблема оптимального сочетания возможностей теоретического и экспериментального решения аналитических задач рентгенофлуоресцентным методом остается актуальной. Нами предложена и опробована при выполнении анализа /1/ теоретически обоснованная приближенная модель расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции, которая имеет вид:

$$I_i = k_i \frac{W_i(1 + \sum_j \beta_{ij} C_j)}{1 + a_i W_i + b_i W_i^2}, \quad (1)$$

где $W_i = \frac{C_i \mu_i(\lambda_i)}{\mu(\lambda_i)}$ – фактор химического состава; β_{ij} – поправки на возмущающее влияние элементов.

В настоящей работе предлагается заменить используемый ранее теоретический расчет поправок β_{ij} на их градуировку по образцам известного состава.

Приравнивая отношение интенсивностей, заданных выражением (1) для пробы и образца сравнения (стандарта), нетрудно получить выражение:

$$B_i - 1 = \sum_j \beta_{ij} (C_j^{пр} - B_i C_j^{ст}), \quad (2)$$

$$\text{где } B_i = \frac{N_i^{пр} W_i^{ст} (1 + a_i W_i^{пр} + b_i (W_i^{пр})^2)}{N_i^{ст} W_i^{пр} (1 + a_i W_i^{ст} + b_i (W_i^{ст})^2)}.$$

$N_i^{пр}$ и $N_i^{ст}$ – экспериментальные интенсивности линий элемента i соответственно для пробы и стандарта.

Уравнения (2) позволяют экспериментально определить по набору проб известного состава величины поправок β_{ij} на возмущающее влияние элементов. Соотношение между измеренными и рассчитанными по приближенной формуле (1) интенсивностями рентгеновской флуоресценции устанавливается с помощью тех же градуировочных образцов. Предложенный подход позволяет минимизировать неточности расчета интенсивностей, обусловленные практической невозможностью учесть теоретически многочисленные факторы, влияющие на величину аналитического сигнала.

СД-60

Для оценки качества предложенного варианта решения аналитических задач нами использованы опубликованные в работе /2/ сведения об интенсивностях рентгеновской флуоресценции и содержании элементов в Cr-Fe-Ni – композициях. Вариации содержания: хром от 15 до 27%, железо от 6 до 73%, никель от 15 до 73%. В качестве градуировочных образцов были выбраны семь проб (маркированные в рассматриваемой работе как 5074, 5181, 5324, 5321, 7271, 161 и 1189). За стандарт принята проба 5321.

Решением уравнений (2) получены следующие значения поправок на возмущающее влияние элементов: $\beta_{Ni \rightarrow Fe} = -0.0577$; $\beta_{Ni \rightarrow Cr} = 0.0513$; $\beta_{Fe \rightarrow Cr} = 0.0882$.

Экспериментальные N_i и теоретические I_i интенсивности связаны зависимостями:

$$I_{Cr} = 3.93755 \times 10^{-2} + 2.76630 \times 10^{-1} \times N_{Cr} + 5.06565 \times 10^{-1} \times N_{Cr}^2$$

$$I_{Fe} = -4.7991 \times 10^{-4} + 4.45748 \times 10^{-1} \times N_{Fe} \quad (3)$$

$$I_{Ni} = 9.90596 \times 10^{-4} + 3.75113 \times 10^{-1} \times N_{Ni} + 5.16138 \times 10^{-2} \times N_{Ni}^2$$

Анализ выполняется следующим образом: По уравнениям (3) измеренные интенсивности пересчитываются в интенсивности, используемые в выражении (1). Такие выражения, решенные относительно содержаний определяемых элементов (смотри работу /1/), представляют собой систему, решаемую методом итераций.

Анализ 5-и проб, не участвовавших в градуировке, характеризуется погрешностями, приведенными в таблице. Здесь же даны погрешности способа работы /2/.

Таблица

Погрешности нахождения содержаний хрома, железа и никеля (% отн.) при использовании способа работы /2/ и предложенного в настоящем сообщении.

Элементы	Cr	Fe	Ni
Работа /2/	3.1	0.7	1.3
Наши рез-ты	0.5	0.9	0.26

Видно, что погрешности существенно снизились для хрома и никеля.

Литература:

1. Pavlinsky G.V. and Vladimirova L.I. Approximate model for calculation of X-ray fluorescence intensity and its use in XRF// X-Ray Spectrometry (1999), v.28, p.183-193.
2. Raspberry S.D., Heinrich K.F.J. Calibration for interelement effects in X-ray fluorescence analysis// Analyt.Chem.(1974), v.46, p.81-89.

ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД В ПОЛОМ КАТОДЕ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Н.В. Галдина, О.В. Шуваева, А.И. Сапрыкин, В.А. Герасимов

*Институт неорганической химии СО РАН,
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3.
Факс: 34 44 89, E-mail: gald@che.nsk.su*

Данная работа посвящена исследованию возможностей тлеющего разряда в графитовом полом катоде в качестве источника возбуждения спектров в атомно-эмиссионной спектрометрии (ТРПК-АЭС). Использование ТРПК-АЭС обеспечивает возможность определения микроэлементов на уровне 10^{-8} - 10^{-12} г, в том числе и трудновозбудимых элементов (S, Se, Te, As, P, галогены) при низком спектральном фоне, что весьма проблематично для АЭС с другими источниками возбуждения, дающими слабоинтенсивные спектральные линии трудновозбудимых элементов на сплошном спектральном фоне. К сожалению аналитические возможности ТРПК как источника возбуждения атомных спектров реализованы не полностью.

В рамках настоящего исследования разработана мобильная конструкция ТРПК, для которой проведена оптимизация электрических (сила разрядного тока, напряжение горения), газодинамических (давление рабочего газа) и геометрических (диаметр и глубина полости катода) параметров устойчивого протекания тлеющего разряда. Регистрация спектров проводилась с использованием МАЭС (многоэлементного анализатора эмиссионных спектров на основе фотодиодной линейки), обеспечивающего визуализацию спектров, измерение интенсивностей спектральных линий, временную развертку и обработку спектральной информации.

Авторами изучены закономерности формирования аналитического сигнала в зависимости от температуры катода, величины разрядного тока, давления рабочего газа, времени экспозиции. Получены калибровочные графики для Cd, Cu, Pb, Zn, линейные в диапазоне абсолютных содержаний 10^{-6} - 10^{-12} г. Предварительные эксперименты с применением ТРПК-АЭС для прямого анализа водных растворов показали возможность определения Cd, Cu, Pb, Zn, на уровне концентраций от мкг/л до мг/л при уровне погрешности не выше 15%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS)

П.А. Герасимов, А.И. Сапрыкин*, Г.Н. Аношин, Н.П. Голованова, В.Г. Цимбалист

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск

**Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

Проблема определения редкоземельных элементов (РЗЭ) в горных породах и минералах до настоящего времени остается актуальной, поскольку отношения различных РЗЭ (например, La/Yb, La/Lu и др.), а также нормированные тренды распределения редких земель являются тонкими геохимическими индикаторами различных геолого-петрологических процессов. Но особенно широко данные по геохимии РЗЭ используются для реставрации палеогеодинамических обстановок, что имеет не только важное теоретическое, но и большое практическое значение, так как многие месторождения минерального сырья, в том числе крупные и уникальные, приурочены к конкретным геодинамическим обстановкам, определяющим формирование этих месторождений.

В практике аналитической геохимии при определении РЗЭ в разнообразных геологических материалах часто используются: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭА-ИСП). К сожалению, эти методы, имея недостаточно низкие пределы обнаружения, не позволяют проводить определение РЗЭ в ультраосновных породах, в которых содержания этих элементов находятся на уровне $10^{-7}\%$ или 10^{-8} ppb. Наиболее перспективным для одновременного определения РЗЭ в горных породах является использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Нами разработана методика ICP-MS определения РЗЭ в горных породах, основанная на методе внутреннего стандарта и использовании коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ), полученных при анализе стандартного образца габбро СГД-1А. Выбор СГД-1А обусловлен прежде всего тем, что этот стандарт аттестован на все редкоземельные элементы, за исключением лютеция; доступен и широко применяется в аналитических лабораториях для анализа пород основного состава. Недостатком СГД-1А является относительно низкая правильность аттестованных концентраций РЗЭ (от 3,5 до 20%).

Работа выполнена на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой фирмы «ELEMENT», (Finnigan, Германия). Пробы для ICP-MS анализа получали путем разложения навески 0,5 г СГД-1А концентрированными кислотами (HF, HNO₃, HClO₄), затем растворы упаривали до влажных солей. Исходный раствор представлял собой 2% раствор HNO₃. Непосредственно перед выполнением ICP-MS анализа его разбавляли 2% HNO₃ в 10, 50, 100 и 500 раз. Растворы вводили в плазму через распылитель Майнхарда с помощью перистальтического насоса со скоростью 70 мкл/мин. Перед началом измерений проводили оптимизацию газовых потоков по интенсивности сигнала изотопа ¹¹⁵In⁺. Задавали: разрешение (M/ΔM) -300; диапазон сканирования: 138-181 а.е.м., время сканирования – 2 сек., число проходов – 100; тип сканирования – магнитное.

Расчет концентраций РЗЭ выполняли методом внутреннего стандарта в качестве которого был выбран элемент неодим (аналитический изотоп ¹⁴⁴Nd⁺). Большое сходство физико-химических свойств РЗЭ позволяет использовать единый внутренний стандарт. Для расчета выбирали наиболее распространенные и свободные от изобарных наложений изотопы. Поскольку содержание гидридов, оксидов и гидроксидов РЗЭ в масс-спектрах ICP-MS не превышает 0,05 - 1% [1], их вклад в аналитический сигнал не превышает 0,5 - 5%, что, учитывая вариацию аттестованных концентраций РЗЭ, позволяет им пренебречь.

Значения коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ), рассчитанные по трем стандартным растворам (10, 100 и 500-кратно разбавленным), равны: La – 1,16; Ce – 1,11; Sm – 1,16; Eu – 1,33; Gd – 0,91; Ho – 1,23; Er – 1,15; Tm – 0,86; Yb – 1,21, и 1,0 для Pr, Tb, Dy и Lu, что объяснимо, учитывая близость физико-химических свойств РЗЭ. Относительные погрешности определения концентраций РЗЭ в растворах с учетом КОЧ составляли 0,5-3 %, 0,5-4 % и 1-7 % для 10, 100 и 500-кратного разбавления. Пределы обнаружения, оцененные по интенсивности аналитических сигналов РЗЭ в 500-кратно разбавленном растворе и вариации фона контрольного опыта (3σ_ф - критерий), составляли 5 - 50 пкг/л.

1. *Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Путьшев А.А.* Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии. // Аналитика и контроль, 1998. - № 3-4. – С. 14.

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ
В ВОДНЫХ СРЕДАХ****И.В. Голубцов, Т.И. Шурупова, М.В. Короленко**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
119899, Москва, В-234, ГСП-3, Ленинские горы.
E-mail: YAS@radio.chem.msu.ru*

В работе предложен вариант рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), позволяющий надежно определять $\geq 10^{-3}$ мкг/мл ртути в различных водных средах. Методика РФ-определения включала в себя начальную стадию концентрирования ртути на модифицированном силикагеле, имеющем хорошую кинетическую характеристику, повышающую экспрессность анализа. Сорбцию ртути (II) из растворов на 0,1 г сорбента осуществляли как в динамических (1), так и в статических (2) условиях в течение 30 мин в уксуснокислой среде (рН 2-3) при комнатной температуре. После фильтрования (2) сорбент промывали, высушивали, растирали до тонкодисперсного порошка и анализировали на РФ-спектрометре по аналитической линии ртути $L_{\beta 1}=30,19$ (кристалл-анализатор LiF, W-анод). Несмотря на то, что для полноты сорбции 1 мкг - 1 мг Hg(II) достаточно 0,1 г сорбента, на практике использовали 0,2 г сорбента, т.к. это количество полностью, без пустот покрывает окно кюветы при РФ-определении. Модельные растворы объемом 20 мл содержали от 1 до 20 мкг/мл ртути. После сорбции в оптимальных условиях (1) и измерения $I_{\text{фл}}$ сорбента со ртутью получали графический вариант зависимости интенсивности флуоресценции $I_{\text{фл}}$ от C_{Hg} .

В анализируемых объектах может присутствовать метилртуть, которая при вышеуказанном рН не сорбируется, поэтому на практике метилртуть предварительно разлагают перманганатом по известной методике, а после сорбции общую ртуть определяют по разработанной методике на РФ-анализаторе. Так анализировали образцы объемом 1 л, содержащие 5 мкг Hg.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И.В. Голубцов, Т.И. Шурупова

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
119899, Москва, В-234, ГСП-3, Ленинские горы.
E-mail: YAS@radio.chem.msu.ru*

Целью настоящего исследования явилась разработка аналитической методики определения выщелачивания стронция из цементных матриц, моделирующих блоки с радиоактивными отходами. Методика позволяет проводить экспресс РФ-определение стронция без деструкции образца и без радиоактивных индикаторов в обычной химической лаборатории.

Первоначально готовили серию стандартных образцов одного и того же сырьевого состава (1 часть портландцемента, 3 части кварцевого песка и вода), в которые замешивали 50 мг стронция в виде раствора. После твердения смеси в одинаковых формах вначале получали образцы-таблетки, а затем погружали их в дистиллированную воду на разное время. Количество перешедшего в раствор стронция определяли графически из зависимости интенсивности флуоресценции от C_{Sr} (0-5 мг/мл), используя для расчета аналитическую линию стронция $K_{\alpha}=25,10$ (кристалл-анализатор LiF). Дополнительно изучали влияние ряда сопутствующих элементов (Fe, Al, Mg, Si) на определение стронция в растворах.

Другой этап исследования предусматривал оценку возможности РФА для определения равномерного распределения стронция по всей массе затвердевшего бетона. Распределение стронция в образце оценивали по изменению или отсутствию изменения интенсивности флуоресценции на поверхности таблеток путем неоднократного снятия монослоя. В этом случае возможно дополнительно применить метод автордиографии с ^{90}Sr .

АНАЛИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ РФЭС

В.Б. Гончаров, А.И. Низовский*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. Акад. Лаврентьева 5, факс: (007) 3832343056, E-mail: gvb@catalysis.nsc.su.*

**Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова, Омск*

Литий относится к числу наименее изученных элементов поверхностными методами анализа: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и электронной Оже-спектроскопией. Это обусловлено следующими причинами: 1) обладая тремя электронами, литий имеет Оже переход KLL серии, но в составе химических соединений ионы Li^+ практически не дают Оже спектра вследствие низкой заселенности L - оболочки; 2) стандартный метод РФЭС также малоэффективен вследствие низкого сечения фотоионизации 1s уровня Li, $\sigma_{\text{Li}1s}/\sigma_{\text{C}1s}=0,06$ (для излучения $\text{MgK}\alpha$).

Одним из способов повышения чувствительности метода РФЭС является выполнение условий работы в максимуме сечения фотоионизации атомного уровня, т.е. при энергии квантов превышающей порог фотоионизации на 50-70 эВ. Это условие может быть легко реализовано при использовании источников синхротронного излучения, либо дискретных источников рентгеновского излучения (применительно к анализу литийсодержащих соединений) в диапазоне энергий 130-150 эВ.

Используя источник рентгеновского излучения $\text{ZrM}\xi$ ($h\nu=151,4$ эВ) в серийном фотоэлектронном спектрометре VG ESCA-3 был исследован ряд соединений лития (LiF , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , LiAlH_4) и измерено относительное сечение фотоионизации 1s уровня лития. Было найдено, что для данного уровня $\sigma_{\text{Li}1s}(\text{ZrM}\xi)/\sigma_{\text{Li}1s}(\text{MgK}\alpha) = 7 \cdot 10^2$.

Используя данную методику исследован состав поверхности кальций оксидных катализаторов окислительной димеризации метана, допированных литием. Показано, что данная методика пригодна для анализа реальных образцов катализаторов с содержанием ~1 вес. % и менее, которые не могут быть исследованы методиками стандартных РФЭС и ОЭС.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЧВ, РАСТЕНИЙ И БИОПРОБ В БИОМОНИТОРИНГЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.Н. Гончарова, Т.И. Утенкова, Г.Б. Недвецкая, Е.Ф. Рохина

*Иркутский государственный университет, химический факультет
664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, 1. E-mail: GUZUK@mail.ru*

Город Иркутск испытывает техногенные нагрузки длительное время, поэтому загрязнение тяжелыми металлами столь велико, что снижается возможность экосистемы к самоочищению и восстановлению. Особую тревогу вызывает загрязнение свинцом индустриального происхождения. Одним из мероприятий по охране окружающей среды от свинцового загрязнения является выявление территорий, загрязненных свинцом, и создание постоянной системы контроля за содержанием свинца в организме детей.

В данной работе представлены результаты мониторинга за содержанием тяжелых металлов в почвах Академгородка г. Иркутска в период 1996 - 1999 гг., при проведении которого были выявлены участки с повышенными содержаниями свинца и превышающими предельно допустимые.

Для изучения механизма накопления тяжелых металлов в почвах был проведен анализ гуминовых кислот, выделенных из почв различной загрязненности. Наибольшее извлечение гуминовыми кислотами отмечено для ртути и свинца.

Степень накопления свинца в организме детей оценивали по его содержанию в волосах и молочных зубах. В качестве индикатора экологической загрязненности среды использовали отношение содержания свинца к содержанию марганца в молочных зубах.

Впервые представлены результаты исследований по возможности очищения загрязненных почв с помощью топинамбура (ТПБ) - популярной в нашей стране культуры, уникальный биохимический состав которой определил его использование для пищевых, кормовых, лекарственных и технических целей. В основе экологического способа лежит установленный факт, что при возделывании ТПБ в условиях с

СД-66

повышенным загрязнением токсичными веществами происходит их накопление в зеленой массе растений.

Для аналитического контроля тяжелых металлов в почвах, ТПБ, гуминовых кислотах, волосах и зубах была использована разработанная в спектральной лаборатории ИГУ схема экспрессного анализа методами атомной оптической спектроскопии. Для определения содержания свинца и олова в почвах применяли спектрографический анализ из воздушно-сухой пробы введением ее в дуговую плазму воздушной струей на спектральной установке "Полюс-2" и фотографированием спектра излучения на дифракционном спектрографе ДФС-8-1. Содержание ртути, свинца, цинка и меди определяли в растворах после кислотного разложения проб при воздействии ультразвуком последовательно: ртуть - на ртутном анализаторе "Юлия -2"; свинец, цинк и медь - на атомно-абсорбционном спектрометре "AAS - 1" (Германия) в пламени пропан-воздух.

Ультразвуковой способ переведения в раствор (патент России №2129263/ Гончарова Н.Н. и др.// ИГУ, г. Иркутск) позволил экспрессно проводить изучение загрязненности почв в комплексе с биологическими пробами различного состава: растениями, гуминовыми кислотами и биосубстратами детей.

В работе принимали участие ученики старших классов школы №19 Академгородка и студенты химического факультета ИГУ, выполнявшие курсовые и дипломные работы.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ РЕГРЕССИОННЫХ УРАВНЕНИЙ СВЯЗИ

Ш.И. Дуймакаев, А.А. Вершинин, Т.Г. Дуймакаева

*Ростовский государственный университет
Ростов-на-Дону, 344090, ул. Зорге 5, e-mail: kaskad@jeo.ru, alexv0@jeo.ru*

Применительно к РСФА «ненасыщенных» образцов в рамках подхода [1] обоснована целесообразность использования – с целью нахождения величины превышения δ (по сравнению с единицей) нормировочного множителя к величине интенсивности флуоресценции элемента A – следующего выражения с учетом обозначений в [1]:

$$\delta = a \left(\frac{1}{\sum_i C_i} - 1 \right) \frac{\mu_m^{\text{эфф}}}{\mu_{m(1+A)}}, \quad (1)$$

где

$$\mu_{m(1+A)} = \frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}. \quad (2)$$

Записанная в развернутой форме для 4-компонентного образца величина $\mu_m^{\text{эфф}}$ имеет вид

$$\mu_m^{\text{эфф}} = \mu_{m(1+A)} C_A + \mu_{m(1+B)} C_B + \mu_{m(1+D)} C_D + \mu_{m(1+E)} C_E. \quad (3)$$

Величина a — единый для всех элементов пробы эмпирический коэффициент; φ и ψ — образуемые с поверхностью образца углы падения первичного и выхода флуоресцентного излучения.

Градуировка уравнений Лукаса-Туса выполняется по массивным образцам.

Эксперимент на математической модели в приближении возбуждения флуоресценции монохроматическим рентгеновским первичным излучением подтвердил корректность развиваемого здесь подхода.

Отказ — с целью простоты — от учета ослабления пробой (μ_{m1}) первичного излучения в формулах (1) – (3) приводит к небольшой потере точности результатов анализа.

Литература

1. Дуймакаев Ш.И., и др. / Тез. докл. III Всероссийской конференции «Экоаналитика – 98», Краснодар, 1998. – С. 129-130.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД НА СПЕКТРОМЕТРЕ VRA-30 И НА ПОЛЯРИЗАЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

Б.Ж. Жалсараев

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ

На кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре VRA-30 в течение ряда лет выполняется до 15-18 тысяч элементоопределений в год.

Для повышения качества анализов и эффективного использования прибора приняты следующие меры:

- анализ ведется по группам элементов с близкими условиями возбуждения и детектирования, что позволило заметно уменьшить затраты времени на смену проб, на измерение реперных и фоновых точек, а также полнее учитывать взаимное влияние элементов;
- анализируются в основном до 20 примесных элементов, которые можно измерить без вакуума с порогами определения на уровне или ниже их кларков;
- используется самая простая пробоподготовка - навеска пробы засыпается в кювету и уплотняется вручную;
- имеющийся набор из 220 стандартных кювет позволяет производить анализ без частой смены рентгеновских трубок.

В геохимических пробах анализируются **Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba**, а в рудных и геоэкологических пробах - **Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, W, Pb, Bi, Th**.

Отметим, что возможности анализа элементов тяжелее молибдена на спектрометре VRA-30 резко ухудшаются. Ограничена и производительность из-за того, что аналитические линии сканируются последовательно во времени.

Для анализа элементов со средними атомными номерами разрабатывается поляризационный рентгеновский спектрометр (ПРС) с полупроводниковым детектором с увеличенной на порядок светосилой [1].

Габариты камеры спектрометра 200×200×120 мм, отсутствует сложная механическая система. В ПРС используется источник рентгеновского излучения спектрометра VRA-30.

На порядок снижен фон тормозного излучения и загрузка детектора рассеянным от пробы излучением. Контрастность аналитических линий в районе серебра - бария повышена в 30 - 50 раз по сравнению с VRA-30. Такое повышение контрастности обусловлено как поляризацией излучения, так и более высокой разрешающей способностью полупроводникового детектора в диапазоне энергии выше 20-25 кэВ.

Обсуждается рентгенооптическая схема и аналитические параметры ПРС.

Для рентгеноспектрального анализа существенно то, что снижены пороги обнаружения элементов с порядковыми номерами больше 42-45. Рассматривается возможность анализа редкоземельных элементов по излучению К-серии. Достоинство ПРС - возможность одновременного анализа широкого круга элементов при простейшей пробоподготовке без химического разложения в достаточно представительной навеске 1-10 г. При необходимости можно использовать и предварительное концентрирование.

1. Жалсараев Б.Ж. Устройство для рентгенофлуоресцентного анализа.

Патент №2130604 по заявке от 27.03.97.

**ОРИГИНАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО
СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО И ИНТЕГРАЛЬНОГО
АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

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

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

**Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск*

***ООО «ВМК- Оптоэлектроника», Новосибирск*

Атомно-эмиссионный спектральный анализ исторически является самым информативным методом исследования вещества. Применение компьютеров позволяет не только автоматизировать отдельные операции анализа и во много раз его ускорить, но и в полной мере использовать методы статистического подхода к оценке аналитического сигнала, построению и исследованию градуировочных зависимостей, накоплению и обработке экспериментальных данных.

Сцинтилляционный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа является одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения благородных металлов, платиноидов и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах.

Сцинтилляционный способ имеет существенные преимущества перед другими методами анализа в экспрессности, производительности, и низкой стоимости одновременного многоэлементного определения, кроме того, есть возможность определения минеральной формы нахождения определяемого элемента. Основой для разработки сцинтилляционного метода эмиссионного спектрального анализа послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина вспышек аналитического сигнала - спектральных линий определяемых элементов. Распределение по времени вспышек содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. Практические возможности сцинтилляционного метода исследованы в работах Я.Д. Райхбаума, С.И. Прокопчука и др., однако до последнего времени этот метод не получил достаточного распространения в аналитической практике из-за отсутствия хорошего аппаратного оформления.

При разработке экспериментальной установки ставилась задача использовать как высокую информативность прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа, так и

СД-69

экспрессность и возможности сцинтилляционной методики. Это оказалось возможным благодаря подбору оптимального источника возбуждения спектров; спектрографов, обладающих достаточным разрешением и высокой светосилой; регистрации спектров с помощью фотодиодных линеек с твердотельными детекторами, имеющими высокую чувствительность в выбранном диапазоне длин волн.

Для сцинтилляционного метода анализа необходим источник, обладающий такой температурой, чтобы за время пребывания частицы в плазме эффективно прошла атомизация и испускание спектральных линий определяемых элементов. В этом отношении представляется перспективным применение двухструйного плазмотрона с нерасходуемыми электродами. Плазма такого источника имеет температуру, оптимальную для возбуждения большинства элементов платиновой группы. Стабильность свойств плазмы, сравнимая со стабильностью пламен, должна обеспечить высокую точность и воспроизводимость результатов анализа.

Оригинальная экспериментальная установка позволяет одновременно из одной навески проводить атомно-эмиссионное спектральное определение большой группы элементов и сцинтилляционный анализ на золото и платину. Установка состоит из дугового двухструйного аргонового плазмотрона и двух дифракционных спектрографов ДФС-8 и ДФС-458. Спектрограф ДФС-458 оснащен многоканальным анализатором МАСИ-10, с помощью которого регистрируется спектр плазмы в диапазоне 230-360 нм. С помощью этого прибора проводится многоэлементный атомно-эмиссионный спектральный анализ [1]. Спектрограф ДФС-8 предназначен для проведения сцинтилляционных измерений. В кассетной части прибора установлена фотодиодная линейка с твердотельными детекторами, позволяющая регистрировать узкую область спектра и использовать экспозиции в несколько миллисекунд, что дает возможность регистрировать вспышки от каждой частицы пробы. Вся обработка спектральной информации проводится на компьютере по разработанным комплектам программ, включающих статистическую обработку как аналитических сигналов от параллельных экспозиций, так и конечных результатов расчета определяемых концентраций.

1. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А., Смирнов А.В. // Журнал аналитической химии, 1999, т.54, №8, с. 877-884.

**АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА И ТАНТАЛА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ БОРИДОВ ТАНТАЛА**

Т.Г. Кашулина, Г.В. Короткова, Н.В. Серба, В.С. Басков

*Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева, КНЦ РАН,
184200, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, ул. Ферсмана, 26а,
тел.: (815-55) 79-304; e-mail: lab32@chemy.kolasc.net.ru*

Одним из перспективных методов синтеза боридов тугоплавких металлов является электролиз расплавленных солей. С целью обеспечения оперативного и надежного аналитического контроля процесса электрохимического синтеза боридов тантала нами разработаны унифицированные экспрессные методики атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения бора и тантала. Анализ проводился на ICP - спектрометре "Plasma 400" в диапазоне концентраций от 1 до 100 мкг/см³ после сплавления боридов с гидроксидом и пиросульфатом калия по растворам сравнения, содержащим компоненты плавня. Такие способы вскрытия образцов связаны с устойчивостью боридов тантала к действию минеральных кислот и позволяют избежать потери бора на стадии разложения и тантала после перевода плава в раствор. Применение такого способа эталонирования объясняется невозможностью разбавления анализируемых растворов и позволяет учесть матричные и взаимные влияния. Правильность предлагаемых методик подтверждена анализом стандартных образцов состава, сопоставлением с результатами химического анализа и методом добавок. Предложенные методики сокращают время проведения анализа и имеют метрологические характеристики, не уступающие традиционным химическим методам.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ EDXRF ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОРОИДАЛЬНЫХ ФОКУСИРУЮЩИХ СИСТЕМ ИЗ ВЫСОКООРИЕНТИРУЕМОГО ПИРОГРАФИТА (HOPG)**Ю.П. Колмогоров, В.А. Трунова*, И.Г. Григорьева**, А.А. Антонов*****Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск***Институт неорганической химии СО РАН, 530090, Новосибирск****Институт конструкционных материалов из графита, 111524, Москва*

Для решения ряда геохимических проблем в ультраосновных и основных породах, а также в отдельных зернах мономинеральных фракций необходимо определение элементов Rb, Sr, Y, Zr, Nb на уровне следовых содержаний. Эти элементы совместно с лантаноидами являются, как всем хорошо известно, геохимическими индикаторами процессов формирования пород земной коры. Удовлетворить таким аналитическим требованиям для образцов горных пород и минералов с объемным весом от нескольких десятков миллиграмм до нескольких сотен микрограмм сможет сравнительно ограниченный ряд методов и технических решений: ионный микрозонд (PIXE), индуктивно связанная плазма (ICP-MS), энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ). Для решения вышеуказанных аналитических задач нами предложен и реализован наиболее простой и доступный метод EDXRF на рентгеновской трубке с использованием тороидальных двоякоизогнутых фокусирующих систем из высокоориентированного пиролитического графита (HOPG). Существующие же технические решения в области EDXRF, как то: вторичная мишень, селективная фильтрация, поляризация первичной радиации не позволяют решать поставленные задачи ввиду их низкой эффективности.

В основе предложенной нами методики оригинальная рентгенооптическая схема энергодисперсионного спектрометра. Тороидальный фокусирующий широкополосный монохроматор из пиролитического графита (схема фокусировки по Иоганну) располагается между фокальной точкой анода рентгеновской трубки и фокальной точкой исследуемого образца. Геометрические размеры монохроматора (фокусное расстояние,

угол отражения по Брэггу) выбраны таким образом, чтобы пропускать характеристическое излучение материала анода трубки, т.е. в нашем случае $AgK\alpha$.

Тороидальный фокусирующий дисперсионный полосовой фильтр из пиролитического графита (схема фокусировки по Иоганну) располагается на пути вторичного флуоресцентного излучения исследуемого образца к твердотельному детектору Si (Li). Геометрические размеры дисперсионного полосового фильтра (фокусное расстояние, угол отражения по Брэггу) выбраны таким образом, чтобы центр полосы пропускания приходился на средний из регистрируемой полосы элементов Rb ÷ Nb, т.е. на Y.

Данная рентгенооптическая схема спектрометра в отличие от существующих позволила создать светосильный монохроматор и полосовой фильтр, которые в свою очередь позволили определять вышеуказанные элементы в малых навесках горной породы (до 30 мг), а также в отдельных зернах мономинералов (до 100 мкм) с пределом обнаружения около 0,1 ppm.

С помощью разработанного нами спектрометра и аттестованного Госстандартом России как средство измерения за последние 10 лет проанализированы редкие элементы Rb ÷ Nb в пробах ультраосновных и основных пород, а также в отечественных и зарубежных стандартах горных пород в объеме порядка 10000 проб.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА ФОТОАКУСТИЧЕСКИЕ
ИК-СПЕКТРЫ УГЛЕЙ****И.А. Коробецкий, Е.С. Шудриков**

Центр новых технологий глубокой переработки угля и сертификации, ОАО “Уголь-С”,
а/я 2309, Кемерово, 650044, Россия,
тел.: 3842-360826, факс: 3842-250895, e-mail: evgeniy@coal-c.ru

Анализ углей традиционными методами ИК-спектроскопии затруднен и имеет множество недостатков. Метод фотоакустической ИК-спектроскопии не имеет характерных для классических методов недостатков. В целом можно сказать, что метод фотоакустики – молодой, но очень перспективный. Применительно к исследованию углей метод фотоакустики недостаточно изучен, поэтому представляется актуальным исследование его некоторых методических особенностей.

В данной работе изучено влияние размеров частиц угля на фотоакустический спектр. В качестве объекта исследования служил образец угля марки “Д” аналитической крупности.

Для измельчения была использована планетарная мельница Pulverisette-7 фирмы “Fritsch” (рабочий сосуд и мелющие тела изготовлены из диоксида циркония). Инфракрасные спектры образцов регистрировались на инфракрасном фурье-спектрометре System-2000 фирмы “Perkin-Elmer” с использованием фотоакустического детектора МТЕС Model 200.

Установлено, что в процессе измельчения образца угля происходит увеличение интенсивности фотоакустического сигнала во всем исследованном интервале частот (450 – 4000 см⁻¹). Площади полос поглощения после 15 мин. измельчения увеличиваются в 1,3 раза по отношению к первоначальному значению. Для количественного анализа воспользуемся расчетной величиной:

$$\Delta S = \frac{S_0 - S_X}{S_X} \cdot 100\%,$$

где S_0 – площадь полосы до измельчения, S_X – площадь полосы после измельчения в течение X мин..

На рис.1 показаны зависимости площадей полос поглощения валентных и деформационных колебаний ароматических С-Н связей от времени измельчения угля в планетарной мельнице.

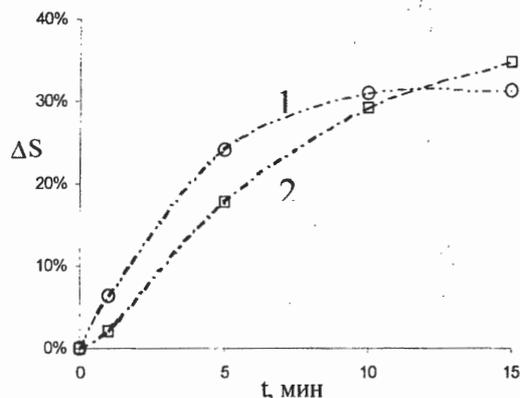


Рис.1. Относительное изменение площадей полос поглощения в фотоакустическом ИК-спектре при измельчении: 1- деформационные колебания ароматических С-Н связей ($700-900 \text{ см}^{-1}$), 2 - валентные колебания ароматических С-Н связей ($3000-3100 \text{ см}^{-1}$).

Относительное изменение площади полосы поглощения валентных колебаний не пропорционально изменению площади поглощения деформационных колебаний. Для объяснения этого экспериментального результата была применена теория фотоакустического эффекта по Розенцвейгу и Гершо [1,2], которая наглядно демонстрирует образование фотоакустического эффекта.

По теории Розенцвейга и Гершо фотоакустический сигнал зависит от взаимного соотношения следующих величин: μ , l_B , l_s .

l_s – толщина образца (в нашем случае размер частиц),

l_B - длина оптического поглощения (глубина проникновения ИК-излучения),

μ - длина тепловой диффузии (глубина проникновения тепловых волн).

В свою очередь:

$$\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\nu}}$$

где α - коэффициент температуропроводности, ν - частота модуляции ИК-излучения.

$$\nu = 2\pi\omega$$

где ω - частота падающего ИК-излучения (см^{-1}), ν - скорость подвижного зеркала интерферометра (в данном исследовании $\nu = 10^{-3} \text{ м/с}$).

Интенсивность фотоакустического сигнала зависит от соотношения между μ_B и l_s , а непропорциональность относительного изменения площадей полос поглощения валентных и деформационных колебаний обусловлена зависимостью μ от частоты падающего ИК-излучения.

Литература.

1. Rosencwaig A., Gersho A. - Science, 1975, vol. 190, N1214, pp. 556 - 557.
2. Rosencwaig A., Gersho A. - J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, N 1, pp. 64 - 69.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДИК ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ МЕХАНОДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ**И.А. Коробецкий, Е.С. Шудриков, О.А. Богачева**

*Центр новых технологий глубокой переработки угля и сертификации, ОАО “Уголь-С”,
а/я 2309, Кемерово, 650044, Россия,
тел.: 3842-360826, факс: 3842-250895, e-mail: evgeniy@coal-c.ru*

Проведено немало работ, сравнивающих спектры индивидуальных веществ, полученные разными методами. Несмотря на это, в литературе нет экспериментальных данных о сравнении методов фотоакустической спектроскопии и таблетирования с КВг применительно к изучению ископаемых топлив. Актуальность подобных исследований обусловлена наличием множества преимуществ метода фотоакустической спектроскопии перед другими традиционными методами съемки ИК-спектров нерастворимых сильнопоглощающих твердых веществ.

В данной работе использовались образцы аналитической крупности каменного угля марки “Д”, тяжелого нефтяного остатка и их смеси. Тяжелый нефтяной остаток был получен дистилляцией нефти до температуры 560°C. Смесь угля с остатком дистилляции нефти приготавливалась смешением образцов угля и нефтяного остатка в соотношении 1:1.

Для механической обработки образцов была использована планетарная мельница Pulverisette-7 фирмы “Fritsch” (рабочий сосуд и мелющие тела изготовлены из диоксида циркония). Инфракрасные спектры образцов регистрировались на инфракрасном фурье-спектрометре System-2000 фирмы “Perkin-Elmer” с использованием фотоакустического детектора МТЕС Model 200 и методики прессования с КВг.

Для корректного сравнения результатов измерений введем параметр X:

$$X = \frac{S(CH_{al})}{S(CH_{ar})},$$

где $S(CH_{al})$ – площадь полосы поглощения валентных колебаний алифатических связей С-Н (2810-3000 cm^{-1}), $S(CH_{ar})$ – площадь полосы поглощения валентных ароматических связей С-Н (3000-3100 cm^{-1}).

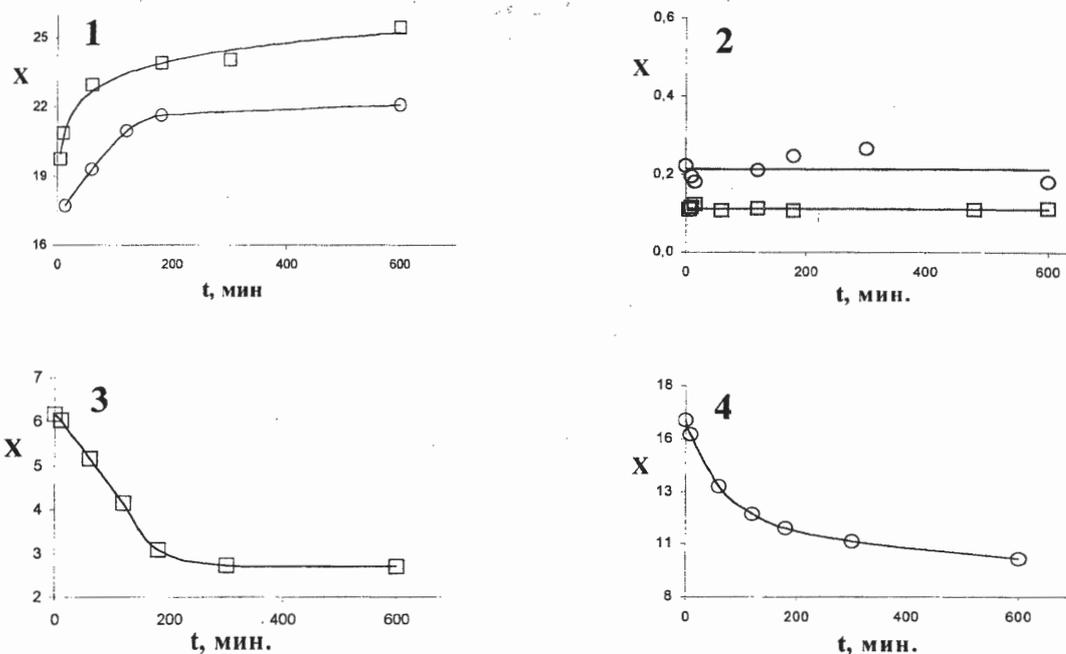


Рис.1. Зависимость параметра X от времени измельчения образцов в планетарной мельнице: 1–уголь; 2–тяжелый нефтяной остаток; 3,4 –смесь угля с тяжелым нефтяным остатком (\square – фотоакустическая спектроскопия, \circ – метод таблетирования с KBr).

На рис.1 показана зависимость параметра X от времени измельчения образцов в планетарной мельнице. Анализ экспериментальных данных показывает, что нет точного совпадения результатов измерений, полученных разными методиками. Однако зависимость параметра X от времени механического воздействия на образец как для фотоакустической ИК-спектроскопии, так и для методики таблетирования с KBr имеет сходный характер.

Согласно теории фотоакустического эффекта по Розенцвейгу и Гершо [1,2] фотоакустический сигнал зависит не только от оптических и термофизических свойств образцов, но и от частоты модуляции ИК-излучения. В данном исследовании частота модуляции $\nu = \nu \cdot \omega$, где ν - скорость подвижного зеркала спектрометра (см/с), ω - частота падающего ИК-излучения (см^{-1}). Совместное влияние всех этих факторов приводит к различию абсолютных значений результатов измерений, полученных методами фотоакустической спектроскопии и прессования с KBr.

Литература.

1. Rosencwaig A., Gersho A. - Science, 1975, vol. 190, N1214, pp. 556 - 557.
2. Rosencwaig A., Gersho A. - J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, N 1, pp. 64 - 69.

**СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ
СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ****В.А. Кутвицкий, А.А. Попов*, В.А. Бузановский***

*Московская Государственная Академия тонкой химической
технологии имени М.В. Ломоносова. 117571, Москва, просп. Вернадского, 86.
Тел./факс: 434-8444, E-mail: tetran@deol.ru
*АО «НПО «ХИМАВТОМАТИКА».
129226, Москва, ул. Сельскохозяйственная, 12а. Тел. 181-6012.*

Развитие современной техники предполагает широкий поиск и создание способов синтеза новых оксидных соединений, обладающих заданными физическими свойствами. Решение этой задачи невозможно без всестороннего исследования этих материалов и в первую очередь без разработки инструментальных методов анализа их состава.

Современные физико-химические методы анализа базируются на применении стандартных образцов состава, синтез которых представляет собой самостоятельную научную и практическую задачу. Решение её в настоящее время осуществляется применительно к тому или иному конкретному материалу (или группе родственных материалов) с целью использования полученных образцов при проведении определённого метода анализа.

Более эффективным подходом к этой проблеме является применение в качестве стандартных образцов полифункциональных материалов, пригодных для использования в различных методах ФХМА.

С этой целью исследована возможность применения в аналитическом контроле стекловидных материалов на основе системы $Vi_2O_3 - V_2O_3$. Проанализированы кинетические закономерности растворения различных оксидных соединений со структурами лангасита, граната, шпинели, силленита в расплаве висмутатно-боратной смеси и показано, что во всех случаях лимитирующей стадией процесса является диффузия. Рассчитанные значения диффузионных параметров позволили установить оптимальные режимы проведения процесса растворения с целью получения однородного гомогенного материала при закалке расплава в «холодный» тигель.

Анализ однородности полученных стекловидных образцов, рабочая поверхность которых не требовала дополнительной механической обработки при их использовании, проводился с помощью методов локального рентгенофлуоресцентного и люминесцентного методов анализа путём сопоставления рассчитанного и теоретического критерия Кохрена. Полученные результаты позволили констатировать высокий уровень однородности и стабильности синтезированных стёкол.

Исследования оптических свойств стёкол, содержащих оксиды висмута и бора, показали, что они прозрачны в видимом диапазоне. Край полосы поглощения соответствует волновому диапазону 340-350 нм. Присутствие в составе анализируемых соединений переходных элементов или лантаноидов приводит к появлению полос пропускания в области поглощения, что даёт возможность использовать для их определения метод спектрофотометрического анализа.

Установлена способность стёкол к низкотемпературной люминесценции по экситонному механизму, а также фотолюминесценции в видимом диапазоне при наличии в составе стёкол различных активаторов. Обнаружен эффект тушения как собственной люминесценции стёкол, так и люминесценции, обусловленной присутствием в их составе различных активаторов.

На основании результатов исследования физических свойств разработаны методики рентгенофлуоресцентного, фотолюминесцентного, спектрофотометрического определения элементов в составе широкого круга оксидных соединений с использованием синтезированных стекловидных образцов сравнения в диапазоне содержаний $n \cdot 10 - 10^{-4}$ % (масс.) с относительным стандартным отклонением сходимости (S_r) – не выше 0.03.

Разработанные методики показали свою эффективность при анализе как синтетических, так и природных объектов, что свидетельствует о их возможном использовании природно-охранных, экологических целях, а также в целях контроля сложных промышленных технологий.

**УСТАНОВКА ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА
СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С $Z > 57$** **В.В. Левенец, А.П. Омельник, В.А. Запорожченко, А.А. Щур**

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",
Украина, Харьков, 61108, ул. Академическая 1, E-mail: Levenets@kipt.kharkov.ua*

На сегодняшний день разработано большое число химических и физических методов, позволяющих проводить анализ руд на содержание РЗЭ, золота, платиноидов. Однако, эти методы не всегда позволяют определить эти металлы в продуктах сложного состава на уровне граммов на тонну без предварительного концентрирования. Кроме того, к недостаткам можно отнести дороговизну реактивов, длительность анализа, проблемы с утилизацией израсходованных реагентов и активированных отходов.

Нами разработана установка для рентгенофлуоресцентного анализа элементов с $Z > 57$. При этом регистрируется характеристическое рентгеновское излучение К-серии анализируемых элементов, возбуждаемое высокоэнергетичным рентгеновским излучением. Установка включает следующие основные узлы: 1) узел формирования рентгеновского возбуждающего излучения, в который входят рентгеновская трубка с питающим напряжением до 200 кВ, вторичная мишень-конвертор из чистого урана, фильтр и коллиматор для окончательного формирования спектра возбуждающего излучения; 2) мишенный узел, в котором устанавливается вращающаяся кассета с образцом; 3) узел детектирования характеристического излучения, на основе полупроводникового детектора из высокочистого германия; 4) узел обработки спектрометрической информации. Предлагаемая установка позволяет анализировать пробы с концентрацией элементов от 0,1 до 200 грамм на тонну, весом до 50 грамм при времени на один анализ не более 20 минут.

**АНАЛИЗ ЗАКИСИ-ОКИСИ УРАНА - МАТРИЧНОГО МАТЕРИАЛА
ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА****Д.Г. Лисенко, М.А. Домбровская, С.А. Трепачев***

*620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, УГТУ, Физико-технический факультет
624130, Новоуральск, Свердловская обл., ул. Дзержинского, 2, УЭХК

В настоящей работе приведены результаты работ по установлению состава матричного материала ГСО закиси-оксида урана (7678-99 и 7679-99). Исходную закись-окись получали в ЦЗЛ УЭХК пиролизом тетрафторида урана специальной очистки. В соответствии с техническим заданием на ГСО было выполнено определение 34 контролируемых примесей с привлечением широкого круга методов: спектрофотометрии, фракционной дистилляции, испарения на воздухе, масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой в прямом варианте и с предварительным отделением основы (экстракционная хроматография с ТБФ). Традиционно используемый при анализе закиси-оксида урана метод фракционной дистилляции с носителем оказался неэффективным, так как содержание почти всех определяемых элементов в контролируемых материалах было существенно ниже предела обнаружения. Основную информацию о концентрации примесей получали методом ICP-MS (ELAN 6000). Особенно благоприятные условия достигнуты при определении малораспространенных и относительно легкоионизируемых элементов, для которых достигнуты пределы обнаружения $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ %. Прямой метод масс-спектрального анализа оказался предпочтительным для элементов, пределы обнаружения которых ограничиваются их содержанием в используемых при подготовке к измерениям растворителях. "Вульгарные" примеси, а также элементы, установление содержания которых затруднено в силу физических особенностей ICP-MS, определяли методом испарения на воздухе с последующим атомноэмиссионным анализом конденсата примесей. В ходе работы были оптимизированы условия формирования и возбуждения спектра конденсата. Регистрацию спектров осуществляли с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС-10. В итоге этот метод позволил обеспечить пределы обнаружения ряда легко- и среднелетучих элементов в 10-15 раз ниже характерных для фракционной дистилляции с носителем. Следует обратить особое внимание на возможность сочетания метода испарения с масс-спектрометрическим окончанием после перевода в раствор конденсата. О достоверности оценок содержаний аттестуемых элементов свидетельствует близость результатов, полученных разными методами.

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ
ИСПАРЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ТРОЙНОГО СПЛАВА
СЕРЕБРО + 1 ат.% МЕДИ + 1 ат.% ПАЛЛАДИЯ**

Г.Ф. Малинин, Ю.А. Приселков, И.В. Голубцов

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Кафедра радиохимии
119899, Москва, В-234, ГСП-3, Ленинские горы,
факс: 751-50-18, E-mail: YAS@radio.chem.msu.ru.*

Настоящая работа посвящена изучению испарения серебра из его сплава с медью и палладием с малым содержанием компонентов, образующих с основой твердый раствор. Для этой цели был выбран и изготовлен сплав серебро + 1 ат.% меди + 1 ат.% палладия. Изучение испарения таких сплавов имеет большой практический и теоретический интерес, так как эти сплавы и их компоненты широко применяются в технике высокого вакуума, электротехнике, микроэлектронике и т.д., в качестве припоев и конструкционных материалов, зачастую с использованием процессов испарения и конденсации паров на подложках. Для успешного применения этих процессов в технологиях важно понимание их механизмов, в частности, влияния малых добавок на процесс испарения основы сплава. Измерения скоростей испарения производились эффузионным методом на усовершенствованной установке для определения давления паров. Эта установка позволяла производить измерения величин эффузионных потоков как по конденсату паров на приемниках, так и с помощью масс-спектрометра омегатрон ИПДО-1. Для этого омегатрон был приспособлен для прямой регистрации эффузионных потоков паров компонентов исследуемого сплава. Одновременно записывался спектр остаточных газов в рабочей камере для анализа состава и парциального давления компонентов газовой среды. Калибровка омегатрона, т.е. соответствие величины потока эффузии ионному току, регистрируемому омегатроном, проведена на чистом серебре по конденсату паров на кварцевых приемниках. По данным измерений определялось парциальное давление пара серебра как более летучего компонента.

В исследованном температурном интервале медь и палладий нами не были обнаружены в конденсате паров при чувствительности аналитического определения, а также в спектрах масс-спектрометра. Получены температурные зависимости парциальных значений скорости испарения серебра с открытой поверхности G_c ,

равновесной скорости испарения G_p и коэффициента конденсации α . Рассчитана температурная зависимость парциального давления паров серебра над сплавом в температурном интервале 1235-1307 К, а также теплота испарения серебра из сплава ΔH_T , определенная из наклона температурной зависимости. Сравнение результатов измерений и расчетов с аналогичными данными для чистого серебра показало, что равновесное парциальное давление пара над сплавом серебро-медь-палладий в пределах ошибки измерений совпадает с данными для чистого серебра, а теплота испарения на 1,6 ккал/моль выше, чем у чистого серебра. Коэффициент активности серебра в растворе для нашего сплава оказался равен единице. Такое изменение ΔH_T возможно только в том случае, если добавка меди и палладия приводит к упрочению связи между атомами в сплаве.

При измерениях потока эффузии серебра из сплава серебро-медь-палладий обнаружено резкое снижение величины эффузионного потока в первый момент после смены большого эффузионного отверстия на малое. Величина потока эффузии постепенно возрастает и становится постоянной только через 2,5 часа. Это может объясняться изменением состава поверхностного слоя сплава при установлении стационарного состояния в эффузионной камере. Возможна также адсорбция на поверхности образца остаточных газов, появляющихся за счет ухудшения вакуума при смене отверстия и постепенно удаляемых в условиях сверхвысокого вакуума. Следует отметить полезность масс-спектрометрических омега-тронных измерений эффузионного потока, так как в этом случае можно визуально и оперативно наблюдать за установлением насыщенного равновесного состояния в эффузионной камере при стационарном температурном режиме, и использовать эти измерения в различных технологиях.

Масс-спектрометрический анализ кинетических параметров испарения с одновременным анализом состава остаточных газов позволил установить условия получения надежных экспериментальных данных.

**МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ****Н.А. Мельник**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Россия
184200, Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 26а,
Факс: (81-55) 7-64-25, E-mail: root@chemy.kolasc.net.ru*

В данной работе были изучены метрологические характеристики радиометрического определения естественных радионуклидов (ЕРН) на радиометре «Спутник», возможности повышения чувствительности и точности их определения. Опыт применения этого радиометрического метода анализа, показывает что он является эффективным и надёжным для определения концентраций урана и тория в геологических и других образцах. При этом правильность результатов анализа всецело зависит от качества и состава применяемых стандартных образцов.

Метод основан на регистрации бета-альфа-запаздывающих совпадений на сцинтилляционном комбинированном (полистирол с впрессованным ZnS(Ag)) детекторе диаметром 10 см и активной площадью рабочих тарелок, на которые помещали пробы, равной 78.5 см². Навески проб были равны 4-25 г. По данным радиометрических «двухслойных» измерений в течение 3х600 сек или 3х1800 сек рассчитывали содержание урана и тория в исследуемых образцах. Во всех случаях условия измерения не изменялись. Все необходимые расчеты выполнялись по разработанной нами программе «Спутник» на ЭВМ.

Исследования были проведены с использованием различных стандартных образцов (ГСО, ОСО, СО), аттестованных на уран и торий в диапазоне концентраций 1×10^{-1} - 2×10^{-6} мас %, с различным соотношением U/Th и химическим составом. Исследования проводили также на СО, не аттестованных на определяемые элементы - серия пород региональных дальневосточных СО, разработанных сотрудниками ДВГИ ДВО РАН (ДВМ-1, ДВР-1, ДВХ-1 и др.), на стандартных образцах предприятия (СОП) и лабораторных СО (ЛСО), приготовленных в лабораторных условиях на основе препаратов урана-238 и тория-232, необходимых для анализа редкометалльного сырья.

Проверка правильности результатов анализа проводилась по Государственным стандартным образцам (ГСО). Относительное стандартное отклонение, рассчитанное по 10-25 параллельным определениям урана, было равно 15 %, тория - 10 % для всего

диапазона концентраций. Правильность метода оценивали по степени близости полученных средних содержаний C_x с аттестованным значением C_0 . Результаты анализа некоторых СО представлены в таблице. Получено хорошее совпадение результатов анализа с аттестованными значениями урана и тория. Результаты нормально распределены - чётко выраженных тенденций к завышению или к занижению значений концентраций для обоих элементов не выявлено. Значимые систематические расхождения с действительными концентрациями урана и тория в СО не наблюдаются. Предел обнаружения выше, чем минимальные значения концентраций урана и тория в исследованных стандартных образцах. Это дало возможность аттестовать лабораторные СО и СОП с целью использования их для радиометрического анализа редкометалльного, техногенного и минерального сырья. При различных соотношениях и концентрациях определяемых элементов в ЛСО отклонение найденного значения (средние значения по 5-15 пробам) от истинного, выраженное в относительных процентах не превышает 15 % и 9 % соответственно, что удовлетворяет требованиям радиометрического анализа.

Таблица

Сравнительные данные результатов определения ЕРН в СО
(Содержание мас % и погрешность определения для $P=0.95$)

Наименование СО	ГОСТ №	Уран-238, 10^{-4} мас %		Торий-232, 10^{-4} мас %	
		по ГОСТу	обнаружено	по ГОСТу	обнаружено
ГСО СГ-1А	520-8411	63 ± 6.4	63.2 ± 4.5	120 ± 7.7	117 ± 15.2
ГСО СИ-1	813-8911		1.87 ± 5.4	1.1 ± 27.3	1.5 ± 9.6
СТ СЭВ СО СНС-2	2294-80		6.95 ± 2.4	37.4 ± 13.5	36 ± 6.8
ДВМ-1	30108-94		1.4 ± 2.4		2.2 ± 16.1
ДВР-1	30108-94		14.1 ± 5.2		36.6 ± 11.3
ДВХ-1	30108-94		2.4 ± 0.3		11.5 ± 6.9

Предлагаемый радиометрический метод позволяет надёжно определять содержание радионуклидов на уровне 2×10^{-6} мас.% или 0.08 Бк/кг, что является достаточным для использования этого метода при радиационно-гигиенической оценке не только техногенного и минерального сырья, но и объектов природной среды. Полученные данные полезны как изготовителям СО для последующей их аттестации, так и для аналитиков, использующих СО в аналитической практике.

**ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА АНАЛИЗА****Н.А. Мельник, П.Н. Корнилов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Россия
184200, Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 26а,
Факс: (81-55) 7-64-25, E-mail: root@chemy.kolasc.net.ru*

Данная работа посвящена разработке программного обеспечения для альфа-бета-радиометра «Спутник» с временной селекцией ионизирующих излучений. Физические основы метода изложены в работах [1-3]. На радиометре выполняется одновременное измерение альфа- и бета- излучений 2-х счётных образцов с регистрацией «медленных» (Ra-226) и «быстрых» (Ra-224) совпадений, по которым определяется содержание естественных радионуклидов в исследуемых порошковых пробах.

Методика расчёта основана на решении сложных уравнений баланса, описывающих зависимость общей активности данного вида излучения от суммарной активности рядов урана и тория. По альфа- и бета-измерениям определяются интегральные активности образцов, по данным каналов «быстрых» и «медленных» совпадений делаются заключения о содержании Bi-214 и Bi-212. Содержание Th-232 определяется по Bi-212 для равновесного случая или по Ra-224 при нарушении равновесия в ряду тория. Содержание U-238 определяется по α -, β -излучениям, а также по Bi-214 в зависимости от состояния равновесия в ряду урана. В зависимости от содержания урана вычисляются его среднее значение или урановый эквивалент калия.

Алгоритмы программы предусматривают несколько вариантов расчёта в зависимости от состояния радиоактивного равновесия в исследуемом объекте и вклада отдельных радионуклидов в суммарную активность, следят за корректностью хода вычислений, проводят проверку входных данных по β - каналу и по каналам «быстрых» и «медленных» совпадений, выдают сообщения о корректности постановки измерений.

Программа включает математическую обработку результатов радиометрических измерений, проверку корректности входной информации, определение состояния радиоактивного равновесия в рядах урана и тория и выбор варианта расчёта, определение коэффициентов эманации в случае нарушения равновесия между группами уран - радон и торий - торон, вычисление поправочных коэффициентов приведения к насыщенному по β -излучению слоя пробы и стандартного образца,

вычисления средних концентраций урана, тория, радия, калия, расчёт содержания интегральных альфа-, бета- активных веществ и их среднего значения, корректирует единицы измерения.

Результаты выводятся в виде таблицы на экран монитора или на принтер. Программа «Спутник» реализована при анализе техногенного и минерального сырья в режиме «off-line» на IBM PC. Разработанная программа обеспечивает качественную и быструю обработку результатов анализа. Создание такого программного обеспечения существенно экономит время, затрачиваемое на анализ и позволяет оперативно вносить коррективы в постановку эксперимента.

Литература

1. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье. (Под ред. Г.В.Остроумова), -М: Недра, 1987. - 252 с.
2. Железнова Е.И., Шумилин И.Н., Юфа Б.Я. Радиометрические методы анализа естественных радиоактивных элементов.-М: Недра, 1968.- 520 с.
3. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржияговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. - М: Атомиздат, 1969. - 459 с.

**РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПРОДУКТАХ
ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОВОЙ РУДЫ****А.Ю. Метелев, В.В. Иваненко, В.Н. Кустов, Т.Г. Бабешко****Институт химии ДВО РАН, Владивосток***ОАО “Ярославский ГОК”, п. Ярославский, Приморский край,**E-mail: vcic@mail.primorye.ru*

При проведении опытно-промышленного обогащения цинкосодержащих руд необходима оперативная информация о содержании Zn по переделам. Химический метод, обладая высокой точностью и воспроизводимостью, является недостаточно экспрессным для решения этой задачи, т. к. длительность химического определения цинка достигает 4 часов.

В Институте химии ДВО РАН разработана методика рентгенорадиометрического определения Zn в продуктах переработки цинковой руды “ЯрГОКа”. Измерения выполнялись на полупроводниковом Si(Li) детекторе с чувствительной поверхностью 25 мм² и энергетическим разрешением 200 эВ по линии Mn. Для возбуждения характеристического излучения Zn использовался радионуклидный источник Pu-238 с активностью 3.7 ГБк. Пробы, отбираемые из различных точек технологического процесса, высушивались и истирались. Поверхностная площадь анализируемых образцов составляла 2 г/см², что отвечает насыщенному по толщине слою образца. Продолжительность измерений образца не превышала 5 мин.

В качестве аналитического параметра использовали спектральное отношение. Содержание Zn рассчитывали относительным методом, используя градуировочную зависимость, полученную по результатам измерений образцов с известным содержанием Zn. Межэлементное влияние учитывалось решением МНК системы линейных алгебраических уравнений (суммарный спектр) относительно “спектров-профилей”, полученных с чистыми элементами.

В таблице представлены результаты определения воспроизводимости и правильности анализа рядовых проб. Относительное стандартное отклонение (s_r) рассчитано по результатам двукратного анализа не менее 30 проб каждого типа.

Относительная систематическая погрешность определения (Δ_r) оценена сравнением результатов РРА и химического метода. Расчет критерия Стьюдента ($t_{\text{экс}}$) показал статистическую не значимость (Δ_r) на фоне случайной погрешности ($t_{\text{экс}} < t_{\text{теор}}$).

Полученные результаты свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости и достаточной правильности анализа.

Тип пробы	Сред. содерж., %	$S_r \cdot 100$	$\Delta_r \cdot 100$	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{теор}}$
Кек	46	2.0	-0.6	1.2	2.1
Концентрат	46	2.2			
Руда	4.2	1.5	-4	2.2	2.3
Хвосты	1.8	3.7			

Реализация методики РРА на Ярославском ГОКе позволила резко повысить экспрес-сность аналитического контроля и сделала возможным оперативное управление процессом обогащения цинкового концентрата. Эффективность работы РРА-комплекса подтверждается тем, что только в сентябре-октябре 1999 года были проведены экспресс анализы на цинк более 2000 проб.

Рассмотрены пути дальнейшего повышения воспроизводимости и экспресности метода. Программно-методические разработки, проведенные в ИХ ДВО РАН для решения этой задачи, основаны на реализации нового подхода к проблеме учета эффектов межэлементного влияния [1], более жестком контроле и учете флуктуаций параметров спектрометрического тракта. Предварительные результаты исследований показали возможность снижения относительной среднеквадратичной погрешности определения Zn до 1.4% в области высоких содержаний и 1.6% для хвостов процесса, что полностью удовлетворяет требованиям оперативного экспресс-контроля технологического процесса обогащения.

1. Иваненко В.В., Ракита К.А. Способ многоэлементного рентгенорадиометрического анализа. Патент N 2133957 от 16.07.97.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИГНАЛА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНЫХ КРИВЫХ ПРИ
АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Ю.П. Мешалкин, Ф.А. Майоров*

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

**Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск*

Индукцированная лазерным излучением флуоресценция (ЛИФ) органических молекул позволяет регистрировать сигнал всего от нескольких молекул, находящихся в объеме возбуждения.

При использовании ЛИФ в аналитических целях необходимо получить калибровочные концентрационные кривые, слабо зависящие от мощности используемого для возбуждения лазера.

В настоящей работе предлагается при использовании в качестве излучения накачки УФ излучения четвертой гармоники Nd:YAG лазера с длиной волны 266 нм строить калибровочные кривые с помощью отношения интенсивностей сигнала флуоресценции (F) к интенсивности сигнала комбинационного рассеяния (R). Сигнал комбинационного рассеяния (КР) растворителя, например воды, представляет собой узкую линию с шириной равной ширине линии возбуждающего излучения, и смещенную в длинноволновую область на 3640 см^{-1} . Сигнал КР легко различим на фоне широких линий флуоресценции органических и биологических молекул и его интенсивность зависит от интенсивности возбуждающего излучения при фиксированном объеме растворителя.

Для сильных флуорофоров получена калибровочная кривая до порога обнаружения 10^{-18} М для кюветы объемом 2,5 мл (около 3000 молекул в объеме возбуждения).

С использованием отношения F/R показана возможность интегральной оценки загрязнения воды органическими примесями.

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
(РФА) ОБРАЗЦОВ ПОЧВ ШИРОКОПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА БЕЗ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ**

Е.И. Молчанова, У.В. Ондар, А.Н. Смагунова

Иркутский госуниверситет, Иркутск

E-mail: smagunova@mail.ru

Образцы почв, донных отложений, гумматов и т.д. не поддаются гомогенизации вследствие большого содержания органических веществ. Вместе с тем разнообразный состав и широкие вариации содержаний компонентов C_i, C_j делают актуальной попытку применения для их РФА уравнений связи с теоретическими α -коэффициентами: $C_i = C_i^* (1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j)$, где величина C_i^* для определяемого элемента i при РФА гомогенных материалов устанавливается с помощью функции $C_i^* = f(I_i)$. Процедура эмпирического нахождения числовых параметров этой функции позволяет компенсировать систематические погрешности в расчете теоретических интенсивностей и несовершенства выбранной модели расчета α -коэффициентов. При определении малых C_i функцию $C_i^* = f(I_i)$ дополняют членами, содержащими интенсивности I_j линий элементов j , участвующих в образовании фона в канале элемента i . Авторы работы [1] возложили на процедуру построения функции $C_i^* = f(I_i)$ еще одну нагрузку, связанную с учетом гетерогенности образца. Одновременное действие четырех упомянутых факторов трудно описать одной функцией от I_j . Вероятно поэтому при определении Si и Al зависимость $C_i^* = f(I_i, I_j)$ разделили на два участка.

Более целесообразно выполнять процедуру градуирования функции $C_i^* = f(I_i)$ в два этапа. Сначала по теоретическим интенсивностям оцениваются ее параметры в виде одномерного полинома, что позволяет компенсировать погрешности в расчете α -коэффициентов, затем измеренные интенсивности приводятся к теоретическим по уравнению многомерной регрессии для учета оставшихся факторов. Такой прием обеспечивает остаточную погрешность (S_r , %) градуирования единой методики РФА в применении к 14 ГСО для C_{Na} (0.074-4.47) соответственно 9.0, C_{Mg} (0.13-6.06)–5.6, C_{Al} (3.36-29.3)–2.4, C_{Si} (11.87-91.24)–1.4, C_P (0.036-0.345)–4.3, C_K (0.2-3.56)–2.4, C_{Ca} (0.16-39.35)–2.6, C_{Ti} (0.29-3.369)–2.0, C_{Mn} (0,011-1,05)–2.4, C_{Fe} (0.99-18.76)–1.6, C_S (0.018-0.28) – .5, C_{Ba} (0.010-0.33)-12, C_{Sr} (0.003-0.14)–4.6, C_{Zr} (0.008-0.054)–5.1.

1. Gunicheva T.N., Aisueva T.S., Afonin V.P. // X-Ray Spectrometry.-1995.-v.24.-p.187-192.

ОСОБЕННОСТИ УЧЕТА ЗАВИСИМОСТИ α -КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТ СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.И. Молчанова, А.Н. Смагунова, Н.Г. Апрельков

*Иркутский госуниверситет, Иркутск
E-mail: smagunova@mail.ru*

На примере определения Cr (0.1-0.7) в двойных и тройных образцах, в которых содержания Fe и Ni менялись от 0.1 до 0.9, и ГСО, отражающих состав 456 различных марок низко-, средне-, высоколегированных и быстрорежущих сталей сопоставлена эффективность учета межэлементных взаимодействий с помощью двух типов алгоритмов матричной коррекции. Первая основана на аппроксимации зависимости коэффициентов влияния от состава образцов, а вторая – на оценке корректирующих коэффициентов в точке анализируемого образца или ОС близкого состава.

В применении к алгоритму Руссо и способу фундаментальных параметров показано, что на практике, когда имеют место погрешности эксперимента, реализация алгоритмов, непосредственно учитывающих межэлементные взаимодействия в точке анализируемой пробы, может быть затруднена вследствие расходимости приближений расчета содержаний C_i .

При РФА многокомпонентных материалов недостатком алгоритмов, в которых α -коэффициенты находят по отношению к одноэлементному образцу, а функция $\alpha=F(C)$ аппроксимирована в диапазоне C_i, C_j от 0 до 1, является необходимость учета влияния третьих элементов k . Установлено, что расчет α -коэффициентов по отношению к многоэлементному образцу и аппроксимация функции $\alpha=F(C)$ в реальном диапазоне вариаций C_i, C_j позволяет отказаться от использования коэффициентов α_{ijk} . Разработаны два алгоритма расчета α -коэффициентов в реальном диапазоне составов анализируемых материалов. Полученная правильность результатов РФА сопоставлена с алгоритмами Йонха, Лачанса-Клайса, Бройла-Тертиана. Установлено, что правильность результатов анализа по любому из алгоритмов во многом зависит от степени адекватности модели функции $C_i^*=f(I_i)$. Предложены пути повышения точности аппроксимации зависимости $C_i^*=f(I_i)$.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА МАРКИ СКТН В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОЧИСТКИ

О.В. Неёлова, Ю.П. Сергиенко*, Ф.Х. Чехов*, Э.Г. Балагезян*

*Северо-Осетинский государственный университет
имени К.Л. Хетагурова, Владикавказ, ул. Ватутина, 46
Факс: (867-2) 74-31-91, E-mail: chemistry@nosu.ru*

**Научно-исследовательский институт электронных материалов
Владикавказ, ул. Николаева, 4*

Кремнийорганические каучуки являются основой многих композиционных материалов, которые нашли широкое применение в микроэлектронике, оптике, медицине. Для создания таких материалов необходимы каучуки высокой степени чистоты по ионным и механическим примесям. Выпускаемый отечественной промышленностью низкомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТН (ГОСТ 13835-73) содержит до 0,5 % тонкодисперсного кремнезема (в виде аэросила или белой сажи), вследствие чего приобретает опалесценцию или мутность, и содержит значительное количество ионных примесей металлов и хлора (10^{-2} - 10^{-3} %). Поэтому был разработан новый экологически чистый высокопроизводительный способ непрерывной его очистки (патент № 2094128 от 27.10.97).

Содержание примесей металлов в исходном и очищенном каучуке определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа при 100-кратном обогащении. Метод основан на концентрировании примесей на угольном коллекторе после сжигания образца и удаления основного элемента кремния в виде тетрафторида. Концентрат примесей на коллекторе возбуждается в плазме дуги переменного тока. Разработанная методика позволяет проводить определение примесей K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Mn, Cr, Cu, Zn, Pb в кремнийорганических каучуках при содержании их 10^{-2} - 10^{-5} %. Погрешность измерения составляет ± 35 % при содержании их $5 \cdot 10^{-4}$ % при доверительной вероятности 0,95. Примеси хлорид-ионов в каучуках определяли потенциометрическим титрованием водного экстракта раствором нитрата серебра с серебряным индикаторным электродом. Погрешность измерения составляет ± 15 % с доверительной вероятностью 0,95 при содержании хлорид-иона $5 \cdot 10^{-4}$ %.

Текущий контроль степени чистоты каучука в процессе его очистки проводили, измеряя величину его коэффициента светопропускания на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 546 нм и толщине слоя 10 мм по сравнению с деионизованной водой. Установлено, что очищенный каучук, имеющий коэффициент светопропускания 99-100%, содержит не более $5 \cdot 10^{-5}$ % примесей натрия и калия, как наиболее распространенных.

ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННАЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ МЕТОДИКА АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ НИЗКОЙ АКТИВНОСТИ

Е.Г. Образовский

*ОАО «Институт Гидроцветмет», Новосибирск,
630060 Новосибирск, Зеленая Горка, 1, факс: 383(2) 320033*

Рентгенофлуоресцентный метод анализа широко применяется для экспрессного определения элементов с высокими концентрациями (от 0,1 %). Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) определяемых элементов традиционно используют радиоизотопные источники активностью 10^8 - 10^{10} Бк, что при высоких концентрациях ($> 10\%$) зачастую приводит к искажению аппаратного спектра из-за высокой интенсивности излучения, регистрируемого полупроводниковым детектором (ППД). Кроме того, необходимо применять коллиматоры для предотвращения прямого попадания в детектор излучения радиоизотопного источника, что приводит к снижению эффективности возбуждения и регистрации аналитического сигнала и увеличивает фон от рассеянного излучения.

Нами предложено использовать для возбуждения ХРИ радиоизотопы малой активности (10^5 Бк), помещенные на подложке из оргстекла непосредственно на входное окно детектора, а анализируемый образец в кювете с дном из майларовой пленки располагается вплотную к радиоизотопному источнику сверху. Небольшая активность радиоизотопного источника не приводит к перегрузке спектрометра, а минимально возможные расстояния между анализируемым образцом и источником, а также между анализируемым образцом и детектором обеспечивают высокую эффективность возбуждения и регистрации ХРИ определяемых элементов.

В одном из вариантов в качестве источников возбуждения использовались образцовые спектрометрические гамма-источники (ОСГИ), применяемые для калибровки спектрометра и представляющие собой диски из полиэтиленовой пленки с тонким слоем радиоактивного источника внутри. Источник ^{241}Am применялся для определения содержания Sn в концентратах, а также таких редкоземельных элементов, как La, Ce, Nd, Pr, Sm с возбуждением K_{α} - линий этих элементов с последующей регистрацией рентгеновским спектрометром, состоящим из полупроводникового детектора из сверхчистого германия (ORTEC, модель 1013-10190) с энергетическим разрешением 0,5 КэВ

по линии 59,54 КэВ, спектро-метрического усилителя (ORTEC, модель 472А) и много-канального амплитудного анализатора АМА-02Ф1.

В другом варианте для возбуждения К-серии ХРИ элементов Та, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb использовались источники ^{109}Cd активностью $2 \cdot 10^5$ Бк в виде алюминиевых цилиндрических капсул высотой 5 мм, испускающие гамма-излучение с энергией $E_\gamma=88,0$ КэВ. Для уменьшения загрузки спектрометра от низкоэнергетического излучения Ag K_α этого источника между источником и детектором помещался фильтр из медной фольги толщиной 0,3 мм.

Предложенная рентгенофлуоресцентная методика анализа с использованием радиоизотопных источников низкой активности позволяет определять интенсивности характеристического рентгеновского излучения с воспроизводимостью, характеризуемой $s_r=0,02$, для концентраций определяемых элементов, больших 1% при времени измерения 300 сек. Низкая активность используемых источников значительно уменьшает радиационную опасность подобных установок, что может способствовать их более широкому применению.

**ОЦЕНКА И УЧЕТ ЭФФЕКТОВ МЕЖЭЛЕМЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ НА СПЕКТРОМЕТРАХ С
ГЕОМЕТРИЕЙ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ (РФА-ПВО)
ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Г.В. Павлинский, А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, О. Болормаа*, Д. Дорж*

Иркутский государственный университет, Иркутск, ул. К.Маркса, 1

**Монгольский государственный университет, Улан-Батор, Монголия*

E-mail: pavlinsky@chem.isu.ru

Вариант РФА-ПВО широко используется в зарубежной аналитической практике для контроля загрязнения объектов окружающей среды и анализа биосубстратов. При этом, как правило, пробу переводят в жидкое состояние, вводят в нее внутренний стандарт (обычно Ga) и аликвоту наносят на подложку, отражающую возбуждающее излучение. В литературе отсутствуют количественные данные об эффектах межэлементного взаимодействия при РФА-ПВО и учете их способом внутреннего стандарта. Настоящие исследования направлены на получение такой информации.

С этой целью модернизировали алгоритм расчета интенсивности флуоресценции (Павлинский Г.В., Паньков Л.В.//Дефектоскопия, 1993, № 12) с учетом особенностей РФА-ПВО: отсутствие коротковолновой составляющей первичного излучения и возбуждение флуоресценции квантами, отраженными подложкой. Получили выражение для коэффициента интенсивности Φ при анализе способом внутреннего стандарта. Теоретически оценили взаимное влияние элементов при РФА растворов волос на спектрометре с геометрией ПВО, применив при этом аппарат математического планирования эксперимента. Откликом служили удельные интенсивности аналитических линий K, Ca, Fe, Zn, Vg и Pb и коэффициенты Φ , а факторами – содержания NaCl, Ca, Zn и Pb, диапазон их варьирования составил, соответственно, 0.008-0.49, 0.015-0.30, 0.008-0.024 и 0.0005-0.007 мг/мл.

Расчеты показали, что интенсивности линий K и Ca изменяются на 40, Fe – на 15, Vg, Zn, Pb – на 2-5 % отн. Применение способа внутреннего стандарта снижает погрешность определения Zn более чем в 10 раз, а погрешности определения остальных элементов в 1,5-3 раза. Сопоставление теоретических и экспериментальных моделей зависимости коэффициента интенсивности Φ от химического состава излучателя с учетом погрешности эксперимента подтвердили теоретические выводы. В РФА-ПВО способ внутреннего стандарта используется в основном для учета нестабильности приготовления излучателей.

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА НИЗКОЙ ПРОБНОСТИ

Л.А. Павлова, В.П. Самусиков*

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск, 664033, ул. Фаворского, 1а,
факс: (395 2) 46-40-50, E-mail: pavpla@igc.irk.ru*

**Институт геологических наук ЯО СО РАН, Якутск, 677891, ГСП,
ул. Ленина, 39, факс: (411 2) 44-57-08, E-mail: v.v.alpatov@sci.yakutia.ru*

Изучение больших объемов самородного золота методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) позволило авторам заметить особенности его структуры на микронном уровне. Исследовано от сотен граммов до первых килограммов золота разной пробности из многих месторождений Якутии. Выявлено наличие в самородном золоте образцов с низкой пробностью от 450 до 200⁰/₀₀. В основном размер этих частиц составляет десятые доли миллиметра, но иногда встречаются более крупные образцы от 1 до 3 мм. Внешне они представляют собой монолитные пластинчатые и комковато-угловатые частицы различной степени окатанности, иногда содержащие включения кварца. Многочисленные определения пробности методом РСМА позволили выявить ее колебания по золотине в пределах 20-30⁰/₀₀.

Несколько таких золотин были изучены детально с использованием разных методов. Поверхность их имеет цвет от светло- и темно-коричневого до черного. Свежий срез серебристо-белого цвета, иногда со слабым желтоватым оттенком. Оптически не наблюдается никаких признаков неоднородности, за исключением высокопробной оторочки толщиной несколько микрон. Методом РСМА определено содержание только золота и серебра. По результатам атомно-абсорбционного анализа в образцах установлено присутствие Si, Mg, Ca, Hg, Sb, As в количестве тысячных и сотых долей процента. По данным рентгеноструктурного анализа с точностью до $\pm 0,01 \text{ \AA}$ в образцах не выявлено отличий от самородного серебра ($a_0 = 4,08 \text{ \AA}$). Несмотря на замеченные колебания пробности, видимая зональность неоднородности не обнаружена. Возможно, она имеет вид микромозаики.

Испытание описанных низкопробных золотин кислотами показало, что они растворяются не только в царской водке, но и в азотной кислоте. Методом атомной абсорбции установлено, что при растворении в азотной кислоте в раствор переходит только серебро. Растворение образцов проведено в несколько этапов с взвешиванием и

СД-87

определением потери веса после каждого этапа. При полном удалении серебра растворение в азотной кислоте прекращалось. Оставшийся после растворения образец сохраняет характерную первоначальную форму, но становится хрупким и при легком надавливании иглой разрушается. Методом рентгеноструктурного анализа очевидных различий в образцах до и после растворения в азотной кислоте не выявлено. Концентрации золота и серебра, рассчитанные по весу, совпадают с концентрациями, определенными в образце до его растворения в азотной кислоте.

По данным электронно-зондового микроанализа и метода атомной абсорбции оставшийся после растворения образец состоит из чистого золота. Концентрация серебра, входящего в него, пренебрежимо мала. Однако, суммы концентраций, определенных методом РСМА, в этом остатке меньше 100%. Они не превышают 90%, а иногда составляют даже 40%. Более тщательное изучение оставшегося после растворения образца в режиме растрового электронного микроскопа во вторичных электронах при увеличении свыше 10000 показало, что образец на микронном уровне имеет пористую структуру. Пустоты пронизывают золото. Более того, пустоты и связывающее их золото имеют одинаковую червеобразную (удлиненно-неправильную с плавно-извилистыми очертаниями) форму длиной 100-300 нанометров, а шириной в 3-4 раза меньше. Диаметр электронного зонда (1-2 мкм) превышает эти размеры, что не позволяет различать частицы золота и пустоты, захватывая одновременно несколько тех и других. Этим же объясняется колебание суммы концентраций элементов в образцах после растворения серебра.

В первом приближении пространственное распределение пустот и золота статистически равномерное и, в целом, их распределение очень напоминает распавшийся твердый раствор. Полагая, что пустоты, образовавшиеся при растворении в азотной кислоте, в образце заполнены серебром, можно предположить, что изучаемые образцы представляют собой ультра дисперсную механическую смесь чистых золота и серебра. Вероятно, при кристаллизации первоначально образуется твердый раствор золота и серебра, а затем он распадается либо при охлаждении, либо со временем. Причины, вызывающие распад, не ясны, учитывая, что система золото-серебро отвечает всем критериям изоморфизма, известным в настоящее время.

АТОМНО - АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ОКСИДА ГЕРМАНИЯ

Н.И. Петрова, Т.М. Корда, И.И. Новоселов, С.В. Коренев

*Институт неорганической химии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3
тел.: (3832) 34-19-65, факс: (3832) 34-44-89*

При получении оксида германия из отходов производства кристаллов ортогерманата висмута необходим его контроль на основной состав и примеси.

Использование атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), обладающей экспрессностью, высокой точностью и низкими пределами обнаружения, в двух вариантах: пламенной и с электротермической атомизацией (ЭТА) позволяет решить эти две задачи. При подготовке проб к анализу возможны разные подходы: для определения основного состава - разложение GeO_2 в 2н HCl без потерь Ge , для определения примесей пробу разлагают в смеси хлористоводородной и азотной кислот, способствующей переводению примесей в раствор и удалению основы - Ge в виде GeCl_4 .

В данной работе проведено исследование по определению германия в двух видах пламен: восстановительном (закись азота - ацетилен) и окислительном (воздух - ацетилен) и разработана методика определения германия ($S_r = 0,011$), с использованием которой проанализирован ряд образцов оксида германия с содержанием германия 60 - 69 % вес.

Исследована возможность определения примесей - висмута, селена, платины в диоксиде германия методом ААС - ЭТА. Работа выполнялась на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Hitachi» Z-8000 с Зеemanовской коррекцией фона. Условия определения Bi , Se и Pt в графитовой кювете представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия ААС-ЭТА определения висмута, селена и платины в диоксиде германия
(время озоления - 30 сек., время атомизации - 10 сек.)

Элемент	Длина волны, λ	Т сушки, °С		Т озоления, °С	Т атомизации, °С
		начальная	конечная		
Bi	306,7	80	120	300	2200
Se	196,1	80	120	500	2500
Pt	265,9	80	120	1000	2900

Разработана методика определения висмута, селена и платины в диоксиде германия. Пределы обнаружения примесей составляют $n \cdot 10^{-5}$. Анализ образцов диоксида германия на примеси показал, что содержание висмута в пробах 0,2 - 0,6%, платины ~ 0,05%, селен - не обнаружен.

**РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ДЛЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

А.А. Пупышев, Д.А. Данилова

*Уральский государственный технический университет, каф. ФХМА
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Факс: (3432)750196; e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru*

В настоящее время метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) очень широко используется в аналитической практике, эксплуатируются тысячи приборов ICP-AES, опубликовано множество экспериментальных исследовательских и прикладных работ по данному методу. Однако практически отсутствуют простые, наглядные и производительные теоретические модели, позволяющие объяснять наблюдаемые явления, изучать термохимические процессы в плазме разряда, прогнозировать оптимальные условия анализа для проб разнообразного состава. Это связано со сложным составом исходной термодинамической системы (плазмообразующий газ, растворитель, матрица пробы, определяемые и сопутствующие элементы), неоднородностью температурного распределения по факелу, регистрацией излучения одновременно из различных зон плазмы, нарушением равновесности разряда. В данной работе изучена возможность применения равновесного термодинамического моделирования к описанию термохимических процессов для метода ICP-AES. Проверка разработанных моделей осуществлялась по экспериментальным данным различных авторов.

За основу была принята квазиравновесная термодинамическая модель для метода ICP-MS [1, 2]. Согласно модели в центральном канале плазмы создаются условия, близкие к локальному термодинамическому равновесию (ЛТР), а состав термодинамической системы определяется именно составом центрального канала. Расчеты полного состава плазмы в аналитической зоне проведены с помощью программного комплекса АСТРА с учетом образования возможных газообразных молекулярных, атомных и ионных форм. После определения концентрации исследуемых атомов и ионов, мы рассчитывали интенсивность их спектральных линий с использованием проверенных на надежность справочных данных по вероятностям переходов, сумм по состояниям и энергиям возбуждения. Согласно проведенным нами расчетам, интенсивности спектральных линий атомов, одно- и двукратно заряженных

ионов возрастают с повышением температуры плазмы, причем ход зависимостей достаточно близко совпадает с экспериментальными данными. Результаты моделирования позволяют также определять концентрацию электронов в аналитической зоне ICP и прогнозировать изменение рекомбинационного континуума вблизи различных спектральных линий.

Наиболее показательна проверка моделей при исследовании матричных влияний в ICP, обусловленных, в первую очередь, смещением равновесия ионизации в плазме разряда. Результаты расчетов количественно совпадают с экспериментальными данными по степени влияния элементов с различными потенциалами ионизации и разными концентрациями на интенсивность атомных и ионных линий аналитов. Расчеты также показали, что влияние матричного эффекта сильно зависит от соотношения H_2O/Ar . Результаты расчетов ближе к экспериментальным с учетом частичного смешения потоков аргона в горелке.

Использование моделирования позволяет очень просто прогнозировать элемент внутреннего стандарта и его спектральные линии, что обеспечивает наименьшие изменения аналитического сигнала при вариации условий возбуждения в ICP.

Чаще всего авторы делают заключение об отсутствии ЛТР в ICP, сравнивая экспериментальные и расчетные соотношения R интенсивности атомных и ионных линий. Обычно различия в значениях R составляет не менее двух порядков величины. По нашему мнению это связано с погрешностями определения концентрации электронов, температуры плазмы, сумм по состояниям и вероятностей переходов. Проведенные нами расчеты по экспериментальным данным ряда авторов показывают, что в действительности значимого отклонения нет, и результаты очень хорошо совпадают. Это свидетельствует о выполнении ЛТР в ICP и возможности дальнейшего успешного применения ТДМ для описания и изучения термохимических процессов в плазме разряда.

1. Пупышев А.А., Луцак А.К., Музгин В.Н. Термодинамическое моделирование термохимических процессов // Ж. аналитической химии. 1998. Т.53, № 7. С. 713-724.
2. Pupyshv A.A., Muzgin V.N., Lutsak A.K. Thermochemical processes and ion transport in inductively coupled plasma mass spectrometry: theoretical description and experimental confirmation // J. of Analytical Atomic Spectrometry. 1999. V. 14, № 9. P. 1485-1492.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ В ПРИСУТСТВИИ
МАТРИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ****А.А. Пупышев, С.А. Обогрелова**

*Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, каф. ФХМА
Факс: (3432) 750196; e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru*

Элементарный селен и его разнообразные соединения обладают высокой летучестью. Поэтому рекомендуемая температура стадии пиролиза для определения селена методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии является очень низкой (200-300 °С), что приводит к практически полному сохранению матрицы к моменту атомизации селена и, соответственно, вызывает максимальное проявление матричных помех. Для снижения этих помех определение селена в присутствии сложной матрицы проводят обязательно с использованием различных матричных модификаторов. В случае селена и многих других определяемых элементов наиболее эффективно применение неорганических матричных модификаторов. До настоящего времени существуют резко различные точки зрения по механизму действия матричных модификаторов и полностью отсутствуют какие-либо надежные теоретические модели, позволяющие объяснять и прогнозировать поведение аналита в присутствии данного матричного модификатора. Это обуславливает только эмпирический способ подбора матричных модификаторов. В представленной работе рассмотрена, на примере селена, возможность количественного теоретического описания действия матричных модификаторов с использованием метода равновесного термодинамического моделирования и теории идеальных твердых растворов.

Методом термодинамического моделирования с использованием зонной модели, развитой в работе [1], выполнен для селена расчет полного состава продуктов в графитовой печи на стадии пиролиза. В расчетах учитывались конденсированные и газообразные индивидуальные вещества, потенциально возможные в равновесии, а также вероятность образования твердых растворов между матричным модификатором и аналитом. Расчеты проводили с изменением состава системы в соответствии с последовательностью термохимических преобразований матричного модификатора и аналита. Результаты расчетов позволяют устанавливать температуру стадии пиролиза $T_{\text{пир}}$ [2].

В отсутствие матричного модификатора низкотемпературные (до 200 °С) потери селена в виде SeO_2 из слоя пробы, не контактирующего с поверхностью графитового атомизатора (зона 1), определяют температуру стадии пиролиза. В слое пробы, контактирующем с углеродом атомизатора (зона 2), идет восстановление оксида селена до металлического селена и значимые потери селена в виде различных форм Se_n происходят при температуре около 350 °С.

Образование твердых растворов (оксидного и металлического) с Pd (металлический матричный модификатор) стабилизирует селен до более высоких температур стадии пиролиза (800-900 °С), особенно в зоне 2. Образование твердого раствора с MgO (оксидный матричный модификатор) сохраняет селен до высоких температур стадии пиролиза (1000-1200 °С) в конденсированном состоянии, особенно в слое, не контактирующем с графитом (зона 1). Использование смешанного модификатора (металлический и оксидный) наиболее благоприятно для повышения температуры стадии пиролиза селена. Возрастание молярного соотношения матричный модификатор/аналит увеличивает температуру стадии пиролиза. Расчетные температуры стадии пиролиза селена соответствуют экспериментальным. Модель позволяет изучать эффективность любого металлического, оксидного и смешанного модификатора для любого аналита.

1. Пупышев А.А., Музгин В.Н. Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Ж. аналит. химии. 1993. Т.48. С.774-794.
2. Пупышев А.А. Расчетное определение температуры стадии пиролиза проб в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Аналитика и контроль. 1999. №2. С.19-28.

ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В ПЛАЗМЕ
ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОГО РАЗРЯДАА.А. Пупышев, Е.В. Семенова

Уральский государственный технический университет, каф. ФХМА

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Факс: (3432) 750196; e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Двухзарядные атомные ионы M^{2+} снижают аналитический сигнал ионов M^+ и создают спектральные помехи в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). В приборах разной конструкции приводимые в литературе экспериментальные концентрации M^{2+} различаются на два порядка. Соотношение M^{2+}/M^+ по одним данным закономерно снижается с ростом второго потенциала ионизации элемента $EII(M)$, суммы или разности второго и первого $EI(M)$ потенциалов ионизации, но по результатам исследования других авторов подобная зависимость отсутствует. Согласно наиболее полным теоретическим расчетам [1], выполненным по уравнению Саха, отсутствует какая-либо определенная зависимость M^{2+}/M^+ от $EII(M)$. Целью данной работы было теоретическое изучение возможности образования ионов M^{2+} в индуктивно-связанной плазме (ICP).

Сопоставление всех элементов Периодической таблицы по $EII(M)$, $[EII(M) + EI(M)]$ и $[EII(M) - EI(M)]$ показывает, что минимальные значения этих величин соответствуют практически одним и тем же элементам. Однако, если связь значений $EII(M)$ с $[EII(M) + EI(M)]$ выполняется с коэффициентом корреляции $R = 0.98$, то $EII(M)$ с $[EII(M) - EI(M)]$ – только с $R = 0.88$. Исходя из этого, оценку M^{2+}/M^+ лучше проводить относительно $EII(M)$ или $[EII(M) + EI(M)]$, что равнозначно. Таким образом, в круг наиболее потенциально опасных по появлению ионов M^{2+} следует отнести Ca, Sc, Ti, V, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, редкоземельные элементы, Hf, Ta, Ra и легкие актиниды (Ac, Th, Pa, U).

Для расчета M^{2+}/M^+ элементов с самыми низкими значениями $EII(M)$ мы проверили на надежность опубликованные данные сумм по состояниям $Z_M(T)$ атомов однократно заряженных ионов и, в случае расхождения данных, выполнили собственный расчет $Z_M(T)$ по известным энергетическим уровням частиц. Для всех рассмотренных ионов M^{2+} , суммы по состояниям которых практически отсутствуют в литературе, значения $Z_M(T)$ были рассчитаны нами аналогичным способом с использованием наиболее надежных справочных данных NIST USA (<http://www.nist.gov>).

Расчет M^{2+}/M^+ по уравнению Саха при температуре $T = 7500$ К и концентрации электронов $n_e = 1.10^{21} \text{ м}^{-3}$ (условия [1]) с использованием полученных нами значений сумм по состояниям показал, что, в отличие от [1], наблюдается строго определенная зависимость от $EII(M)$, линеаризуемая в координатах $\lg [M^{2+}/M^+] = f[EII(M)]$.

Однако расчеты по уравнению Саха, которые обычно чаще всего проводятся для оценки степени ионизации атомов в плазме, являются упрощенными, так как n_e задается из каких-то оценок или измерений. В реальных условиях n_e зависит от T , скорости подачи, состава рабочего газа и пробы (растворитель, матрица), потенциалов ионизации компонентов пробы и др. Влияние этого множества факторов на высокотемпературный состав ИСР можно учесть с помощью метода равновесного термодинамического моделирования.

Для проведения моделирования нами использована квазиравновесная модель термохимических процессов, развитая в [2]. В расчетах учитывалась возможность образования газообразных молекул, атомов, одно- и двукратно заряженных ионов. Недостающую информацию по термодинамическим функциям атомов и ионов мы рассчитали на основе определенных нами $Z_M(T)$. Расчет M^{2+}/M^+ выполнен в диапазоне 4000-10000 К с шагом 1000 К. Установлена функциональная зависимость $\lg (M^{2+}/M^+) = f[T, EII(M)]$, позволяющая без проведения длинной цепочки расчетов легко определять для любого элемента его значение M^{2+}/M^+ при заданной температуре. При этом не требуется знание или расчет $Z_M(T)$ для атомов и соответствующих ионов. Кроме того, данная формула может применяться для экспериментального определения температуры в аналитической зоне ИСР.

Для Ва, имеющего самое маленькое значение $EII(M)$, прогнозируется $M^{2+}/M^+ = 17\%$ при $T = 7500$ К и обычных условиях ИСР-MS: скорость подачи центрального потока аргона 1 л/мин, расход раствора 1 мл/мин, эффективность распылительной системы 0.02, концентрация аналита 10 мг/л. Это значение M^{2+}/M^+ превышает обычные экспериментальные оценки ($\leq 3\%$), что обусловлено меньшей температурой в центральном канале факела ИСР [2], откуда происходит экстракция ионов, и функцией чувствительности прибора ИСР-MS, в большей степени дискриминирующего ионы с малыми соотношениями массы к заряду (для ионов M^{2+} это соотношение в два раза меньше, чем для ионов M^+).

1. Houk R.S. // Anal. Chem. 1987. V.58. P.97A-104A.
2. Pupyshev A.A., Muzgin V.N., Lutsak A.K. // JAAS. 1999. V.14, N.9. P.1485-1492.

**СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ АТОМОВ, ОДНО- И ДВУКРАТНО
ЗАРЯЖЕННЫХ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ****А.А. Пупышев, Е.В. Семенова***Уральский государственный технический университет, каф. ФХМА**620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19**Факс: (3432)750196; e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются частыми объектами определения с использованием таких современных методов анализа как атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP). К настоящему времени накоплен богатый экспериментальный материал по поведению данных элементов в плазменных источниках. Однако применение теоретических моделей к описанию термодинамических процессов с участием РЗЭ и прогнозированию оптимальных условий их определения затруднено, в первую очередь, из-за отсутствия справочной информации о суммах по состояниям $Z_M(T)$ их атомов, одно- и двукратно заряженных ионов, а также термодинамическим функциям данных частиц в широком диапазоне температур.

В данной работе проанализированы на надежность опубликованные данные по $Z_M(T)$ атомов, однократно заряженных ионов РЗЭ и установлены их многочисленные расхождения. Для двукратно заряженных ионов РЗЭ информация по $Z_M(T)$ резко ограничена и имеет значительные погрешности. С использованием надежной базы данных NIST USA (<http://www.nist.gov>) по энергетическим уровням рассматриваемых частиц РЗЭ мы рассчитали их значения $Z_M(T)$ в диапазоне 2000-12000 К с шагом 500 К. Значения $Z_M(T)$ для Pm^{2+} и Dy^{2+} , информация по энергетическим уровням которых отсутствует в базе данных NIST, получены интерполяцией по вполне определенной для РЗЭ зависимости $Z_M(T) = f(A)$, где A – атомный номер элемента. Правильность полученных значений $Z_M(T)$ подтверждена последующими расчетами эффективности образования одно- и двукратно заряженных ионов РЗЭ в ICP и сопоставлением с экспериментом.

Для выполнения термодинамического моделирования процессов в ICP с участием РЗЭ были рассчитаны, исходя из полученных $Z_M(T)$, значения приведенной энергии Гиббса $F(T)$ также в диапазоне 2000-12000 К с шагом 500 К. Эти значения были аппроксимированы и получены коэффициенты уравнений $F(T)$, пригодные для ввода в базу данных программного комплекса «АСТРА».

**ОПЕРАТИВНЫЙ КОМПЬЮТЕРНЫЙ АКУСТИЧЕСКИЙ
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

**А.И. Пуресев, О.А. Торопов, М.Ю. Сербиновский, В.А. Лепихова,
Е.А. Малых, Н.П. Сорокин**

*Южно-Российский государственный технический университет,
(Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск
346428, Россия, Новочеркасск, Ростовская область, ул. Просвещения, 132,
тел. (86352) 55327, факс. (86352), E-mail: smspm @ srstu.novoch.ru*

В настоящее время назрела необходимость применения компьютерного мониторинга к оперативному анализу физических и химических свойств самых разнообразных материальных систем. Основанный на единых и обобщенных подходах спектрально-тембровый метод обеспечивает такие возможности.

Обобщенную модель спектрально-тембрового анализа материальных систем можно представить как область евклидова пространства, заполненного некоторой твердой, жидкой или газообразной средой, в которую погружены и распределены по некоторому статистическому закону материальные частицы с массами $m_1, m_2 \dots m_N$, образующие упруго-вязкую систему с k – степенями свободы. На эти массы действуют заданные, оговоренными параметрами, сторонние зондирующие импульсы f в виде δ - функций Дирака или в виде ступенчатых H функций Хевисайда. Импульсы сообщают материальным частицам m_i некоторую часть своей энергии, под влиянием которой рассмотренная упруго – вязкая материальная система приходит в вынужденное колебательное движение вследствие которого возникает ответная реакция системы на зондирующую временную последовательность сигналов. Эта реакция распадается в силу группового взаимодействия на элементарные гармонические колебания, возникающие в измерительной цепочке. Разлагая с помощью интегрального преобразования Фурье ответную реакцию рассматриваемой материальной системы на элементарные составляющие и группируя их в экспериментально находимые подспектры, получаем набор подспектров, соответствующий диагностируемому свойствам объекта. После того как частотный состав подспектров будет выявлен, проводится серия опытов с заранее известными смешанными системами. Анализируемые свойства разбиваются на полосы (группы) классовых интервалов и, применяя теорию распознавания образов, в обучающем эксперименте с заданными классами выполняют разбиение пространства признаков на участки соответствующие выделяемым классам при допустимом разбросе свойств внутри каждого класса.

СД-93

Идентификация свойств исследуемых объектов включает два этапа: 1) запись фонограмм ответной акустической реакции анализируемых грунтов в натуральных условиях; 2) камеральная обработка фонограмм с помощью цифровых и аналоговых приборных средств и компьютерного анализа спектрограмм.

Выполнение первого этапа предусматривает равномерное распределение акустического зондирующего поля на все морфологические структуры анализируемой системы. Зондирующий сигнал генерируется образцовым генератором и передается объекту. Нормируются взаимная ориентация вибратора и воспринимающего датчика. Ответная реакция объекта в виде фонограммы регистрируется с помощью звукозаписывающей аппаратуры, например магнитофона с достаточно широкой и равномерной частотной характеристикой в диапазоне частот от 10 Hz до 30-50 kHz с неравномерностью не превышающей 4-5 dB в рабочих поддиапазонах.

Второй этап анализа – после разложения ответного сигнала персональным компьютером в спектры нормализованных классов по теории распознавания образов, информационное пространство разделяется на классы, выбранные в качестве базы данных. Отнесение предъявленного объекта к нормализованному классу осуществляется по его спектрограмме, записанной в стандартных условиях.

Спектрограмма в виде спектра поглощения является избыточной для классификации систем, ею можно воспользоваться и при интерпретации спектра. Общие свойства для опознаваемых объектов, будучи одинаковыми для различных классов, носят вспомогательный характер. Различные же свойства выделяемых классов играют решающую роль в разбиении пространства признаков на классы. По этой причине можно игнорировать общие признаки и обрабатывать урезанные спектрограммы с сохраненными спектральными составляющими, отличающими классы друг от друга.

При разбиении пространства признаков на классы границы между классами аппроксимировались полиномами Эрмита, в которых были сохранены первые члены, поэтому вычисленные линейные границы правомерно распространять лишь на небольшую часть пространства признаков вблизи разброса экспериментальных точек.

Предложенный метод компьютерного анализа физических и химических свойств материальных систем проверялся на глинистых, песчаных и смешанных грунтах с влажностью, не превышающей 15% и показал надежность распознавания классов предъявленных объектов. Метод защищен двумя патентами РФ.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗАХ

С.А. Смагулова, А.Н. Капитонов, А.А. Алексеев, Т.Г. Асекритова

*Якутский государственный университет,
Якутск, ул. Белинского 58, e-mail: a.v.malyshev@sci.yakutia.ru*

Исследование оптических и электрофизических характеристик природного алмаза представляет большой интерес в связи с тем, что алмаз обладает рядом исключительных электронных свойств, которые весьма перспективны для создания мощных быстродействующих приборов нового поколения, способных работать в экстремальных условиях.

Снимались спектры оптического поглощения на природных алмазах из якутских месторождений на спектрофотометре Lambda-20 и на спектрофотометре FT-IR Paragon 1000 фирмы Perkin-Elmer

Для исследованных кристаллов алмазов в видимой области спектра оптическое поглощение практически отсутствует. Поглощение начинается с длин волн 320 нм и по мере уменьшения длины волны интенсивно нарастает с насыщением до края собственного поглощения алмаза. Поглощение в интервале 225-320 нм связано с дефектами, состоящими из атомов азота.

В ИК области в интервале длин волн 2500-20000 нм наблюдается 12 пиков. Доминирующими являются пики, относящиеся к А- и В1-центрам. Рассчитывались концентрации А-, В1, -В2-центров, а также коэффициенты теплопроводности для исследованных кристаллов.

На этих же кристаллах снимались спектры люминесценции на спектрометре LS-50В фирмы Perkin-Elmer в интервале длин волн 400-650 нм. Основные линии люминесценции имеют значения 453, 440, 430, 417 нм. Сравнение полученных пиков с литературными данными показывает, что они наиболее подходят к известной системе N3: три атома азота в замещающем положении, связанные общим атомом углерода. Кроме этого видны пики, которые можно отнести к излучению системы N2.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ ПРИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: ВЫБОР АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗОТОПОВ

Е.В. Смирнова, Г.П. Сандиминова, В.И. Ложкин, Н.Г. Балбекина

*Институт геохимии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского 1а,
Факс: (3952) 46-50-40, E-mail: smirn@igc.irk.ru*

Спектральные помехи, связанные с наложениями масс-спектров определяемых элементов с массами ионов других элементов или их соединений, могут привести к существенному искажению величины аналитического сигнала и результатов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Коррекция измеряемой интенсивности спектра сопряжена с дополнительными погрешностями анализа, поэтому предпочтительней для расчетов содержаний определяемых элементов выбирать изотопы, свободные от наложений посторонних масс. Однако это не всегда возможно. Например, при определении редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических пробах практически на все массы изотопов средних и тяжелых лантаноидов от Sm до Lu возможны наложения масс ионов оксидов и гидрооксидов более легких РЗЭ, образующихся в плазме. В таком случае желательно выбирать изотопы с минимальными спектральными помехами.

Для оценки степени наложений в настоящей работе предложена величина C_{Ij} , представляющая собой условную концентрацию, которую как бы дает сигнал I_{Ij} налагающейся массы в пике профиля измеряемого сигнала I_A :

$$C_{Ij} = I_{Ij} / S_A, \quad (1)$$

где $S_A = I_A / C_A$ – его чувствительность. Если ввести понятие парциальной чувствительности S_{Ij} налагающейся массы, то полная величина C_I для многокомпонентной системы будет равна:

$$C_I = \sum S_{Ij} \cdot C_{ij} / S_A, \quad (2)$$

где C_{ij} – содержание мешающего j - компонента в пробе.

Испытания проведены на примере поведения основных изотопов гадолиния: ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{158}Gd и ^{160}Gd . Использован прибор VG PlasmaQuad PQ2 Turbo Plus, при стандартных для него операционных условиях. Оценку относительных концентраций MeO^+/Me^+ и $\text{MeOH}^+/\text{Me}^+$ производили с помощью сертифицированных растворов

фирмы Thermo Jarrel Ash Corporation. Из индивидуальных растворов, содержащих 1000 мкг/мл элемента, приготавливали три серии многокомпонентных растворов (2% HNO₃) с концентрациями от 10 до 100 нг/мл отдельных групп элементов, не влияющих друг на друга. Результаты измерений показали следующие концентрации (%) оксидов и гидроксидов: LaO/La=1,5; CeO/Ce=1,65; NdO/Nd=1,45; PrO/Pr=1,8; CeOH/Ce=0,05, PrOH/Pr=0,07 и NdOH/Nd=0,04, для которых оценены чувствительности S_I и отношения S_{Ij}/S_A , представленные в таблице. Здесь же даны чувствительности S_A исследуемых изотопов.

Таблица. Масс-спектральные влияния на изотопы гадолиния

Изотопы	S_A , ион/с/(нг/мл)	Мешающие массы	S_{Ij}/S_A	C_{ij} , ppm
Gd 155	$3.9 \cdot 10^3$	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}$	2.8	6.3
Gd 156	$5.4 \cdot 10^3$	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$	2.1	9.0
Gd 157	$4.2 \cdot 10^3$	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$	2.6 3.4	0.33 1,16
Gd 158	$6.6 \cdot 10^3$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$ $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0.4 0.8 3.4	1.7 0.94 0.04
Gd 160	$5.8 \cdot 10^3$	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ ^{160}Dy $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0.6 0.1 0.5	0.64 0.89 0.02

В качестве примера оценка величин C_{Ij} , согласно (1), произведена при содержаниях C_{ij} мешающих элементов, соответствующих стандартному образцу сиенита STM-1: La-150, Ce-259, Pr-19, Nd-79, Dy-11(ppm). Как видно из таблицы, изотопы ^{155}Gd и ^{156}Gd нельзя использовать при анализе геологических проб, содержащих La и Ce, что обычно и соблюдается на практике. Из трех других изотопов наибольшее суммарное значение C_I , равное 2,7 ppm имеет ^{158}Gd , в то время как для ^{157}Gd и ^{160}Gd оно приблизительно равно 1,5 ppm. Таким образом, при анализе целесообразней использовать оба эти изотопа, учитывая, однако, что основные спектральные помехи на ^{158}Gd связаны с церием, а на ^{160}Gd - с диспрозием и неодимом. Аналогичные исследования проведены для изотопов других средних и тяжелых РЗЭ.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО
МИКРОАНАЛИЗА РЕДКОМЕТАЛЬНО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ****Л.Ф. Суворова**

*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского 1а, e-mail: lsuvor@igc.irk.ru*

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) является основным инструментом исследования редкометально-редкоземельных минералов, характеризующихся микронными размерами их выделений. Основными особенностями изучения таких минералов является их многокомпонентность (в состав могут входить до 25 элементов, таких как Nb, Ta, Ba, Sr, Ca, Ti, Fe, Mn, Si, Al, Mg, P, Cl, F, а также U, Th, Y и 14 редкоземельных элементов с $Z=57-71$); сложность рентгеновского спектра в результате взаимных наложений характеристических линий, нестойкость под воздействием электронного зонда из-за присутствия летучих компонентов, отсутствие образцов сравнения адекватного состава. Методические сложности и разнообразие редкометально-редкоземельных минералов приводят к тому, что хотя этой проблемой занимались многие авторы [1,2], в конкретной аналитической обстановке (состав и свойства исследуемых минералов, используемая аппаратура, матобеспечение и наличие образцов сравнения) разрабатываются методики для групп минералов.

Анализ ферсмитов, баотитов, пироклоров, ортитов и др. акцессорных минералов из щелочных ассоциаций осуществлялся на микроанализаторе JCXA-733 фирмы Jeol. В качестве образцов сравнения использовались искусственные монокристаллы фторидов и оксидов редких земель, металлические Nb и Ta, а также оксиды других анализируемых элементов.

Для выбора оптимальных условий выделения аналитического сигнала предварительно были изучены спектры исследуемых минералов, зависимости интенсивностей анализируемых элементов от времени воздействия электронного зонда, а также зависимости пределов обнаружения от ускоряющего напряжения. Анализ результатов показал, что оптимальными условиями возбуждения и регистрации аналитических линий являются: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА,

экспозиция 10 с. Для регистрации L α -линий редкоземельных элементов использовался кристалл-анализатор LiF, коэффициенты наложения предварительно определялись на образцах сравнения, не содержащих анализируемого элемента. Сопоставление концентраций ферсмита известного состава, полученных путем расчета матричных эффектов методами PAP и ZAF показало, что PAP-метод дает более правильные результаты.

Оценка метрологических характеристик методики, выполненная на минералах различного состава, показала, что разработанная методика по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям НСАМ для геологических образцов. Пределы обнаружения приемлемы для решения поставленных задач.

Проведен комплекс исследований редкометально-редкоземельных минералов щелочных ассоциаций. Обнаружено и изучено несколько редчайших минеральных видов. Два минерала отправлены в комиссию ВМО на утверждение в качестве новых.

1. Лапутина И.П. Микросонд в минералогии. М.: Наука, 1991. 139с.
2. Павлова Л.А., Парадина Л.Ф. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в минералогии. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1990. 186 с.

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПЛАВОВ $ZrCl_4-KAlCl_4$ и $ZrCl_4-NaCl-KCl$
МЕТОДАМИ ICP-AES и ICP-MS****В.Т. Суриков, Н.И. Москаленко*, А.Б. Салюлев***

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91, E-mail: analyt@ihim.uran.ru
*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620219, Екатеринбург, С. Ковалевской, 20, E-mail: vstrek@ihite.uran.ru*

Переработка цирконийсодержащего минерального и вторичного сырья методами хлорной металлургии включает в себя аналитический контроль продуктов, образующихся на различных технологических этапах, в частности, плавов типа $ZrCl_4(5-40\%)-KAlCl_4$ и $ZrCl_4(60-90\%)-NaCl-KCl$. Целью данной работы было сравнение возможностей двух методов, использующих высокочастотную аргоновую индуктивно-связанную плазму (27,12 МГц) в качестве источника света и ионов, атомно-эмиссионной спектрометрии (ICP-AES) и масс-спектрометрии (ICP-MS) для определения содержания Zr и Al в указанных продуктах. В случае ICP-AES использовали полихроматор JY-48, дополненный монохроматором JY-38 (Jobin Yvon, Франция), с модернизированной распылительной системой. Образцы плавов (2-3 г) растворяли в 100 мл воды, содержащей 10 мл HCl. Эти растворы для анализа разбавляли 10% HCl в 10-100 раз с одновременным добавлением внутренних стандартов Ti и Cu и NaCl (до 3 г/л) в качестве буфера. Измерения выполняли по парам линий (нм): Zr II 343,823–Ti II 337,280 и Al I 309,271–Cu I 327,396 в режиме 3x4 с, время промывки распылительной системы 30 с, мощность плазмы 0,8 кВт. В качестве альтернативы была испытана возможность применения для этой задачи ICP-MS с использованием квадрупольного анализатора Spectromass 2000 (Spectro Analytical Instruments, Германия). Исходные растворы при этом разбавляли 5% HCl, с добавлением буфера NaCl (до 0,1 г/л) и внутреннего стандарта (Ti или Cu), до уровня измеряемых элементов ≤ 10 мг/л, что предохраняло вторично-электронный многодиодный умножитель от перегрузки ($\leq 10^9$ имп/с). Для измерений использовали наиболее представительные изотопы ^{27}Al , ^{90}Zr , ^{48}Ti и ^{63}Cu . Режим измерений ионных интенсивностей 5x1 с, разрешение квадрупольного поля нормальное, время промывки

распылительной системы 65 с (включая 5 с при повышенной скорости перистальтического насоса), мощность плазмы 1,2 кВт, расходы аргона (л/мин): транспортирующего 0,9, охлаждающего 13, промежуточного 1, глубина плазмоотбора 7-8 мм, сэмплер и скиммер никелевые, напряжение на детекторе 2,2-2,3 кВ, напряжения на ионных линзах (В): -480, -140, 0, -130, -50. Эффект применения ^{63}Cu и ^{48}Ti оказался примерно одинаковым. В обоих случаях использованы распылители пересекающихся потоков и стандартные растворы адекватного состава.

Погрешность сравниваемых методов оказалась приемлемой для технологических требований и соизмеримой, близкой к $\sim 2\%$ от измеряемых содержаний. Расхождение между результатами методов имело такую же величину. ICP-AES обеспечивает более быстрые измерения за счет меньшей чувствительности к эффекту памяти и промывной паузы. Кроме того, срок жизни электронных умножителей в ICP-AES значительно больше, чем в ICP-MS. ICP-MS имеет верхний лимит по допустимой валовой концентрации анализируемых растворов (обычно не более 0,1 г/л), связанный с ограниченной пропускной способностью отверстий плазмо-вакуумного интерфейса. При определении Zr, имеющего 5 стабильных изотопов, методом ICP-MS требуется предварительная проверка идентичности его изотопного состава в анализируемых и калибровочных растворах во избежание соответствующей ошибки.

**КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К АТОМНО-ЭМИССИОННОМУ
ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ****Л.И. Торопов**

*Пермский государственный университет
614600, Пермь, ул. Букирева, 15
Факс: (3422) 333-983; E-mail: toropov@psu.ru*

Атомно-эмиссионное определение микроколичеств элементов в водах предполагает, в зависимости от природы анализируемого объекта и поставленных задач, проведение абсолютного или относительного концентрирования пробы [1]. Однако, последующая термообработка полученных концентратов приводит к частичной потере элементов, образующих нестойкие соединения и обладающих повышенной летучестью. Так, при упаривании проб, содержащих соединения ртути, потери достигают 40% [2]. Известен способ, позволяющий провести предварительную температурную обработку ртуть-содержащей пробы без ее разложения [3]. Он основан на получении в процессе экстракции прочного хелатного комплекса с S,N-содержащим реагентом - диантипирилтиомочевинной. В результате действия межфазных сил и повышенной подвижности полученного комплекса в условиях экстракции, последний концентрируется на границе фаз в виде пленки, которая в дальнейшем может быть отделена, подготовлена и проанализирована атомно-эмиссионным методом.

В сообщении рассматривается возможность группового концентрирования некоторыми производными тиомочевинной ряда металлов: Cu, Zn, Pb, Cd, Sb, Cr, Ni и др., включая ртуть, для последующего определения атомно-эмиссионным методом. Изучено влияние границы раздела фаз на массоперенос элементов. Показана взаимозависимость распределения элементов между водной и органической фазами, межфазной пленкой. Найдены оптимальные условия концентрирования и спектрографирования. Разработана методика.

Литература:

1. Шуваева О.В. / V конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока". Тез. докл. Новосибирск. 1996. С.66-69.
2. Упор Э., Мохай М, Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.:Мир. 1985. 360 с.
3. Торопов Л.И., Дегтев М.И., Махнев Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45. Вып.12. С.2432-2436.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РУБИДИЯ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДУЛИРОВАННОГО ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ
ДИОДНОГО ЛАЗЕРА**

С.Ю. Трещёв, Н.В. Чекалин, У. Акснер*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

117975, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина 19;

факс: (095) 939 7028; e-mail: sergey_treshev@mail.ru

**Факультет экспериментальной физики, Университет Умео, Умео, S-901 87, Швеция*

Диодные лазеры хорошо зарекомендовали себя в качестве простых, дешевых и надежных источников возбуждения в методе лазерной атомно-абсорбционной спектроскопии. Они легко и быстро перестраиваются по длине волны электрическим током, что позволяет использовать модуляционные техники и существенно снизить пределы обнаружения элементов. В настоящей работе на примере атома Rb исследованы аналитические возможности модулированных по длине волны диодных лазеров. Атомы Rb получали в изотермической графитовой печи и возбуждали на переходе $5s^2 S_{1/2} \rightarrow 5p^2 P_{3/2}$ с длиной волны 780 нм. Диодный лазер модулировали синусоидальным электрическим током с частотой $f=15$ кГц и детектировали аналитический сигнал поглощения с помощью синхронного детектирования на частотах $2f$ и $4f$. Изучены шумовые и фоновые сигналы на разных частотах детектирования. Показано, что регистрация сигнала на частоте 4-й гармоники обеспечивает по сравнению с обычно используемой регистрацией 2-й гармоники в 10 раз более высокое отношение сигнал/фон и гораздо большую устойчивость к меняющимся во времени фоновым сигналам. Изучены зависимости величины аналитического сигнала от амплитуды модуляции, найдены оптимальные амплитуды модуляции для 2-й и 4-й гармоник. Исследованы возможности использования двухканального фотоприёмника «Нирвана» для уменьшения фоновых сигналов. Показано, что в условиях нашего эксперимента при использовании этого фотоприёмника отношение сигнал/фон может быть увеличено в 4 раза. В результате оптимизации условий получены кривые испарения Rb в графитовой печи для ультрамалых концентраций, вплоть до 10 пг/мл (рис.), и достигнут предел обнаружения Rb равный $2 \cdot 10^{-15}$ г, что более чем на 3 порядка ниже полученного в обычной ААС.

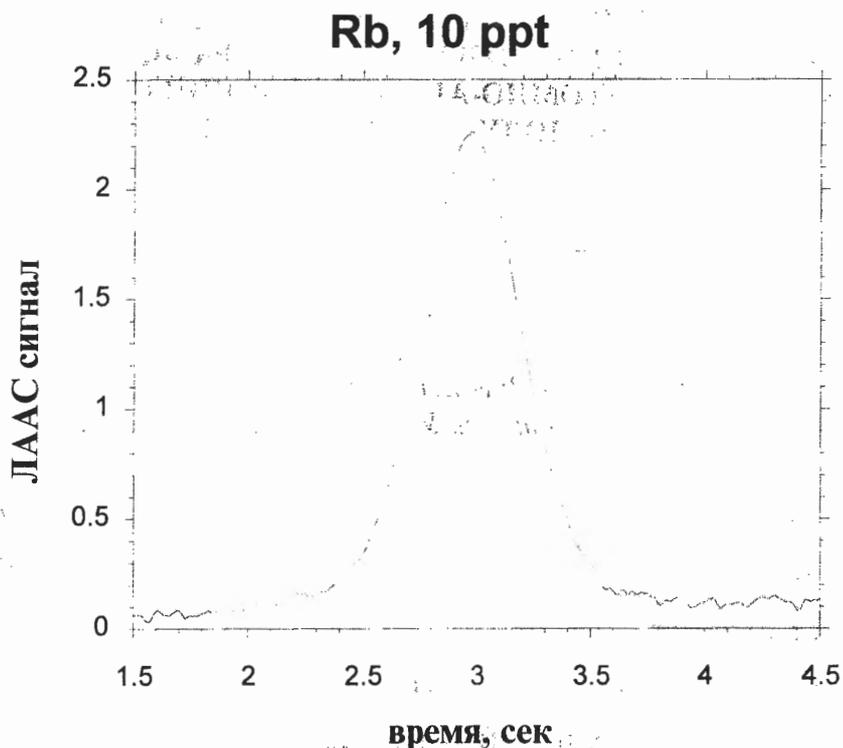


Рис. Кривая испарения Rb в графитовой печи (масса Rb 10^{-13} г). По оси у отложена относительная величина аналитического сигнала, регистрируемого на частоте 4f.

Предложена и продемонстрирована на примере рубидия методика изучения пространственного распределения атомов в графитовой печи с помощью разработанной техники, позволяющая получать одновременно информацию о временном ходе кривых испарения в различных областях графитовой печи с пространственным разрешением 0,4 мм и в среднем по печи. Полученные данные использованы для изучения процессов атомизации Rb в графитовой печи и механизмов влияния различных матриц (KCl , $CuCl_2$, KNO_3) на аналитический сигнал.

**НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО
ДИФРАКТОМЕТРА – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МУРР**

Ф.В. Тузиков, В.Г. Самоляжко, Н.А. Тузикова, Р.В. Галимов

*Новосибирская региональная научно-общественная организация
"Естественная эндоэкология человека и животных Сибири",
630559 Кольцово, а/я 45, Новосибирской обл., Россия*

Предлагается новая конструкция малоуглового рентгеновского дифрактометра – аналитического прибора для использования в методе малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). До настоящего времени малоугловые рентгеновские дифрактометры и его блоки производят только такие фирмы, как Rigaku (Япония), Anton Paar (Австрия), Siemens и Bruker (Германия). Производимые конструкции дифрактометров этого типа отличаются значительным объемом (2-3 м³), весом (до 500 кг), стоимостью (50-60 тыс. US \$). Приборы предназначены для использования только в научных целях в физике, химии, биологии, материаловедении. Однако метод МУРР, как очень информативный и многофункциональный аналитический метод, может использоваться не только в научных, но и в технологических целях в различных отраслях промышленности, таких, как металлургия, электронная промышленность, химическая и биотехнология, медицина и др. Но выпускаемые приборы не предназначены для использования в этих сферах. Кроме того, обслуживать и эксплуатировать приборы данного вида могут пока только узкие высококвалифицированные специалисты. Эти проблемы решаются в новой, малогабаритной конструкции дифрактометра, разработанной авторами. Предлагаются оригинальные технические решения в основных блоках прибора и современные подходы к измерению и анализу экспериментальных данных на основе эффективного программного обеспечения и возможностей персональных ЭВМ. Размеры прибора новой конструкции будут соизмеримы с персональной ЭВМ, а стоимость в 5-10 раз ниже прототипов. Авторами проработаны технологические аспекты производства всех блоков и прибора в целом (имеются патенты РФ). Эксплуатация прибора будет

СД-100

максимально автоматизирована, что позволит использовать прибор любым инженером или научным сотрудником. Новый прибор может быть размещен практически в любой научной, заводской или клинической лаборатории, а также в медицинских диагностических центрах. Производство нового дифрактометра может освоить почти любой приборный завод, а его выпуск и реализация во всех указанных выше областях науки, техники и технологий производств обеспечит окупаемость и высокую прибыль при его производстве.

Нами усовершенствованы и модифицированы традиционные и разработаны уникальные новые методики анализов веществ и материалов с использованием метода МУРР, такие, как анализ механизмов макромолекулярных взаимодействий (фермент-субстрат, антиген-антитело), определение субфракционного состава белков сыворотки крови (патенты РФ), определение физического титра макромолекул и вирусов, определение удельной поверхности, дисперсного состава и фрактальности высокодисперсных порошков, пленок и покрытий (патент РФ), определение пространственной структуры макромолекул с низким разрешением (10-20 Å) в монодисперсных системах, эффективные алгоритмы первичной математической обработки данных МУРР (поправки на коллимацию рентгеновского пучка и концентрацию частиц в растворах, сглаживание) и др.

**ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРЯМОГО
АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ЗОЛОТА
В УГЛЕРОДИСТОМ ВЕЩЕСТВЕ**

Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева, А.Ф. Гизетдинова

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского 1А, e-mail: shev@igc.irk.ru*

Оценка платиноносности руд золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия) связана с выделением и исследованием минеральных форм, которыми она представлена. Установлено, что платина концентрируется в нерастворимом углеродистом веществе (НУВ), выделение которого является трудоемким и сложным процессом из-за его высокой дисперсности распределения в черносланцевых породах. Прямые методы анализа углеродистого вещества оказываются перспективными, т.к. химическое разложение связано с потерями благородных металлов в процессе пробоподготовки.

Спектры НУВ были получены по методу полного испарения пробы из канала угольного электрода в дуге переменного тока на спектрографе ДФС-458 С. Преимуществом прямого АЭА является анализ навесок вещества 5-10 мг, что весьма привлекательно в случае, когда количество исследуемого образца ограничено. Применение автоматической регистрации и компьютерной обработки спектров обеспечивает возможность снижения аналитической погрешности до уровня количественных результатов.

Прямой анализ НУВ был также выполнен с использованием методики компьютерной обработки спектров. Спектры были оцифрованы на автоматическом микрофотометре ИФО-462 в четырех режимах с различным спектральным окном. Для выполнения количественных определений платины и золота была применена хемометрическая методика обработки спектров, которая обеспечивает выбор оптимального аналитического параметра для всех линий определяемых элементов и вида многомерной градуировочной зависимости.

Проведено сравнение полученных результатов с данными ПК АЭА с визуальной интерпретацией спектров, ААС, ИСП-МС, пробирного анализа и вольтамперометрии. Содержания платины, полученные прямыми методиками АЭА без химической и термической обработки концентратов НУВ, оказались выше данных, полученных другими методами.

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОПЫТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО ПРОДУКТА**

Л.Н. Шабанова, А.А. Зирка

*ОАО «Институт Гидроцветмет»
630060, Новосибирск, ул. Зеленая горка, 1, факс: (3832) 32 00 33*

Схема аналитического контроля опытного производства извлечения серебра из отработанных катализаторов окисления окиси этилена («Этокс») включает в себя следующее:

1. Анализ исходного сырья (отработанных катализаторов) и сырья после извлечения серебра (контроль полноты извлечения).
2. Анализ промежуточных технологических растворов на содержание серебра.
3. Анализ товарного продукта - нитрата серебра на содержание основного вещества и примесей.

Основной проблемой при анализе исходного сырья и сырья после извлечения серебра является то, что часть серебра может находиться на катализаторе в виде хлорида. Обычная схема анализа в этом случае включает сплавление анализируемого материала с карбонатами щелочных металлов с последующим выщелачиванием плава водой и растворением остатка, содержащего серебро в виде металла, в азотной кислоте. Серебро в полученном растворе определяют методом Фольгарда или потенциометрическим титрованием. Нами предложен альтернативный метод анализа, основанный на растворимости хлорида серебра в избытке соляной кислоты с образованием комплексного иона. Навеску анализируемого материала (сырья или остатка после извлечения серебра) кипятят в разбавленной 1:1 азотной кислоте. К горячей реакционной смеси добавляют соляную кислоту в количестве, достаточном для растворения первоначально образующегося осадка хлорида серебра, и сверх того несколько миллилитров избытка. Нерастворившийся остаток отфильтровывают и промывают разбавленной 1:3 соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу и доводят объем до метки водой. Полученный раствор разбавляют в десять раз, добавляя соляную кислоту в количестве, обеспечивающем ее концентрацию в конечном растворе, равную 3 моль/л. Полученный раствор анализируют атомно-абсорбционным (АА) методом или методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП), используя для калибровки

растворы серебра в 3 М соляной кислоте. Предложенный нами метод не уступает по точности общепринятому, но является менее трудоемким. Кроме того, при его применении исключена возможность потери серебра из раствора из-за загрязнения реактивов следами хлоридов, поскольку растворы серебра в соляной кислоте весьма устойчивы.

Промежуточные технологические растворы по содержанию в них серебра можно разделить на две группы: с содержанием серебра от 60 до 1200 г/л (растворы выщелачивания, маточные растворы) и с содержанием серебра 0,01-1 г/л (растворы после извлечения из них серебра). Анализ богатых растворов было найдено целесообразным проводить весовым методом после осаждения серебра в виде хлорида. Более бедные растворы подкисляли соляной кислотой до 3 М концентрации и анализировали методами АА или ИСП, как указано выше, с использованием тех же стандартов.

При анализе товарного продукта (нитрата серебра), наряду с другими примесями требуется определение содержания следующих металлов, (г/т): Fe (2-5), Bi (5-10), Cu (5-30), Pb (5-10). Ввиду невысокой точности регламентированных ГОСТом методов определения этих металлов (визуальный колориметрический для Fe, спектрографический для Bi, Cu и Pb) нами была разработана методика с использованием метода ИСП. При анализе раствора, содержащего 10 г/л серебра, требуемые пределы обнаружения были получены без какого-либо концентрирования. Для калибровки использовали растворы банковского серебра с добавками растворов определяемых металлов. Этот же метод с использованием тех же стандартов применяли для анализа маточных растворов на содержание примесей металлов. При необходимости пределы обнаружения элементов-примесей могут быть улучшены на порядок путем отделения основы экстракцией органическим экстрагентом, например, третичным додецилмеркаптаном.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МЕХАНИЧЕСКИ
СПЛАВЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ Cu-Co и Cu-Fe
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

М.Ю. Янченко, М.А. Уймин*, А.Ю. Коробейников*

*Институт Химии Твердого Тела УрО РАН, 620219, Екатеринбург,
ГСП-145, ул. Первомайская, 91. E-mail: Yanchenko@ihim.uran.ru*

**Институт физики металлов УрО РАН, 620219, Екатеринбург,
ГСП-170, ул. С.Ковалевской, 18.*

Одним из интенсивно развивающихся методов синтеза новых материалов и сплавов является механическая обработка смесей порошков исходных веществ в мельницах. В результате такой обработки могут быть получены различные неравновесные состояния - пересыщенные твердые растворы, аморфные состояния и др. Широко обсуждается, например, возможность получения сплавов из несмешиваемых компонентов, таких как Cu и Fe или Cu и Co. При этом среда, в которой происходит механическое сплавление, может служить источником дополнительных примесей. Сам механизм сплавления пока не определен достоверно, но некоторыми авторами предполагается, что эти примеси могут играть важную роль в таком процессе.

Ранее мы установили, что механическое сплавление в вибромельнице при температуре 80 К в среде жидкого аргона приводит к образованию нанофазных композитов Cu-Co и Cu-Fe. В данной работе мы исследовали химический состав полученных образцов и изменение примесного состава образцов до и после обработки. Определение примесного состава проводили с использованием масс-спектрометра ЭМАЛ-2, учитывая при окончательном расчете концентрации потенциал ионизации трудноионизируемых элементов.

Найдено, что после измельчения в образце увеличивается содержание Cr, Ni, Mn (содержание примесей 0,05 - 0,18 %), что объясняется истиранием измельчающих шаров. Следует отметить, что более всего в образце возрастает содержание аргона (в зависимости от продолжительности сплавления до процента). После вакуумирования образца содержание аргона практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что Ar распределен в объеме образца, а не адсорбирован на поверхности.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОКРЫТИЯХ

Н.Н. Аветисян, С.Д. Терентьев, В.К. Чеботарев

Рубцовский Индустриальный институт, Рубцовск

В работе проведен анализ качества фосфатных покрытий, полученных электролитно-плазменным и электрохимическим способами.

Количественное содержание фосфора в фосфатных покрытиях при различных электрических параметрах и составах электролита оказывает непосредственное влияние на физико-механические характеристики, по которым судят о качестве фосфатных покрытий. Аналитический контроль за количественным содержанием фосфора в фосфатных покрытиях позволяет сделать выбор, какой из способов фосфатирования лучше всего удовлетворяет требованиям, предъявляемым технологическим процессом к покрытиям.

В докладе описываются способы удаления покрытий фосфатирования с образцов, их достоинства и недостатки. Количественный анализ проводили на Specol-10.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что количественное содержание фосфора, толщина, пористость, адгезия покрытий, полученных электролитно-плазменным и электрохимическим способами, находятся в одинаковых пределах. Но поскольку время обработки при электролитно-плазменном способе сокращается по сравнению с электрохимическим в десятки раз, электролитно-плазменное фосфатирование, на наш взгляд, предпочтительнее, особенно для малогабаритных деталей и при необходимости зонной обработки.

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУР КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ ИНФОРМАЦИОННОГО ПОИСКА**Т.Ф. Богданова, Л.И. Макаров*, В.Н. Пиоттух-Пелецкий. Б.Г. Дерендяев***Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 9, факс: (3832)344752, e-mail: bogd@nioch.nsc.ru*** Институт математики СО РАН, Новосибирск*

Для установления строения органических соединений часто используют информационно-поисковые системы (ИПС), основу которых составляют современные базы данных (БД), содержащие информацию о спектрах и структурных формулах ранее изученных веществ. С помощью ИПС из БД отбирают соединения, спектры которых наиболее похожи на предъявленный. В тех случаях, когда объект исследования не содержится в БД, информация о его строении извлекается из анализа структурных формул соединений, отобранных в поисковый ответ (ПО).

Поскольку определение достаточно крупной структурной единицы исследуемого соединения позволяет значительно сократить число гипотез о его строении, ИПС должна иметь средства для решения этой задачи. При анализе результатов спектрального поиска в БД по некоторым видам спектроскопии (ИК, масс-спектрометрии) возникают трудности выявления достаточно крупных структурных фрагментов, связанные с большим разнообразием структур соединений, имеющих спектры, похожие на предъявленный. В этом случае ПО, помимо спектров соединений, действительно подобных по строению искомому, содержит спектры иных классов веществ, имеющих спектральную аналогию с заданным, а также спектры, случайно совпавшие по некоторым наборам признаков. То есть, существует достаточно высокая вероятность того, что в ПО присутствуют группы структурно подобных соединений и отдельные представители других химических классов. Следовательно, объединение близких по строению соединений в группы – классификация структур соединений – позволит с большой степенью вероятности найти общий для каждой группы крупный структурный фрагмент.

В данной работе предлагается способ классификации структурных формул органических соединений, отбираемых из БД по спектроскопии (ИК, масс-спектрометрия). Для описания структур соединений используется их представление в виде исчерпывающего набора неизоморфных связанных фрагментов с числом вершин от двух до семи

[1]. В этом случае структуру соединения можно описать вектором, каждая компонента которого обозначает присутствие или отсутствие соответствующего связного фрагмента. Общность структур при векторном описании характеризуется множеством всех общих неизоморфных фрагментов сопоставляемых структур. Для решения задачи требовалось, чтобы структуры соединений, отнесенные к одному компактному классу, содержали около половины общих связных фрагментов, из которых выделяются максимально общие крупные связные структурные блоки. Определение фрагмента, который наиболее вероятно входит в структуру неизвестного соединения, проводили сопоставлением спектров соединений, отнесенных к отдельному классу, со спектром исследуемого соединения.

В работе приводятся результаты классификации для различных выборок, примеры максимальных общих структурных фрагментов, выделенных из различных классов структур, и оценка вероятности вхождения выделенных фрагментов в структуру исследуемого соединения, основанная на сопоставлении усредненного спектра класса со спектром исследуемого соединения. Обсуждаются перспективы применения методов предварительной классификации структур в информационно-логических системах по спектроскопии молекул.

1. В.Н. Пиотгух-Пелецкий, И.К. Коробейничева, Б.Г. Дерендяев. Ж. анал. химии, 1999, 54, с. 1020-1030.

**ЭКСТРАКЦИОННО-СОРБЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И
ГВАЯКОЛА В СИСТЕМАХ С КРАУН-ЭФИРОМ****И.В. Ватутина, Я.И. Коренман, А.Т. Алымова**

*Воронежская государственная технологическая академия
394000 Воронеж, пр. Революции, 19
факс (8-0732) 55-42-67; e-mail: post@vgta.vrn.ru*

Применение краун-эфиров для жидкостной экстракции и экстракционной сорбции ароматических соединений систематически не исследовано. Цель работы - изучение экстракции фенола и гваякола из водных сред трехкомпонентными смесями хлороформа с трибутилфосфатом (ТБФ) и краун-эфиром - дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ18К6).

При экстракции смесями ДЦГ18К6 - хлороформ в области низкого содержания краун-эфира коэффициенты распределения (D) гваякола выше, чем фенола. При увеличении содержания ДЦГ18К6 в смеси коэффициенты D фенола повышаются, гваякола - снижаются. Это свидетельствует о соответствии размера макроцикла краун-эфира размерам молекул фенола, большие размеры молекул гваякола затрудняют экстракцию. Это предположение подтверждается более высоким расположением изотерм экстракции гваякола по сравнению с изотермами экстракции фенола в области превалирования хлороформа в смеси и более низким - в области больших содержаний ДЦГ18К6.

Нанесение смеси на сорбент (полисорб) незначительно уменьшает коэффициенты D и фенола, и гваякола, вид изотерм экстракции (выпуклая - для фенола, вогнутая - для гваякола) принципиально не изменяется. Для исследования влияния ТБФ на экстракцию фенола и гваякола смесью хлороформа с краун-эфиром строили изотермы экстракции в координатах $D=f(m)$, где m - содержание ТБФ в смеси, %. Полученные изотермы сопоставлены с изотермами экстракции фенола и гваякола двухкомпонентной смесью хлороформ-ТБФ. Установлено повышение коэффициентов D фенола при введении в систему краун-эфира. Нанесение смесей на полисорб незначительно уменьшает коэффициенты D фенола и гваякола за счет снижения экстрагирующей способности растворителей (образования адсорбционных комплексов с полисорбом).

Изучена зависимость коэффициентов селективности (α) смесей различного состава. Для смесей ТБФ-хлороформ и ДЦГ18К6-хлороформ α возрастает при уменьшении содержания хлороформа в смеси. При нанесении смесей на полисорб коэффициенты α практически не изменяются, что позволяет прогнозировать параметры процесса по данным жидкостной экстракции. Кривая, описывающая зависимость коэффициента α от состава смесей хлороформа с ТБФ и краун-эфиром, имеет максимум. Это свидетельствует о возможности разделения фенола и гваякола смесями, содержащими $60 \pm 10\%$ краун-эфира.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ОСОБЕННОСТЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ,
АНИЛИНА И ЕГО НИТРО-, КАРБОКСИ-, МЕТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ**

Н.Н. Гусакова, С.К. Сударушкин*, Л.А. Грибов**

*Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова
410600 Саратов, Театральная площадь 1, E-mail: agm@ssau.saratov.ru*

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Саратов*

Для объяснения особенностей протекания аналитических реакций и возможности прогноза условий диагностики анилина и его замещенных в объектах с различной матрицей актуально квантово-химическое изучение отдельных стадий аналитических реакций.

Настоящая работа посвящена исследованию распределения электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) в молекулах анилина и его орто-, мета-, пара-замещенных с нитро-, карбокси-, метил-группами. Пространственное и электронное строение молекул изучено полуэмпирическими методами с использованием пакета программ LEY [1]. Исходные приближения геометрии молекул были выполнены на основе библиотеки пакета программ и уточнены средствами оптимизации. Для конформеров, выбранных в качестве наиболее устойчивых, проведены в дальнейшем расчеты распределения электронной плотности и МЭСП. Результаты получены в виде контурных карт и перспективных трехмерных проекций в различных сечениях относительно плоскости фенильного кольца анилина.

Анализ распределения электронной плотности в плоскости фенильных колец молекул и азота аминогруппы показал, что влияние заместителей на перераспределение электронной плотности передается не более, чем на 2-3 химических связи, что подтверждает известные выводы [2]. Для о-нитро и о-карбокси-замещенных показано существование внутримолекулярного переноса заряда.

Рассчитано распределение МЭСП в различных сечениях: в плоскости фенильных колец и атома азота заместителя, а также на расстояниях 5-7 Å над и под плоскостью молекул, так как именно в этом случае “эффект поля” может привести к изменению в ходе аналитической реакции [2]. Полученные результаты расчета с достаточной степенью уверенности позволяют объяснить первую стадию аналитической реакции во многих способах диагностики анилина и его замещенных, а именно стадию протонизации азота аминогруппы, которая является функционально-аналитической. Анализ распределения МЭСП показал, что наиболее легко этот процесс будет осуществляться для соединений, имеющих в области существования аминогруппы электростатическое поле с отрицательными значениями МЭСП, наиболее затруднено движение гидратированного протона в полях с отрицательными значениями МЭСП.

На основании проведенного расчета МЭСП по способности к протонизации изученные соединения можно расположить в ряд о-нитро, о-карбокси-, п-карбокси-, п-нитро-, м-нитро, м-карбокси-, о-метил-, м-метил-, п-метил-анилин. Эти данные хорошо согласуются со значениями констант протонизации, полученными спектрофотометрическим методом. Полученные результаты могут быть использованы для прогноза диагностики замещенных анилина.

1. LEY. Описание программы и инструкция пользователю. Под ред. Л.А.Грибова. -М.: «ООО Ин-лан», 1995.-125 с.
2. Л.А.Грибов, С.П.Муштакова. Квантовая химия. -М.:Гардарики, 1999.-390 с.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ****Д.В. Калашников**

*Омский государственный университет, Омск
644077, Омск, пр. Мира 55 - а, факс: (3812) 641201, E-mail: dvkcorp@mail.ru*

Низкая селективность обычных комплексонов является главным препятствием при создании новых методик комплексометрического анализа реальных объектов, например, сплавов. Моделирование соответствующих кривых титрования позволяет проводить априорную оптимизацию условий анализа в ходе компьютерного эксперимента. Ранее мы использовали численное решение системы уравнений материального баланса для построения на ЭВМ кривой титрования одного металла произвольным титрантом в присутствии маскирующего реагента [1], в настоящей работе данный подход распространен на случай раститровывания смесей металлов. Разработанная в ОмГУ программа DVK Complexometry позволяет строить обычные и дифференциальные кривые титрования 2- и 3-компонентных смесей с учетом равновесий конкурирующих процессов (гидролиз металлов и образование их комплексов с маскирующим веществом, протонирование титранта и маскирующего вещества), а также разбавления. При этом протекание окислительно - восстановительных процессов и образование осадков, смешанных, протонированных и полиядерных комплексов не учитывается. Моделирование возможно и в случае ступенчатого комплексообразования, но в данной работе использовались только комплексоны. Адекватность прогноза подтверждена сопоставлением расчетных кривых с данными потенциометрического титрования.

В докладе обсуждается зависимость формы кривой титрования от соотношения констант устойчивости одновременно образующихся комплексонов, концентрации реагентов, степени протекания побочных реакций. Определены критерии, позволяющие оценить возможность отдельного определения металлов в смеси по положению точек перегиба на кривой $pY=f(V)$. Компьютерный эксперимент позволил подобрать условия титрования (рН раствора, природа и концентрация маскирующего

реагента), в которых кривые титрования имеют один отчетливый скачок, соответствующий содержанию одного из металлов или их суммы. Определены пороговые концентрации мешающего влияния посторонних веществ. Предложенный подход может быть использован и при прогнозировании вида кривых титрования лигандами-некомплексонами.

Особый интерес представляет возможность анализа смесей металлов по кривым, построенным в координатах $pM=f(V)$, когда используются ионселективный электрод, чувствительный к одному из компонентов смеси металлов. Показано, что для бинарной смеси M' и M'' ($\lg K_{M'Y} \gg \lg K_{M''Y} \gg 0$) кривая титрования в координатах $pM' = f(V)$ имеет два скачка, что позволяет определять компоненты порознь. Кривая $pM'' = f(V)$ имеет только один скачок, соответствующий суммарному содержанию металлов. Компьютерные эксперименты показывают, что во многих случаях M' можно титровать с M'' -селективным электродом и наоборот, достаточно создать исчезающе малую концентрацию второго металла, что напоминает принцип известных методов [2,3], но отвечает более общему случаю.

Рекомендации были проверены в эксперименте по потенциометрическому титрованию модельных смесей металлов. Показана возможность точного комплексонометрического определения различных металлов в медных сплавах с использованием медного индикаторного электрода.

Список литературы.

1. Калашников Д.В., Вершинин В.И. // Журн. аналит. химии, 2000, №3, с.269.
2. Schmid R.W. // Chem. Anal., 1962, v. 51, p. 56.
3. Baumann E.W., Wallace R.M. // Anal. Chem., 1969, v. 41, №14, p. 2072.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВИДА КРИВЫХ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИЗКОДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ**Д.В. Калашников, В.И. Вершинин, П.В. Панфилов***Омский государственный университет,
644077, Омск, пр. Мира 55 - а, (3812) 642485*

Применение в комплексометрии в качестве титрантов низкодентатных лигандов позволяет достаточно точно определять ряд металлов, причем селективность методик выше, чем в случае комплексонов [1]. Поиск подходящих (дающих хотя бы один отчетливый скачок на кривой титрования) реагентов затруднен, так как при ступенчатом характере комплексообразования трудно предсказать, сколько скачков будет в каждом случае, оценить (без ЭВМ) высоту и положение этих скачков, особенно с учетом рН и концентрации раствора. Традиционные алгоритмы типа [2] здесь не применимы, как и аналогии с хорошо разработанной теорией протолитического титрования. Нами показано, что критерии наличия скачков при образовании смеси комплексов и формулы для оценки высоты скачков в заданных условиях могут быть получены путем алгебраических преобразований системы уравнений материального баланса (при введении некоторых допущений). Так, при одновременном образовании MR и MR_2 два скачка будут наблюдаться, если ступенчатые условные константы устойчивости отвечают неравенству: $\lg k_1 - 4 > \lg k_2 > pC + 4$. Использование в полученных соотношениях условных констант позволяет прогнозировать влияние побочных реакций (рН раствора, вида и концентрации маскирующего реагента) на количество и высоту скачков. Проверка выведенных соотношений проведена в ходе компьютерного эксперимента с использованием программ Modelcom и DVK Complexometry [3], а также при потенциометрическом контроле реальных кривых титрования. Приближенные формулы для высоты скачков (по рМ или рR) дают расхождения с результатами компьютерного эксперимента порядка 5-10 %.

В ряде случаев точность титрования уменьшается с заданной точностью из-за несовпадения точки перегиба с точкой эквивалентности (безиндикаторные

погрешности) даже в случае образования единственного комплекса. Прогноз и количественная оценка таких погрешностей при ступенчатом комплексообразовании представляют большие математические трудности и могут быть проведены только в ходе расчета на ЭВМ.

С учетом выведенных упрощенных критериев и результатов компьютерных экспериментов отобраны перспективные титранты (низкодентатные лиганды типа сульфосалицилата, тартрата, фенантролина), которые в определенных условиях должны давать отчетливые скачки при потенциометрическом титровании переходных металлов. В одной и той же системе число скачков при изменении рН может меняться, вид кривых упрощается при разбавлении. Форма расчетной кривой титрования в случае использования низкодентатных лигандов в гораздо большей степени зависит от точности исходных справочных данных по константам, чем в случае комплексонометрии. Следовательно, расчетные методы подбора нетрадиционных титрантов и оптимальных условий их применения возможны только при наличии надежных данных по соответствующим равновесиям в растворе.

Список литературы.

1. Коренман И.Н. Новые титриметрические методы. М.: Химия, 1983. 173 с.
2. Ringbom A. Complexation in solutions. N.Y., Interscience publ., 1963. 270 p.
3. Калашников Д.В., Вершинин В.И. // Журн. аналит. химии, 2000, №3, с. 269-274.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ОХРЫ****О.В. Касьянова, Т.Н. Теряева**

*Кузбасский государственный технический университет
650026, Кемерово, ул. Весенняя 28, КузГТУ,
Факс: 384 02 361687, E-mail: bev@kuzstu.ac.ru*

В данной работе исследовались свойства одного из представителей минерального сырья, добываемого в Кузбассе – охры, с целью определения возможности использования её как экологически чистого наполнителя для полимерных материалов, широко применяемых в различных отраслях промышленности.

Охра представляет собой природный кристаллический гидрат окиси железа с примесью большего или меньшего количества глины. Для оценки пригодности охры изучались ее физические свойства, а именно плотность, насыпная плотность, удельный объем, влажность. При определении свойств использовались стандартные методики. Охра данного месторождения имеет следующие характеристики: цвет - золотисто-желтый; плотность - $2,2 \text{ г/см}^3$; удельный объем - $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$; насыпную плотность - $0,75 \text{ г/см}^3$; влажность - 2,15%. Из характеристик видно, что охра содержит большое количество влаги. При получении полимерных композиционных материалов (ПКМ), большое влияние на качество готовых изделий и процесс переработки оказывает влажность. Повышенное содержание влаги в порошкообразном материале ухудшает его сыпучесть, что приводит к его зависанию в бункере перерабатывающего оборудования. Это снижает точность объемного дозирования и нарушает равномерность питания машины.

Влага оказывает влияние на физико-механические свойства полимеров в изделии, так как она может действовать как пластификатор, повышая гибкость цепей макромолекул, в результате ослабления межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, влага приводит к образованию макродефектов в изделии и влияет на деструкцию в температурных интервалах их переработки.

Экструзионные изделия, изготовленные из влажного материала, имеют шероховатую поверхность. При каландровании влажных материалов, в изделиях образуются пузырьки и поры, ухудшающие качество поверхности.

Повышенная влажность влияет на диэлектрические свойства полимеров в готовых изделиях. Поэтому в работе более подробно исследовалось содержание влаги и летучих продуктов в охре.

Для этого была исследована кинетика сушки и проведён термический анализ охры. Полученные результаты приведены в таблицах 1,2.

Таблица 1

Кинетика сушки охры

Т	105°С						200°С					300°С	
	30'	60'	90'	120'	150'	180'	30'	60'	90'	120'	150'	30'	60'
W, %	1,9	2,34	2,09	2,2	2,38	2,7	2,73	2,12	3,1	3,3	3,2	4,8	4,59

где Т- температура; τ – время, мин; W - потери массы, % масс.

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа

Температура, °С	93	156	200	256	300	490
Потери массы, мг	2,52	6,72	8,4	12,6	14,28	21,84
Потери массы, %	0,63	1,67	2,1	3,1	3,55	5,43

Анализ полученных данных показал, что при температуре 105 °С и продолжительности сушки 2,5 часа удаляется влага и летучие вещества, находящиеся на поверхности зернистых частиц, при этом цвет охры не меняется. При увеличении температуры сушки цвет темнеет, нагреваясь охра теряет часть связанной воды без каких – либо нарушений в структуре. При нагревании выше 700 °С охра теряет всю кристаллическую воду.

Исследования показали, что охру необходимо сушить для получения ПКМ. Параметры сушки (температура и время) задаются с учетом оптических свойств в пределах от 105 – 300 °С.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЖИДКИХ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА

С.В. Качин, Н.В. Белоусова, Л.Т. Антонова, Е.В. Колотвина,
С.Д. Кирик, Н.В. Мазняк

*Красноярский государственный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Процессы окисления металлов и сплавов изучают в связи с тем, что они чрезвычайно важны в различных областях техники.

В данной работе гравиметрически изучали окисление жидких сплавов Bi-M (M - Cu, Sn, Pb, Ge) в зависимости от температуры и состава расплавов. Установлено, что чистый висмут окисляется по параболическому закону с образованием α - Bi_2O_3 (РФА, ДРОН-3, CuK_α).

Введение в расплав до 10 ат. % Cu меняет механизм окисления на линейный. Проведенный РФА пленок окисления сплавов, содержащих 40 и 50 ат. % Cu, показал, что они содержат 35-40 % Bi_2O_3 , 53-58 % Bi_2CuO_4 , а остальное - оксиды меди. Специальными экспериментами показано, что образование соединения Bi_2CuO_4 происходит в процессе окисления сплавов Bi-Cu, а не в результате спекания оксидов висмута и меди.

Сплавы Bi-Sn (Pb, Ge) окисляются по параболическому закону. Продукты окисления сплавов Bi-Sn содержат α - Bi_2O_3 , SnO_2 и $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. С использованием атомно-абсорбционной спектрофотометрии определен состав окарины, образующейся при окислении сплавов Bi-Sn, при содержании от 0 до 100 ат. % второго компонента. При этом найдено, что зависимость концентрации Bi_2O_3 в окарине от исходного состава жидкого сплава Bi-Sn можно условно разбить на две части: в первой концентрации Bi_2O_3 высокая (100 - 59,5 %) при исходной концентрации Sn от 0 до 40 ат. %, а во второй - меньшая (25 - 0 %) при исходной концентрации Sn от 50 до 100 ат. %. Суммарную реакцию окисления жидких сплавов Bi-Sn можно разложить на реакции окисления отдельных компонентов со следующими условиями равновесия между оксидами, сплавом и парциальным давлением кислорода в атмосфере

$$(C_{Bi}^{(i)})^{4/z} \cdot P_{O_2}^{(i)} = \pi_{O_2} \quad (Bi_2O_3) \quad (1),$$

$$(C_{Sn}^{(i)})^{4/z} \cdot P_{O_2}^{(i)} = \pi_{O_2} \quad (Bi_2O_3) \quad (2).$$

На основании (1) и (2) заключено, что область стабильности оксида, обладающего высокой упругостью диссоциации, тем шире, чем больше разница между упругостью диссоциации $\pi(O_2) (Bi_2O_3)$ и $\pi(O_2) (SnO_2)$.

При окислении жидких сплавов Bi-Pb найдено, что только при температуре 1173 К зависимость скорости окисления от состава расплавов имеет вид плавной кривой, а при более низких температурах наблюдаются более сложные зависимости. Проведенный анализ продуктов окисления жидких сплавов Bi-Pb при 1123 К показал, что при содержании 20-40 ат.% Pb в окалине имеется соединение $Bi_{12}PbO_{19}$, а при ≥ 50 ат.% Pb — $Bi_6Pb_2O_{11}$. В то же время общее содержание оксида висмута в окалине достаточно плавно понижается от чистого Bi_2O_3 (100%) до PbO (0%).

Введение в висмут до 10 ат.% Ge приводит к резкому снижению скорости окисления, так что при температурах 1073 и 1123 К в течение 3 часов сплавы практически не окислялись. Не исключено, что это связано с образованием GeO_2 или $Bi_{12}GeO_{20}$.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ
МЕТОДОМ ДОБАВОК НА АВТОМАТИЧЕСКОМ КАЛОРИМЕТРЕ****И.А. Коробецкий, М.С. Исмагилов**

*ОАО "Центр новых технологий глубокой переработки углей и сертификации
(Уголь-С)", 650044, Кемерово, а/я 2309,
факс: (3 842) 250895, e-mail: muslim@coal-c.ru*

Одним из важных параметров, определяющих эффективность работы предприятий жилищно-коммунальной сферы - котельных или ТЭЦ, является степень использования горючей части топлива, которая может быть, в свою очередь, выражена двумя параметрами: содержанием горючего углерода в шлаке (остаточное органическое вещество) и теплотой сгорания золошлаковых отходов (неутилизированное тепло). Стандартным методом определения теплоты сгорания материала является калориметрический метод. Сущность метода заключается в сжигании навески материала в погруженной в воду калориметрической бомбе под давлением кислорода 30 атм., и определении выделившегося тепла путем измерения температуры воды в калориметрической емкости. Применение современных автоматических анализаторов, таких как калориметр АС-300 фирмы LECO, позволяет значительно сократить время и повысить точность определения теплоты сгорания образца. Однако, как показывает опыт, при определении теплосодержания материалов с низкой теплотой сгорания могут возникнуть некоторые трудности. Самой частой проблемой определения теплоты сгорания шлака является неполное сгорание материала в калориметрической бомбе (при значении теплоты сгорания шлака меньше 1500 ккал/кг). Это происходит в результате того, что тепла, выделяемого при сгорании запальной проволоки, недостаточно для инициирования экзотермической реакции горения органического вещества, рассеянного в негорючей матрице. Наблюдаемое явление негативно сказывается на точности и воспроизводимости результатов анализа.

Целью данной работы являлось изучение применимости метода добавок для определения теплоты сгорания золошлаковых отходов малых котельных.

В качестве добавок, повышающих полноту сгорания шлака при определении, можно использовать эталонные образцы: калибровочные образцы для определения

водного числа калориметрической емкости или эталонные пробы углей с известной теплотой сгорания.

В работе был использован автоматический калориметр АС-300 фирмы LECO, США. Пробы угля одного из разрезов Кузбасса с заранее определенной теплотой сгорания и золошлаковых отходов малых котельных Кузбасса смешивались с эталонным образцом – бензойной кислотой - в различных соотношениях. Определялась теплота сгорания полученных смесей и рассчитывалась теплота сгорания исследуемых объектов. Результаты расчетов были сопоставлены с известным значением теплоты сгорания объектов.

Было установлено, что сгорание золошлакового материала в смеси с бензойной кислотой или углем происходит полностью для широкого диапазона состава смесей. Метод добавок позволяет получить точные и воспроизводимые результаты определения теплоты сгорания как углей, так и золошлаковых отходов при использовании в качестве добавки бензойной кислоты.

Предлагается метод оценки эффективности использования теплового потенциала угля при сжигании, который заключается в отборе проб угля и золошлаковых отходов его сжигания, определении теплоты сгорания угля стандартным способом, смешивании угля и шлака в определенном соотношении, определении теплоты сгорания смеси и расчета теплоты сгорания шлака. Данный метод не требует использования дорогостоящих эталонных образцов-добавок, и позволяет проводить анализ шлака более корректно без дополнительных процедур перекалибровки прибора и за счет устранения неполного сгорания шлака в калориметрической бомбе.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА TGA-501
ФИРМЫ LECO ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА УГЛЕЙ**

И.А. Коробецкий, М.С. Исмагилов

*ОАО "Центр новых технологий глубокой переработки углей и сертификации
(Уголь-С)", 650044, Кемерово, а/я 2309,
факс: (3 842) 250895, e-mail: muslim@coal-c.ru*

Целью работы являлось изучение влияния условий проведения технического анализа углей на приборе TGA-501 фирмы LECO на точность определения показателей качества угля. Задачей исследования являлась разработка метода проведения технического анализа угля, призванного сократить время анализа.

Прибор TGA-501 фирмы LECO предназначен для одновременного определения влажности, выхода летучих, зольности, связанного углерода в угле, коксе, резине, цементе, пластиках, керамике. Прибор позволяет одновременно анализировать до 19 проб. Анализ заключается в постоянном измерении изменения веса пробы в процессе ее нагрева до определенных конечных температур с заданной скоростью в той или иной газовой среде. Стандартная программа технического анализа угля, условия которой соответствуют ГОСТу, включает следующие последовательные стадии:

1. **Определение аналитической влажности.** Проба нагревается до 105 °С (скорость нагрева 50 °С/мин) в азотной атмосфере до тех пор, пока вес пробы не перестанет меняться;
2. **Определение выхода летучих веществ.** Проба нагревается до 900 °С в инертной среде (скорость нагрева 100 °С/мин) и выдерживается при этой температуре 7 минут;
3. **Определение зольности.** Температура озоления 815 °С, нагрев производится в кислородной атмосфере до постоянной массы пробы.

Преимуществом данной программы является то, что озолению на 3 стадии подвергается не сам уголь, а термоостаток после выделения летучих веществ. Это позволяет существенно сократить время озоления, поскольку в соответствии с ГОСТ 11022-95 при озолении угля только время нагрева навески до 815 °С составляет 2 часа для бурых углей и 1,5 часа для каменных углей. Самыми длительными стадиями анализа пробы угля в приборе TGA-501 являются стадии определения влажности и зольности. Общее время анализа по вышеприведенной программе может составлять 3-3,5 часа в зависимости от марки угля.

Исследования в данной работе были направлены на изучение возможности применения ускоренного метода определения влаги топлива (ГОСТ 11014) при

определении влажности различных углей и изучению влияния скорости нагрева на результат озоления углей в приборе TGA-501 с целью сокращения времени анализа.

Ускоренный метод определения влажности углей на приборе TGA-501

Сущность метода заключается в измерении потери веса аналитической пробы угля при нагревании образца при 160 ± 5 °С в течение 5 минут для каменных, и 10 минут для бурых углей (ГОСТ 11014). Было изучено влияние времени выдержки проб углей при 160 °С в инертной среде при анализе на приборе TGA-501. Были использованы образцы 6 углей различной стадии метаморфизма, которые характеризуются различным показателем аналитической влажности. При применении ускоренного метода определения аналитической влажности углей были получены результаты, имеющие допустимые расхождения с результатами классического метода для большинства исследованных проб. Однако для углей со значением влажности более 8 % (бурые и длиннопламенные) указанного в ГОСТ 11014 времени сушки оказалось явно недостаточно. Оптимальным временем сушки при температуре 160 ± 5 °С для всех углей со значением влажности менее 20 % можно считать 15-20 минут (вместо 5-10 минут по ГОСТ 11014). Применение ускоренного метода при анализе влажности углей на TGA-501 позволяет сократить время анализа на 60 – 90 минут.

Влияние скорости нагрева на результаты озоления углей в приборе TGA-501

Озоление углей проводили в одну стадию путем нагрева проб углей до 815 °С с различной скоростью в кислородной атмосфере, и выдерживании навесок при этой температуре до постоянной массы. Результаты озоления сравнивали со значениями зольности, полученными после трех-стадийного анализа (условия анализа указаны выше). Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость нагрева не является фактором, сильно влияющим на корректность анализа, так как значения зольности при озолении угля при различных скоростях нагрева находились в пределах допустимых расхождений с результатами классического метода. Применение высоких скоростей нагрева (до 90 °С/мин) позволяет дополнительно снизить время анализа.

Выводы

В работе было изучено влияние условий проведения технического анализа углей на приборе TGA-501 фирмы LECO на корректность определения показателей качества угля. Установлена возможность применения ускоренного метода определения влажности углей и применения высоких скоростей нагрева при озолении углей для сокращения времени, затрачиваемого на многостадийный анализ угля на приборе TGA-501, фирмы LECO.

**УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
КОМПОНЕНТОВ В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ****И.А. Коробецкий, С.А. Назимов**

*ОАО "Центр новых технологий глубокой переработки углей
и сертификации (Уголь-С)",
650044, Кемерово, а/я 2309,
факс: (3 842) 250895, e-mail: sergey@coal-c.ru*

Содержание минеральных компонентов является важной характеристикой, определяющей пригодность углеродных материалов для применения в технологических процессах. При этом время определения данной характеристики сильно зависит от природы материала, его способности к окислению. Для веществ, устойчивых к окислению, определение содержания минеральных компонентов (в случае высокотемпературного окисления - определение зольности) занимает большое количество времени, что нежелательно, особенно при значительном количестве измерений.

В настоящей работе рассматривалась возможность применения холодной кислородной плазмы для ускоренного определения содержания минеральных компонентов в углеродных материалах. В качестве исследуемых образцов были использованы угли различной степени метаморфизма, твердые продукты термопереработки углей (полукокс, коксы), а также графиты и другие специальные углеродные материалы. Проводились сравнительные определения содержания зольности образцов классическими методами окисления при высоких температурах с последующим расчетом содержания минеральных компонентов и определение содержания минерального вещества методом окисления в холодной кислородной плазме. Сравнивалась воспроизводимость результатов, полученная различными методами, и длительность анализа для различных методов определения данной характеристики.

В качестве экспериментального оборудования использовались термогравиметрический анализатор фирмы LECO TGA-501 и аппарат ГНОМИК. С помощью прибора TGA-501, позволяющего задавать многоступенчатые программы

автоматического анализа, производились определения зольности образцов по классическим методикам, представляющим собой окисление материалов при высокой температуре в потоке кислорода. В аппарате ГНОМИК проводилось окисление углеродных материалов в условиях холодной кислородной плазмы, среднегазовая температура процесса составляла 150-200 °С. Холодная плазма генерировалась в рабочей камере аппарата путем создания разряда и микроволнового разряда.

Была изучена сходимость результатов, полученных по методике окисления образцов в холодной кислородной плазме. Расхождение данных не превышало уровня, установленного в стандартных методиках.

Исследование показало, что для термоустойчивых углеродных материалов, время полного окисления которых, в условиях стандартных методик определения зольности, составляет величину порядка нескольких часов, предпочтительно применять ускоренный метод анализа с окислением образца в условиях холодной кислородной плазмы. Большая скорость окисления таких образцов в холодной кислородной плазме обуславливается хорошим акцептированием микроволновой энергии самим образцом. Вследствие этого происходит активирование органического вещества углеродного материала, что приводит к ускорению процесса окисления.

Таким образом, предлагается экспресс метод определения содержания минеральных компонентов в углеродных материалах.

СД-115

**ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА РЕАГЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
ОБМЕНА В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ**

А.В. Косарев, Г.В. Мельников*

*Саратовский государственный университет
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83*

**Саратовский государственный технический университет,
410054 Саратов, Политехническая, 77, E-mail: melnik@mail.saratov.ru*

Работа посвящена исследованию процессов триплет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения в водно-мицеллярных растворах между донором энергии, адсорбированным на поверхности, и акцептором, солюбилизированным в ядре мицелл.

На основании изучения фотофизических процессов, протекающих в выбранных системах донор-акцептор, составлены дифференциальные уравнения, определяющие кинетику дезактивации триплетных состояний молекул доноров и акцепторов в водно-мицеллярных растворах. Распределение молекул реагентов по мицеллам описывалось с помощью статистики Пуассона. Проведенные исследования позволили определить константы скоростей триплет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей и ПАУ, оказалось, что они на два порядка меньше, чем в гомогенных растворах. Предложена модель образования мицелл, содержащих во внутренней области больше одной молекулы реагентов.

Обнаружено в среднем на порядок увеличение интенсивности и времени жизни триплетных состояний молекул исследованных флуорофоров в водно-мицеллярных растворах по сравнению с водными и органическими растворами. Высказано предположение, что это обусловлено разрушением ассоциатов реагентов и жестким закреплением их молекул на поверхности мицелл.

На основании детального анализа дифференциальных уравнений, описывающих процессы дезактивации триплетных состояний донора и акцептора энергии, высказано предположение, что возможна миграция молекул донора и акцептора с выходом их из мицелл, последующим диффузионным движением в водной среде и входом в другую мицеллу.

Установлено, что константа скорости триплет-триплетного переноса определяется константами скоростей выхода реагентов из мицелл.

ДИСПЕРСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.В. Костенко, Т.Н. Теряева

*Кузбасский государственный технический университет
650026, Кемерово, ул. Весенняя 28, КузГТУ,
Факс: 384 – 02 – 361687. E-mail: bev.@kuzstu.ac.ru*

В Кузбассе добывается широкий ассортимент минерального сырья, которое находит, в основном, применение в качестве строительных материалов. В то же время из литературы известно, что тальк, известняк применяется для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих повышенной твёрдостью, теплостойкостью, более низкой стоимостью. В данной работе представлены результаты исследования свойств охры, талька и извести, добываемых в Кузбассе, для оценки возможности использования их в качестве наполнителей в ПКМ.

Характеристика исследуемого минерального сырья приведена в Табл.

Таблица.

Свойства дисперсных минеральных наполнителей.

Тип порошка	Истинная плотность $\rho_{ист}$, г/см ³	Максимальная объемная доля частиц $\phi_{мак}$	pH	Содержание влаги, %
Известь	2,5377	0,246	7 – 8	0,60
Охра	2,4225	0,412	5 – 6	2,09
Тальк	2,6534	0,260	9 – 10	0,12

Исследованные дисперсные наполнители представляют собой минералы, добываемые из скальных пород или руд, при соответствующей обработке превращаются в порошки. При этом дробление происходит неравномерно, и частицы наполнителей обычно имеют произвольную форму. Анализ размеров и формы частиц наполнителей определяли, используя микроскоп МИН-8. Установили, что известь, охра имеют преимущественно зернистую форму ($Ke = 2.5$), а тальк - чешуйчатую ($Ke = 5$), размеры частиц изменяются в широком интервале от 0,01 до 1 мм.

СД-116

Ситовым анализом определили фракционный состав минеральных наполнителей: у охры 77% частиц имеют средний диаметр 75 мкм, у извести 70% - 75 мкм, а у талька 64% частиц имеют средний диаметр 180 мкм.

Химический состав, природу поверхности наполнителя определить довольно сложно. Суммарную химическую природу наполнителя оценивают по значению рН водной вытяжки из наполнителя (см. табл.). Установлено, что рН наполнителя влияет на смачивание, избирательную сорбцию и на комплекс эксплуатационных свойств наполненных пластмасс.

При получении ПКМ большое влияние на качество готовых изделий и процесс переработки оказывает влажность перерабатываемого материала. Известно, что допустимое содержание влаги (W) в наполнителе не должно превышать 0,1%. Исследования содержания влаги показали следующее: содержание влаги в исследуемых порошках изменятся от 0,12% до 2,1%. Практически, без предварительной сушки возможно введение в полимер талька, известь и особенно охра нуждаются в предварительной подсушке. Исследованиями показано, что тальк и известь достаточно сушить при 105 °С - 30 мин для достижения допустимого содержания влаги, а охру - 150 мин.

Проведённые исследования свойств охры, талька и извести, добываемых в Кузбассе, показали, что они могут быть использованы в качестве дисперсных наполнителей для полимеров, так как полученные характеристики отвечают требованиям к наполнителям для пластмасс. Предварительными исследованиями показано, что композиции на основе термопластов с данными минеральными наполнителями можно использовать для изготовления изделий технического назначения и широкого потребления (трубы, тара, профильные изделия и др.).

СОЗДАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ ДИЭТИЛАМИНА

Ж.Ю. Кочетова, Я.И. Коренман, Т.А. Кучменко

Воронежская государственная технологическая академия

394000 Воронеж, пр. Революции, 19

факс: (8-0732) 55-42-67; e-mail: post@vgta.vrn.ru

В газовых выбросах основного органического и нефтехимического синтеза содержатся токсичные органические вещества различных классов, вызывающие негативные изменения в биосфере, в том числе в организме человека. В районе промышленных мегаполисов их содержание достигает значительных величин. Объект исследования - диэтиламин раздражает кожу и глаза, нарушает функции нервной системы. Принципиальное значение имеет контроль за его содержанием в воздухе (разовая предельно допустимая концентрация 30 мг/м^3).

Приоритетная область развития методов газового анализа - создание датчиков типа "электронный нос" и тест-датчиков на органические и неорганические токсичные вещества. Трансдюсеры таких датчиков различны по природе и механизму преобразования сигнала. При выполнении эксперимента применены микровесы - пьезокварцевые резонаторы (ПКР) объемно-акустических волн с собственной частотой колебаний 10 МГц.

Основное направление исследований - создание селективных покрытий ПКР с высокой износостойкостью, термостабильностью, адгезией к поверхности электродов и высокой сорбционной емкостью по отношению к диэтиламину. В качестве исходных сорбентов выбраны полистирол (ПС), полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС), полиэтиленгликольсебацинат (ПЭГСб), полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000), ТритонХ-100, динонилфталат, 4-амино-антипириин.

Изучены сорбционные и кинетические параметры взаимодействия диэтиламина с сорбентами, полученными методом статического испарения их толуольных, ацетоновых и хлороформных растворов. Установлено, что повышенное сродство к диэтиламину проявляют ПЭГСб, Тритон Х-100, динонилфталат и 4-аминоантипириин.

Для повышения воспроизводимости результатов с сохранением высокой сорбционной емкости применено формирование послойного сорбента из устойчивой подложки (ПС) и активного компонента (4-аминоантипирина). Изучено влияние состава сорбента (массовые соотношения подложки и активного компонента) на количественные и метрологические характеристики сорбции.

Вклад активного компонента в сорбент уменьшает действие устойчивой подложки - снижается износостойкость, ухудшается адгезия. Оптимальные соотношения ПС и 4-аминоантипирина - от 90:10 до 50:50 % соответственно, при этом отмечается высокий устойчивый аналитический сигнал, относительная ошибка детектирования диэтиламина уменьшается в 15-20 раз.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

В.А. Кутвицкий, Д.Х. Мохаммед, О.В. Сорокина, М.А. Гольдштрах, Л.Д. Исхакова

*Московская Государственная Академия тонкой химической технологии
имени М.В. Ломоносова. 117571, Москва, просп. Вернадского, 86.
Тел./факс: 434-8444. E-mail: tetran@deol.ru*

Проблема мониторинга окружающей среды обуславливает необходимость создания и использования химических сенсоров, в числе которых исследуются и эффективно применяются различные (в том числе и висмутсодержащие) гетерополисоединения. Одним из вариантов синтеза чувствительного элемента сенсора может служить двухстадийный процесс, включающий: процесс травления висмутсодержащего образца для получения осадка и модифицирование полученного нерастворимого слоя.

Известна способность висмутсодержащих оксидных соединений (в частности со структурой силленита) к образованию на поверхности нерастворимого слоя продукта при взаимодействии с ортофосфорной кислотой. Однако синтез монокристаллов соединений со структурой силленита представляет собой длительный и дорогостоящий процесс, поэтому в качестве основы сенсора предложено использовать стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Исследована кинетика процесса растворения стекловидных висмутсодержащих образцов методом вращающегося диска. Показано, что процесс растворения лимитируется диффузией через слой осадка на поверхности стекла. Скорость травления при всех температурах (343 - 393К) не превышает 10 мкм/мин, а энергия активации 50 кДж/моль. Установлена определяющая роль перемещения частиц травителя к реакционной поверхности. Это заключение обусловлено близостью значений энергии активации процесса растворения и характером её зависимости для различных площадей травления.

Экспериментальные зависимости скорости травления и активационных характеристик от температуры, содержания примесей и площади травления свидетельствуют об определённой роли процессов сорбции и зародышеобразования при формировании поверхностного слоя. Полученные результаты дали возможность оптимизировать условия получения эффективной гетероструктуры. Исследование модифицированных слоёв фосфата висмута, образующихся на поверхности в результате травления, свидетельствует об их перспективности при использовании в качестве сенсоров для определения влажности и содержания аммиака в воздушной среде.

ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С РЕАГЕНТОМ ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ В ВАРИАНТЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Н.В. Нелюбина, Г.Н. Шрайбман

*Кемеровский госуниверситет, Кемерово, Красная, 6
Факс: (3842) 23-38-85, E-mail: epmlab@kemsu.ru*

В последние 10-15 лет успешно развивается метод твердофазной спектроскопии (ТС) как гибридный вариант оптических методов анализа, сочетающий в себе сорбционное концентрирование и определение компонентов на поверхности, что особенно важно при анализе воды. В немногочисленных работах по определению алюминия методом ТС в качестве аналитического сигнала использовали светопоглощение и флуоресценцию. Авторам работы [1] удалось повысить чувствительность методики в 50-100 раз при сохранении высокой избирательности реагента антразохрома в фазе ионообменника АВ-17-8.

Согласно ИСО 10566, спектрофотометрическое определение алюминия в воде (2-500 мкг/дм³) проводится по поглощению при 580 нм голубого комплекса с пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ) в среде уротропинового буфера (рН=6,1). Представлялось интересным исследование возможностей этого реагента для определения алюминия в воде в варианте ТС. Поскольку ПКФ присутствует в водных растворах в виде аниона пирокатехинсульфокислоты, в качестве твердой фазы выбрана сильноосновная ионообменная смола: АВ-17-8-С1 (0,1 - 0,25 мм) и Амберлит IRA-458-С1 (0,25-0,5 мм). Нами изучены условия сорбции реагента, определена СОЕ анионитов по отношению к ПКФ. Для фракций с указанным зернением СОЕ составляет $6 \cdot 10^{-6}$ моль/г и $5 \cdot 10^{-6}$ моль/г, соответственно. Показано, что изменение рН от 3 до 7 практически не влияет на сорбцию ПКФ. Исследованы этапы и условия получения окрашенного комплекса в твердой фазе при использовании смолы IRA-458 с предварительно иммобилизованным ПКФ. Установлено, что области рН образования комплекса в растворе и твердой фазе практически совпадают, однако более высокий аналитический сигнал, связанный с поглощением комплекса, получен при использовании ацетатного буфера (рН 6,1-6,3). Состав комплекса Al:ПКФ в твердой фазе соответствует соотношению 1:2, в отличие от 1:1 в растворе; максимум в спектре смещается к 700 нм. Линейная зависимость оптического поглощения от концентрации алюминия в растворе наблюдается при измерении разностного сигнала при длинах волн 700 нм и 800 нм, выбранной для учета рассеяния фона, в области концентраций (0,8 - 40) мкг/дм³. Измерения проводились на спектрофотометрах СФ-26 при $l=0,1$ см в твердой фазе и Specord UV-VIS при $l=1$ см в растворе. Т.о., чувствительность определения увеличивается всего в 2 раза.

При использовании смолы АВ-17-8-С1 не удалось обнаружить области рН, где было бы существенно различие в поглощении ПКФ комплекса в твердой фазе. Наблюдаемые расхождения, по-видимому, связаны с различием в строении смол: в IRA-458 функциональное ядро входит в акрильное звено, а в АВ-17-8 - в ароматическое (стирольное).

1. Определение микроколичеств алюминия в сточных водах методом твердофазной спектрофотометрии./ Брыкина Г.Д., Смирнов И.П.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2, химия. 1991, том 32, №3, с. 270- 273.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО БЛАГОРОДНЫЕ И ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ**Г.Ш. Оспанова, М.К. Наурызбаев**

*Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
Алматы, 480012, Казахстан, ул. Карасай-батыра, 95-а. Химический факультет
Факс: (3272)-92-37-31, (3272)-53-25-25, e-mail: ospanova@chem.iatp.kz*

В настоящее время актуальной для Республики Казахстан является проблема извлечения цветных и благородных металлов из различных видов минерального сырья - руд, концентратов, месторождений с малыми запасами, техногенного сырья (хвостов обогатительных и золотоизвлекательных фабрик, шламов, шлаков и др.). Кроме того, в связи с тенденцией неуклонного снижения содержания полезных компонентов в рудах все большее значение приобретает переработка бедных, забалансовых руд, а также техногенного сырья. Наиболее приемлемой и рентабельной технологией извлечения цветных и благородных металлов из такого вида сырья является химическое выщелачивание (кучное, подземное, чановое) благодаря преимуществам экономического и природоохранного характера.

В КазГУ изучены различные типы минерального сырья Казахстана, содержащие цветные и благородные металлы. Разработаны кадастры месторождений и техногенного сырья, изучены их характеристики: состав - вещественный, силикатный анализы, содержание полезных и сопутствующих компонентов, формы нахождения полезных компонентов, технологии получения катодного и цементного металла (золота и меди).

Извлечение благородных металлов из минерального сырья основано на использовании цианидной технологии. Однако вследствие высокой токсичности, неприменимости к сырью, в котором золото изоморфно связано с сульфидами (пиритом, арсенопиритом, халькопиритом, антимонитом и др.), а также в присутствии значительных количеств сопутствующих цветных металлов (медь и др.) необходимо использование менее токсичных, эффективных, доступных растворителей золота в мягких условиях (при атмосферном давлении, температуре).

Разработаны комбинированные химические бесцианидные растворители золота в различных средах (кислой, нейтральной, щелочной) в зависимости от состава вмещающих пород, ассоциации металлов и др. факторов. Извлечение золота из различных месторождений Казахстана и хвостов обогатительных фабрик испытано в полупромышленных условиях на навеске 1 т минерального сырья.

Переработка минерального сырья, содержащего благородные и цветные металлы изучена на основании использования комплекса различных методов анализа: атомно-абсорбционного, пробирного, термического, рентгенофазового, минералогического, потенциометрического, химического, электролиза, цементации, экстракции, сорбции, коагуляции, флокуляции и др.

Изучены химические и физико-химические характеристики отходов после выщелачивания цветных металлов и разработаны технологии их утилизации для производства кирпича, керамических плиток.

Таким образом, использование различных видов анализа минерального сырья позволило разработать безотходные, экологически чистые технологии получения цветных и благородных металлов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПРОВЕРКИ СООТВЕТСТВИЯ СПЕКТРА СТРУКТУРЕ

В.Н. Пиоттух-Пелецкий, В.Е. Машков

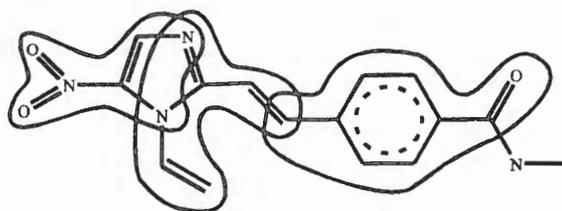
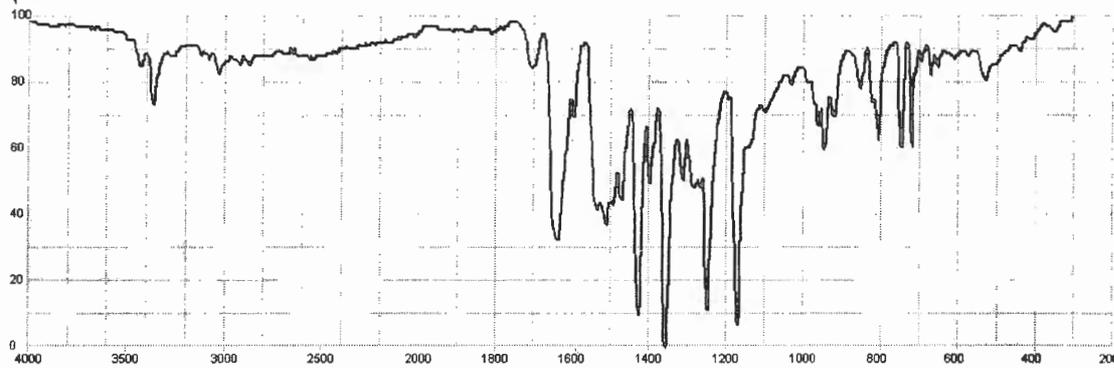
*Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск,
630090, пр. Лаврентьева, 9, факс: (3832)344752, e-mail: piottukh@nioch.nsc.ru*

Установление строения органических соединений по их молекулярным спектрам включает в себя в качестве подзадачи проверку гипотезы о соответствии ИК спектра и структуры соединения. Она возникает также как самостоятельная при пополнении баз данных (БД) в связи с проверкой корректности новой информации.

Для решения поставленной задачи предложен метод, основывающийся на покрытии молекулярного графа проверяемой структуры фрагментами, выявленными из структур соединений, отбираемых из БД по критерию наибольшей похожести их спектров на анализируемый спектр. Главной особенностью используемого подхода является описание молекулярных графов органических соединений исчерпывающим набором фрагментов размером от 2 до 7 вершин. Для покрытия проверяемой структуры используются фрагменты, имеющие высокий показатель неслучайности их появления в структурах поискового ответа. Показатель неслучайности представляет собой функцию от частоты появления структурного фрагмента среди структур поискового ответа и среди всех структур базы данных. Покрытие молекулярного графа фрагментами осуществляется как по вершинам, так и по рёбрам графа. Качество покрытия характеризуется долей покрытых вершин и рёбер среди всех вершин и рёбер графа, а также средним значением показателя неслучайности использованных для покрытия фрагментов.

В качестве примера на рисунке приводятся ИК спектр соединения и результат покрытия соответствующего молекулярного графа выявленными при поиске по данному спектру фрагментами при пороге показателя неслучайности 0,96. Поиск проводился в базе данных, содержащей ~32000 ИК спектров, в поисковый ответ отобрано 10 соединений. Для покрытия проверяемой структуры использованы 7-вершинные фрагменты с наиболее высокими значениями показателя неслучайности. Очевидна высокая наглядность результатов верификации соответствия структуры спектру, характерная для данного метода.

СД-121



ИК спектр исследуемого соединения и соответствующая ему структура, покрытая выявленными 7-вершинными фрагментами.

Эксперименты, проведённые на двух случайных выборках по 80 структурам и спектрам - с корректно отнесёнными и со случайно отнесёнными структурами и спектрами - показали эффективность предложенного подхода. Описанный метод может быть использован также и для других видов молекулярной спектроскопии.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований (грант 98-03-32501) за поддержку данной работы.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРЕННОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА КИНЕТИКУ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Л.И. Плескач, Г.Д. Чиркова

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

Аналитикам хорошо известны многочисленные случаи медленного смещения градуировочных графиков (дрейф) после приготовления свежих эталонных растворов. Для его устранения обычно рекомендуется выдерживать растворы от 1 до 30 суток, что не всегда возможно. Чаще всего такой дрейф происходит в результате взаимодействия растворенного CO_2 с катионами непосредственно в эталонном растворе. В проточно-инжекционных системах игнорирование влияния CO_2 приводит к значительным погрешностям ввиду неравновесных условий при измерении аналитического сигнала. Но можно использовать этот эффект для улучшения методик анализа, если знать механизм действия CO_2 .

Еще в 1973 году нам удалось использовать влияние растворенного CO_2 для укрупнения кристаллов BaSO_4 (А.С. СССР №389022). Необычность нашего предложения состояла в том, что для приготовления осаждающего раствора мы использовали не BaCl_2 , а BaCO_3 . В дальнейшем оказалось, что и для других аналитических осадков приготовление осаждающих растворов из карбонатов обеспечивает увеличение размеров кристаллов в 2-10 раз. Предположительно CO_2 влияет на состояние гидратации ионов за счет превращения кислорода угольной кислоты в молекулу воды. Это происходит при растворении карбонатов металлов по реакции: $\text{MeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Ион кислорода, входящий в состав карбонат-иона и связанный с катионом, не покидает его окружение, а соединяется с протонами в молекулу воды. На важную роль молекул воды в окружении иона бария указывает также различие в размерах кристаллов сульфата бария, полученных при осаждении растворами кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и безводной соли. Доказательством такого механизма влияния CO_2 служит также разработанный нами способ укрупнения кристаллов путем приготовления осаждающих растворов из оксидов металлов по реакции: $\text{MeO} + 2\text{H}^+ = [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

Эти экспериментальные результаты требуют корректировки теории кристаллизации солей из водных растворов. Предлагаемое нами уточнение теории состоит в том, что процесс образования кристаллов в результате химического

СД-122

взаимодействия ионов сводится к разделению его на две последовательные реакции - ассоциацию ионов и полимеризацию ассоциатов: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$ и $n\text{BaSO}_4 \rightarrow (\text{BaSO}_4)_n$. Влияние состояния гидратной оболочки ионов велико именно на этапе ассоциации, который является гомогенным и предшествует образованию твердой фазы.

Теория последовательных реакций хорошо разработана, кинетические закономерности изучены. Характерной особенностью последовательных реакций является s-образный ход кинетической кривой выхода продукта и наличие индукционного периода, что полностью соответствует кинетике образования кристаллов BaSO_4 .

Можно оценить степень влияния неравновесности гидратной оболочки ионов бария на кинетику кристаллизации BaSO_4 . Для этого оценим изменение времени полупревращения при степени неравновесности в 1 %. Примем за равновесную такую гидратную оболочку, при образовании которой выделяется 320 кКал/моль (энергия гидратации Ba^{2+}). Известно, что время полупревращения $t_{1/2} = \ln 2 / K_0 \cdot e^{E/RT}$, и при $\Delta E = -1\% E_{\text{равн}}$ получим: $t_{1/2} = t_{1/2\text{равн}}/130$. Следовательно, всего 1% неравновесности гидратной оболочки иона бария ускоряет процесс кристаллизации примерно в 100 раз. В наших экспериментах различие в скорости образования кристаллов BaSO_4 при осаждении растворами BaCl_2 и BaCO_3 не превышало 10 раз. Поэтому неудивительно, что такая неравновесность гидратных оболочек ионов в обычных условиях незаметна, поскольку средства измерения дают погрешность не менее 1%.

Учитывая, что этап ассоциации взаимодействующих ионов является гомогенным процессом и неизбежно присутствует в любых аналитических реакциях, следует иметь в виду изложенные здесь соображения. Например, приготовление эталонных растворов солей многозарядных катионов из карбонатов или оксидов обеспечит стабильность градуировочных графиков. Если это невозможно, то нужно прокипятить не менее 15 мин свежеприготовленный раствор соли и после охлаждения разбавить до заданного объема. На основе наших рекомендаций можно также улучшить характеристики методов, в которых аналитический сигнал прямо зависит от скорости химической реакции (кинетические методы, ПИА, нефелометрия). При анализе газированных напитков могут возникнуть погрешности за счет появления "активной" (мономерной) воды в результате удаления CO_2 . Нами показано, что эффективность различных методов "активации" воды обычно пропорциональна количеству удаленной CO_2 или осадка карбонатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЯ ОТ В ПРИСУТСТВИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Г.И. Раздьяконова, Е.В. Ладыгина*, Ю.В. Раздьяконов**

КТИТУ СО РАН, Омск

**СГУ, Саратов*

***РЗИТЛП, Омск*

Аэрозоль ОТ (натриевая соль ди-2-этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты, ПАВ-1019, $C_{20}H_{37}O_7SNa$ анионное ПАВ, молекулярная масса 444 г, ККМ $2,5 \cdot 10^{-3}$ [1]) используется в аналитической практике как адсорбтив при определении удельной поверхности технического углерода [2]. Навеску технического углерода уравнивают с водным раствором Аэрозоля ОТ (далее ОТ) известной концентрации (10^{-2} М) и, после разделения суспензии, определяют остаточную в равновесном растворе концентрацию Аэрозоля ОТ антагонистическим титрованием цетилтриметиламмонием бромидом (далее ЦТАБ) в воднохлороформной среде. По количеству ОТ, адсорбированному техническим углеродом, рассчитывают удельную поверхность.

При использовании вышеописанного адсорбционного метода особое влияние на параметры его точности имеет химическая чистота поверхности технического углерода, в частности, содержание водорастворимых солей. Известно, что многозарядные ($n \geq 2$) катионы взаимодействуют с аПАВ, образуя нерастворимые соли. Концентрация многозарядных ($n \geq 2$) катионов в составе водорастворимых солей технического углерода практически незначима, если массовая доля золы технического углерода не превышает нормированного предела 0,3%. Основным источником, мешающим определению ОТ в растворе, являются соли лигносульфоновых кислот, экстрагированные адсорбционным раствором с поверхности технического углерода, гранулированного техническими лигносульфонатами (ТЛС).

ТЛС - нейтрализованные щелочами лигносульфоновые кислоты, имеющие ароматические ядра, соединенные пропановыми остатками в длинные неполярные цепи, с включенными в них полярными сульфо-, карбонильно-, гидроксильно- и карбоксильными группами ($C_{26}H_{29}O_{12}SNa$, молекулярная масса ~ 570 г, ККМ $0,5 \cdot 10^{-3}$). ТЛС являются представителем класса анионоактивных ПАВ, вступающих, подобно ОТ, в реакцию с ЦТАБ с образованием нерастворимых в воде органических соединений.

СД-123

При концентрациях ОТ и ТЛС, близких к ККМ, оба вещества находятся в ионно-мицеллярной форме и равновесие состава зависит от внешних условий среды: рН и температуры.

Из фазовых диаграмм индивидуальных веществ ОТ и ТЛС в гидролитических средах выявлено, что состав 10^{-2} М растворов аПАВ при значениях рН среды 7-8 существенно различен: 70% ионов ТЛС ассоциированы в мицеллы, а вещество ОТ, напротив, предельно (на 80% и более) диссоциировано. При рН растворов 4,5 и 10,5 ОТ и ТЛС находятся преимущественно в ионной форме с равной степенью диссоциации 68% и 76% соответственно.

Различия степени диссоциации аПАВ при рН среды 7-8 и 10,5 (или 4,5) позволяют раздельное определение ОТ и ТЛС, но относительная погрешность такого анализа составляет до 20% и возрастает при уменьшении концентрации аПАВ в растворе. Кроме того, при совместном присутствии ОТ и ТЛС имеет место и солубилизация коионов с образованием мицелл смешанного состава. Последнее значительно усложняет возможность точного разделения смеси ОТ и ТЛС, изменяя только рН среды. Погрешность раздельного определения аПАВ варьированием рН среды за счет солубилизации увеличивается на 3-5%.

С целью снижения погрешности определения ОТ в присутствии ТЛС проведено исследование реакции нитрозирования ароматического кольца молекулы ТЛС в присутствии ОТ с фотометрической индикацией концентрации нитрозированного иона ТЛС в диапазоне мольной доли ТЛС в смеси от 0 до 1.

Концентрационная зависимость оптической плотности нитрозированного ТЛС линейна во всем диапазоне состава смеси ОТ и ТЛС, что позволяет независимое точное определение ТЛС в смеси аПАВ.

Вычитание расхода титранта ЦТАБ на ТЛС в смеси аПАВ позволяет более точно установить концентрацию ОТ в водном растворе и, следовательно, правильно рассчитать удельную поверхность технического углерода. Проверка предложенного способа определения удельной поверхности технического углерода П234 показала увеличение точности с 4,3 до 0,3 отн.%,

1. Поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. -Л: Химия, 1970, с. 282.
2. ГОСТ 25699.2-90. Углерод технический для производства резины. Методы определения удельной внешней поверхности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО рН УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Г.И. Раздьяконова, Е.В. Ладыгина*, Ю.В. Раздьяконов**

КТИТУ СО РАН, Омск

**СГУ, Саратов*

***РЗИТЛП, Омск*

При регулировании селективности сорбционных процессов на катализаторах и адсорбентах важно знать рН их изоэлектрического состояния. Определение рН изоэлектрического состояния (изо-рН) твердых тел можно проводить методом гидролитической адсорбции [1]. Сущность метода определения изо-рН поверхности сорбента, состоит в уравнивании определенной дозы сорбента с изомолярными растворами смеси соли, основания и кислоты с одноименными ионами с рН среды от 1 до 11, и нахождении графическим методом рН раствора такой смеси, которая не изменяет состав и рН после длительного контакта с сорбентом.

Графический вид изотермы гидролитической адсорбции соли сорбентом представляют в координатах $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_{\text{нач}})$, где $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{нач}} - \text{pH}_{\text{конеч}}$; $\text{pH}_{\text{нач}}$ и $\text{pH}_{\text{конеч}}$ - значения рН среды до и после контакта с сорбентом. Изотерма имеет вид ломаной кривой, пересекающей ось абсцисс ($\text{pH}_{\text{нач}}$) в точках, отвечающих изосостоянию поверхности сорбента.

В данной работе изучено влияние на рН изосостояния углеродных сорбентов (УС) химического состава среды (катиона) и добавок, изменяющих химический состав поверхности УС.

Углеродными сорбентами служили образцы технического углерода П234 исходный, термообработанный с удаленными поверхностными окислами, и окисленный кислородом с целью увеличения концентрации поверхностных окислов [2]. Гидролитические среды содержали хлориды K^+ , Na^+ или Li^+ .

Обменная адсорбция ионов на углеродных сорбентах завершалась в течение 2,5 часов при дозе сорбента 100 г/л.

Уникальность углеродных сорбентов в адсорбционных процессах обусловлена их полиароматическим строением. Сопряженные системы sp^2 -связей обеспечивают интенсивное дисперсионное взаимодействие с компонентами раствора, а отсутствие атомов водорода в полиароматическом слое создает возможности большего приближения адсорбата к поверхности УС и проявления специфичности адсорбции.

СД-124

Из экстремумов изотерм гидролитической адсорбции оценили емкость исходного сорбента по катиону и аниону. По катионообменной емкости изученные катионы расположились в лиотропный ряд средства к поверхности $Li < Na < K$, аналогичный ряду соотношения ионных радиусов в ангстремах $0,78(Li^+) < 0,98(Na^+) < 1,38(K^+)$, что указывает на специфичность адсорбции катионов углеродными сорбентами.

Определение рН проводили рН-метром рН-150 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Следует учесть, что применимость стеклянного электрода ограничена доверительным диапазоном рН 1,5-11,0. Присутствие Na^+ и Li^+ в солевой среде приводит к сужению доверительного диапазона рН [3], что уменьшает информативность изотермы гидролитической адсорбции.

При использовании гидролитической равновесной адсорбции для сравнительной характеристики свойств сорбентов были заданы условия: доза сорбента 100 г/л, температура $(21 \pm 2)^\circ C$, концентрация среды (0,1 М), состав среды КОН-КСl-НСl и стеклянно-хлорсеребряная электродная пара.

Информативность изотермы гидролитической адсорбции изучена на примере трех образцов технического углерода, отличающихся химическим строением поверхности.

Установлено смещение изо-рН окисленного УС относительно исходного нейтрального в кислотный диапазон рН и возрастание анионообменных процессов на поверхности окисленного УС. Сорбент с изо-рН в кислотном диапазоне адсорбционно активен в анионной среде.

Термообработанный УС, напротив, специфически сорбирует катионы (K^+) и его изо-рН находится в сильнощелочной области. Такой УС может использоваться для извлечения катионов из водносолевых растворов.

Предварительное определение изо-рН УС указывает на их селективные свойства и позволяет грамотное и эффективное применение УС в химико-технологических процессах.

1. Л.Г. Майдановская. "О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов". В сб. "Каталитические реакции в жидкой среде", кн.1. - Алма-Ата: изд. АН Каз. ССР, 1963, с. 212-217.
2. Г.И. Раздьяконова. "Ионообменные свойства технического углерода". Тр. Межд. (4 Нац.) симп. по адсорбции и хроматографии макромолекул. -М.: ПАИМС, 1994, с. 81-85.
3. Е.Н. Виноградова. Методы определения концентрации водородных ионов. 2-е издание. -М.: изд-во МГУ, 1956, с. 75-84.

**РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНЫХ ПЬЕЗОДАТЧИКОВ НА ПАРЫ АНИЛИНА
МЕТОДОМ МНОГОФАКТОРНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА****Н.Ю. Страшила, Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман**

*Воронежская государственная технологическая академия
394000 Воронеж, пр. Революции, 19
факс: (8-0732) 55-42-67; e-mail: post@vgta.vrn.ru*

Актуальное направление применения в газовом анализе метода пьезокварцевого микровзвешивания - разработка селективного покрытия электродов кварцевых кристаллов. С применением многофакторного планирования эксперимента (греко-латинский квадрат, модель 8 x 8) изучена сорбция паров анилина из воздуха на тонких пленках различной природы.

На двух уровнях варьировались 5 количественных факторов (масса пленки, растворитель сорбента, концентрация и температура сорбата, расход газа-носителя). Уровни варьирования (max, min) выбраны на основании предварительных экспериментов и анализа известных данных. Вклад качественных факторов (определяются природой сорбентов и сорбатов) в выходной сигнал сорбции (аналитический сигнал, сорбционная емкость) оценен методом дисперсионного анализа. Выделены группы сорбатов, которые сорбируются на всех сорбентах, входящих в матрицу планирования эксперимента.

Регрессионный анализ связывает влияние количественных параметров на выходной сигнал. Факторы проранжированы в соответствии со степенью влияния на отклик. В качестве отклика проанализированы абсолютные параметры датчика (аналитический сигнал) и производные (сорбционная емкость), характеризующиеся меньшей вариантностью.

Более объективным (менее вариантным) аналитическим сигналом является a - сорбционная емкость, которая зависит от концентрации сорбата и не зависит от условий эксперимента (расход газа-носителя, масса пленки). Оценена селективность и чувствительность определения паров анилина в присутствии толуидинов, нитроанилинов и бензола, пьезокварцевый резонатор модифицировали эфирами полиэтиленгликоля, полистиролом, пленками на основе органических оксидов.

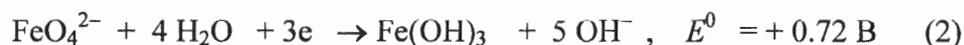
Рекомендованы оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выходной сигнал и минимальный предел обнаружения. Условия эксперимента: пленки сорбентов сформированы методом нанесения раствора в идентичных условиях с последующим статическим испарением растворителя; газ-носитель - очищенный и осушенный лабораторный воздух.

СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(VI) - ФЕРРАТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭКОХИМИИ

Д.Ю. Ступин, Д.В. Лачкова, Ю.К. Гусев*

Санкт-Петербургский Государственный Аграрный Университет
*НИИ химии Санкт-Петербургского Государственного Университета,
Санкт-Петербург

Железо образует сравнительно легко несколько валентных форм: Fe(II); Fe(III); Fe(IV); Fe(V), Fe(VI), что позволяет использовать их в аналитической химии и экохимии. Феррат(VI)-ион является сильнейшим окислителем, его OxRed - потенциал зависит от pH среды:



Короткоживущие промежуточные формы: Fe(IV); Fe(V) и иногда Fe(II), образуются при переходе Fe(VI)→ Fe(III), спонтанном, сопровождающим окисление воды, или в реакциях с восстановителями. Этот переход растянут во времени и в этот период образуются полимерные гидроксоформы Fe(III) с постоянно обновляющейся поверхностью. Все эти промежуточные формы, называемые возникающими реагентами, проявляют повышенную реакционную способность и их можно использовать в аналитических целях. Неоднократно были продемонстрированы возможности использования ферратов для удаления из образцов воды различных загрязнителей: цианидов, сульфидов, фенолов, тиомочевины, евтрофикантов, нефтепродуктов и др. [1-4].

Метод возникающих реагентов с использованием ферратов (VI) оказался эффективным при удалении малых количеств трансурановых элементов из радиоактивных вод низкой активности [5].

Этот метод оказался эффективным в хемилюминесцентном (ХЛ) анализе вод на содержание ряда d-металлов при их концентрациях 10^{-6} - 10^{-9} моль/л [6]. Показана возможность применения обнаруженной ХЛ реакции окисления люминола феррат(VI)-ионом в щелочной среде для прямого и косвенного определения Co(II), Ni(II), Ag(I), Cd(II). Обнаружено возникновение гетерогенной ХЛ колебательной реакции Белоусова-Жаботинского при введении ионов Cu(II) в смесь феррата(VI) натрия и

щелочного раствора люминола. Эта реакция может быть использована для определения ионов Cu(II) в образце воды.

Участие в упомянутых ХЛ реакциях непрерывно обновляющейся поверхности твёрдой фазы, образованной из гидроксоформ Fe(III) (тоже возникающего реагента), позволило установить возможность определения ряда катионных и неионогенных ПАВ в водных растворах.

Литература

- [1] *Ступин Д.Ю., Озерной М.И.* // Материалы Международного Конгресса “Вода: Экология и Технология”. Москва, 1994. Т.1. С. 284-294 .
- [2] *Sharma V.K., Smith J.O., Millero F.J.* // Environ. Sci. Technol., 1997, Vol.31. N 9. P. 2486-2491.
- [3] *Sharma V.K., Rivera W., Smith J.O., O'Brien B.* // Environ. Sci. Technol., 1998, Vol. 32. N 17. P. 2608-2613.
- [4] *Sharma V.K., Rivera W., Joshi V.N., Millero F.J., O'Connor D.* // Environ. Sci. Technol., 1999, Vol. 33. N 15. P. 2645-2650.
- [5] *Ступин Д.Ю., Озерной М.И.* // Радиохимия, 1995. Т.37. No. 4. С.359-362.
- [6] *Гусев Ю.К., Ступин Д.Ю.* // ЖОХ . 1995. Т. 65 . Вып. 9. С. 1568-1569.

**ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ АТОМНЫХ ГРУПП В ЛИНЕЙНЫХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ:
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ *ab initio* РАССМОТРЕНИЕ
В СВЕТЕ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

А.Н. Панкратов, Д.В. Мызников

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
Саратов 410026, ул. Астраханская, 83,
факс: ++7(8452)24-04-46, E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru*

Аналитические свойства органических реагентов зависят от электронной структуры их молекул, электроотрицательности (ЭО) атомных групп. Не всегда роль последнего фактора прослеживается в явном виде. Существуют, однако, и количественные соотношения подобного рода. Например, экстракционная способность коррелирует с ЭО заместителей в молекулах экстрагентов [1].

Цель настоящей работы - *ab initio* на уровне теории HF/6-31G*//HF/6-31G* исследование дальности и специфики действия эффекта ЭО атомных групп в молекулах $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{X}$, где X = H, CH₃, C₂H₅, CH₂CN, CH₂OCH₃, COOH, COO⁻, NH₂, NO₂, OH, O⁻, F, Cl.

Ниже представлены группы X в порядке убывания их ЭО: F > NO₂ > OH > NH₂ > Cl > CH₂CN > COOH > CH₂OCH₃ > O⁻ > CH₃ ≈ C₂H₅ > H > COO⁻.

Для 1-аминогексана химические сдвиги ¹³C линейно коррелируют с зарядами на атомах с коэффициентом корреляции $r = 0.916$. С суммами (Σ) зарядов на атомах фрагмента C₆H₁₃ линейно связаны значения ЭО (χ) атомных групп, найденные Инамото и Масуда для модельных соединений NH: $\chi = a + b\Sigma$, $a = 0.213 \pm 0.038$, $b = 0.590 \pm 0.135$, $r = 0.987$. Таким образом подтверждается корректность наших оценок зарядового распределения.

Все изученные заместители приводят к уменьшению отрицательного заряда на атоме С-1. По величине названного эффекта атомные группы располагаются в следующий ряд: O⁻ > F > OH > NH₂ > NO₂ > C₂H₅ ≈ CH₃ > CH₂CN > CH₂OCH₃ > COO⁻ > Cl > COOH. При этом первые три заместителя изменяют знак заряда атома С-1 на положительный.

Что касается атома С-2, то группы CH₃, C₂H₅, NH₂, O⁻ практически не влияют на его заряд. Остальные рассмотренные заместители сдвигают заряд на атоме С-2 в отрицательную область. Ряд ослабления указанного воздействия выглядит следующим образом: F > NO₂ > COOH > CH₂OCH₃ ≈ OH > CH₂CN > Cl ≈ COO⁻.

Влияние групп на электронную плотность на атомах углерода в α - и β -положениях таково, что эффект ЭО приводит к альтернированию знаков изменений зарядов. Последнее согласуется с представлениями об α - и β -эффектах в ЯМР-спектроскопии.

Атом С-3 практически не испытывает влияния по цепи связей со стороны заместителей CH_3 , C_2H_5 , CH_2CN , CH_2OCH_3 , COOH , NH_2 , O^- . Некоторое увеличение отрицательного заряда на γ -углеродном атоме происходит в случае NO_2 , OH , F , Cl групп. При этом по силе эффекта атомные группы выстраиваются в последовательность: $\text{F} \approx \text{NO}_2 \approx \text{OH} \approx \text{Cl}$. Карбоксилат-ион, напротив, несколько уменьшает отрицательный заряд на атоме С-3.

Эффект ЭО в алифатической цепи быстро затухает. Дальность действия его не превышает трех атомов. Кроме того, дальность и специфика действия названного эффекта не зависят прямо от суммарной электроноакцепторной способности атомных групп.

Результаты настоящей работы применяются в работах кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета при интерпретации обширного массива экспериментальных и теоретических исследований реакционной способности аминсоединений в редокс-процессах, ароматических субстратов в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения, кинетики и механизмов ферментативных реакций, при установлении корреляций структура - свойство, предсказании термодинамических функций образования, ионизационных и окислительно-восстановительных потенциалов, дипольных моментов молекул неорганических, органических, координационных соединений, ЭО и параметров электронных эффектов атомных групп, при прогнозе селективности аналитических реагентов, скорости переноса ионов поверхностно-активных веществ через молекулярные сита ([2-14] и др.).

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. *Успехи химии*. 1996. Т. 68, № 11. С. 1052-1079.
2. Pankratov A.N., Uchaeva I.M., Stepanov A.N. *Canad. J. Chem.* 1993. Vol. 71, № 5. P. 674-677.
3. Pankratov A.N. *J. Mol. Struct. Theochem.* 1994. Vol. 315, № 1. P. 179-186.
4. Pankratov A.N. *Indian J. Chem.* 1995. Vol. 34B, № 8. P. 689-694.
5. Pankratov A.N., Shchavlev A.E. *J. Mol. Struct. Theochem.* 1997. Vol. 392, № 0. P. 137-140.
6. Pankratov A.N., Stepanov A.N. *Croatica Chem. Acta.* 1997. Vol. 70. № 2. P. 585-598.
7. Pankratov A.N. *J. Mol. Struct. Theochem.* 1998. Vol. 453, № 1-3. P. 7-15.
8. Pankratov A.N., Shchavlev A.E. *Monatsh. Chem.* 1998. Bd 129, № 10. P. 1007-1017.
9. Pankratov A.N. *J. Mol. Struct. Theochem.* 1998. Vol. 453, № 1-3. P. 7-15.
10. Pankratov A.N. *Afinidad.* 1999. Т. 56, № 482. P. 257-262.
11. Pankratov A.N., Shchavlev A.E. *Canad. J. Chem.* 1999. Vol. 77, № 12. P. 2053-2058.
12. Pankratov A.N. *J. Serb. Chem. Soc.* 2000. Vol. 65, № 1. P. 1-13.
13. Pankratov A.N., Tsivileva O.M., Nikitina V.E. *J. Biochem. and Mol. Biol.* 2000. Vol. 33, № 1. P. 37-42.
14. Pankratov A.N., Uchaeva I.M. *J. Mol. Struct. Theochem.* 2000. Vol. 498, № 1-3. P. 247-254.

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЕ
ТРОПОЛОНА – ПРЕКУРСОРА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ
АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

**А.Н. Панкратов, А.А. Щербаков*, А.В. Шалабай,
М.Л. Семаков*, Л.Ф. Щербакова***

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
Саратов 410026, ул. Астраханская, 83,
факс: ++7(8452)24-04-46, E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru
*Саратовский военный институт радиационной, химической
и биологической защиты, Саратов 410037, просп. 50 лет Октября, 5*

Трополон - родоначальный представитель ряда веществ, сочетающих свойства небензоидных ароматических и ненасыщенных соединений. Производные трополона обнаруживают антимиотический эффект, обладают бактериостатической, бактерицидной, фунгистатической, фунгицидной активностью, применяются как антибиотики. Трополоны - возможные интермедиаты биогенеза алкалоидов. Известны жидкие кристаллы, ионофоры, J-агрегированные красители и другие современные материалы на основе тропоноидов.

Трополон образует с катионами металлов окрашенные внутрикомплексные соединения. Это позволяет надеяться на то, что на основе трополона могут быть синтезированы перспективные фотометрические, вольтамперометрические, адсорбционно-вольтамперометрические, осадительные реагенты, а также вещества - участники высокочувствительных реакций, лежащих в основе кинетических определений.

Химические свойства и биологическая активность трополона зависят от термодинамических характеристик внутримолекулярной водородной связью (ВВС). Информация о ВВС важна при целевом конструировании аналитических реагентов: соотношение между энергетикой разрыва ВВС и хелатообразования в значительной степени обуславливает аналитический сигнал.

Согласно данным ИК спектроскопии [1] и термохимии [2], энергия (вероятно, речь идет об энтальпии) ВВС в молекуле трополона составляет от -21 до -29 кДж/моль, причем указывается [2], что -29 кДж/моль - переоцененное значение.

Для установления корреляций структура - свойство производных трополона, направленного синтеза тропоноидов с заданными характеристиками важна квантовохимическая оценка энергии ВВС.

Ab initio расчеты методом Хартри - Фока в базисах 6-31G и 6-31G* приводят к значениям энтальпии образования ВВС в молекуле трополона, равным 48.99 и

42.76 кДж/моль, соответственно [3]. Возможно, в неэмпирических расчетах недостаточно учтены суперпозиционная и корреляционная ошибки.

По данным, полученным нами с помощью полуэмпирических методов MNDO/H, I-MNDO, MNDO/HB, MNDO/M, ранее апробированных (в том числе в работах А.А. Войтюка и А.А. Близнюка) на системах (включая биомолекулы) с межмолекулярными водородными связями, для трополона энтальпия образования ВВС изменяется в пределах от -23.14 до -35.94 кДж/моль. Значения энергий Гиббса образования ВВС лежат в интервале от -27.82 до -40.54 кДж/моль.

Результаты расчетов согласуются с экспериментом [1, 2]. Корректность применения названных квантовохимических методов подтверждается воспроизведением экспериментального значения теплоты образования трополона, составляющего - 155.77 кДж/моль [2].

Адекватность методов поставленной задаче следует также из факта корреляции региоселективности реакций электрофильного замещения в ряду трополонов с распределением электронной плотности в молекуле родоначальника указанной серии веществ. Заряды на атомах согласуются с протеканием реакций азосочетания, нитрозирования, нитрования, сульфирования, галогенирования, гидроксирования, гидроксиметилирования трополонов с участием позиций 3, 5 и 7 цикла.

Полуэмпирические расчеты термодинамики ВВС в изолированной молекуле трополона оказались более успешными по сравнению с *ab initio* (HF/6-31G и HF/6-31G*) рассмотрением [3]. Более того, полуэмпирический подход позволил нам рассчитать термодинамические характеристики ВВС в средах воды и ацетона, моделируемых в приближении точечных диполей, а также получить профили поверхностей потенциальной энергии вращения связи О-Н вокруг связи С-О и вырожденного внутримолекулярного протонного переноса в молекуле трополона как в газовой фазе, так и в названных растворителях.

Названные аспекты энергетики ВВС в трополоне могут служить исходными посылками для молекулярного дизайна тропоноидов, обладающих ценными аналитическими свойствами.

Полуэмпирические оценки энергетики ВВС для тропоноидов составляют альтернативу *ab initio* подходу, требующему для своей реализации огромных вычислительных мощностей и в то же время не всегда учитывающему суперпозиционную ошибку.

1. Koch H.P. *J. Chem. Soc.* 1951. P. 512-515.
2. Hubbard W.N., Katz Ch., Guthrie G.B., Waddington G. *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74, № 17. P. 4456-4458.
3. Redington R.L., Bock Ch.W. *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95, № 25. P. 10284-10294.

Ю.В. Сокольникова, И.Е. Васильева

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского 1А, e-mail: jsokol@igc.irk.ru*

При выявлении наилучших условий проведения анализа необходимо учитывать особенности используемых приборов и аналитические характеристики методик. При этом приходится сравнивать влияние на аналитический результат, в частности, на относительное стандартное отклонение и систематическую погрешность, несоизмеримых величин, таких как: температура, время, навеска, объем и состав реакционной смеси, потенциал ионизации, масса изотопа и пр.

При выборе оптимального варианта пробоподготовки кварца и металлического кремния сравнивались три способа: сплавление, кислотное разложение в открытых системах и в автоклавах. Са, Fe определяли атомно-абсорбционным, Al, Ti – спектрофотометрическими методами. Как критерий оценки использовали ранг относительной систематической погрешности (СП) определяемых элементов. Автоклавный способ разложения получил наибольшее количество наилучших рангов и оценен как наиболее оптимальный. Этот критерий был применен для выбора навески и состава реакционной смеси при автоклавном разложении. В, Al, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Zr, Hf определялись методами ИСП-МС, ААС и СПФ. Ранжировались относительные (СП) и расхождения (СР), полученные для трех навесок и трех составов реакционной смеси.

Автоклавное разложение волос (навеска 0.3 г) в HNO_3 проводили в семи температурно-временных режимах. Элементы анализировали атомно-абсорбционным методом с пламенной (Са, Mg, Zn, Cu, Fe, Mn, Sr) и электротермической (Cr, Ni) атомизацией. Для выбора наилучших условий ранжировались СР результатов в сравнении с открытым разложением, правильность которого была оценена по определениям в стандартном образце GSH-1. Применение критерия знаков было использовано для подтверждения оптимальности выбранного режима (220 °С в течение 2-х часов).

Предложенный обобщенный ранговый критерий был также применен для выбора наилучшего внутреннего стандарта при определении бора и фосфора в кварце и металлическом кремнии методом ИСП-МС.

ПРИМЕНИМОСТЬ ДИССИПАТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Б.Б. Танганов, М.А. Гребенщикова, Д.М. Балданова, М.М. Балданов

*Восточно-Сибирский государственный технологический университет,
Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40-а; факс (301-22) 33-37-06;
E-MAIL: office@vsgtu.eastsib.ru*

Растворы электролитов являются удобной моделью для исследования и моделирования различных свойств систем зарядов, поскольку в них имеется реальная возможность изменения внешних параметров, таких как температура и концентрация, в широком диапазоне изменения этих величин. Растворы электролитов позволяют моделировать различные процессы диссипативных явлений (электропроводность, диффузия, вязкость, теплопроводность), как основных параметров гидродинамики. Они являются весьма удобными объектами для исследований систем зарядов в целом.

Применение законов сохранения массы и заряда, а также скоростей прямой и обратной реакций в равновесном процессе



с учетом и без учета внешнего электрического поля позволило нам выразить диссипативные явления (вязкость и электропроводность) через подвижность ионов.

На кафедре “Неорганическая и аналитическая химия” ВСГТУ ранее была предложена модель оценки вязкости индивидуальных электролитов:

$$\eta = 1/6\pi r_s b(1+r_s/r_d) \quad (2)$$

отличающаяся от уравнения Стокса множителем $(1+r_s/r_d)$, учитывающим колебательный характер процесса (1). В уравнении (2) r_s - приведенный радиус сольватированного иона, b - подвижность ионов электролита, r_d - дебаевский радиус экранирования. Если $c \rightarrow 0$ (при бесконечном разбавлении) $r_d \rightarrow \infty$ и возможно получение вязкости чистого растворителя:

$$\eta_0 = 1/6\pi r_s b_0 \quad (3)$$

Если уравнение (2) давало удовлетворительные результаты для индивидуальных электролитов, то для бинарных смесей это уравнение было недостаточным.

Была предложена модель оценки вязкости смесей электролитов, которая отличается от предыдущей введением мольных долей компонентов смеси, радиусов Дебая и приведенных масс отдельных компонентов смеси:

СД-130

$$\eta_{\text{смеси}} = 1/[6\pi r_{s(\text{пр})} b(1+r_{s(\text{пр})}/r_d)] \quad (4)$$

где $r_{s(\text{пр})} = r_{s1} \cdot r_{s2} / (r_{s1} + r_{s2})$ - приведенный радиус сольватированных ионов; $r_d = \sqrt{(1000\epsilon k_B T / 4\pi z^2 e^2 C N_A)^{1/2}}$ - дебаевский радиус экранирования; r_{s1} - радиус сольватированного катиона; r_{s2} - радиус сольватированного аниона; ϵ - диэлектрическая постоянная растворителя; k_B - постоянная Больцмана; T - температура; N_A - число Авогадро.

В табл.1 в качестве примера представлены экспериментальные вязкости индивидуальных электролитов NaCl, KCl и их смесей при 298К.

Таблица 1

$C_{\text{NaCl}} = C_{\text{KCl}}$, МОЛЬ /Л	η_{NaCl} , сПз	η_{KCl} , сПз	$C_{\text{NaCl+KCl}}$, МОЛЬ/Л	$\eta_{\text{NaCl+KCl}}$, сПз
3.0	1.1140	1.0356	3.0	1.0882
2.0	1.0462	1.0085	2.0	0.9869
1.0	0.9774	0.9843	1.0	0.9458
0.5	0.9411	0.9748	0.5	0.9253
0.1	0.9085	0.9728	0.1	0.9096
0.01	0.8987	0.9776	0.01	0.9072

Ниже приведены уравнения, позволяющие оценивать вязкости водных растворов индивидуальных электролитов NaCl, KCl и их смесей с соответствующими коэффициентами корреляции:

$$\eta_{(\text{NaCl+KCl})} = 0.2298 \cdot \eta_{\text{NaCl}} + 1.9746 \cdot \eta_{\text{KCl}} - 1.2244 \quad (R = 0.9854) \quad (5)$$

$$\eta_{(\text{NaCl+KCl})} = 0.0765 \cdot C_{\text{NaCl}} + 0.0204 \cdot C_{\text{KCl}} + 0.8958 \quad (R = 0.9667) \quad (6)$$

$$\eta_{\text{NaCl}} = 0.07242 \cdot C_{\text{NaCl}} + 0.90006 \quad (R = 0.9991) \quad (7)$$

$$\eta_{\text{KCl}} = 0.01853 \cdot C_{\text{KCl}} + 0.97402 \quad (R = 0.9553) \quad (8)$$

Сочетание уравнений (5)-(8) приводит к системе:

$$\eta_{(\text{NaCl+KCl})} = a_1 \cdot C_{\text{NaCl}} + a_2 \cdot C_{\text{KCl}} + a_3$$

$$\eta_{(\text{NaCl+KCl})} = b_1 \cdot C_{\text{NaCl}} + b_2 \cdot C_{\text{KCl}} + b_3$$

Задаваясь вязкостями смеси и решая последнюю систему, можно оценивать концентрации компонентов смеси в любом их сочетании. Так воспроизводятся концентрации NaCl и KCl (столбец 1, табл.1) по величинам $\eta_{(\text{NaCl+KCl})}$ (последний столбец табл.1).

АДАПТИВНЫЕ МОДЕЛИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПРИ МНОГОКАНАЛЬНОМ ДЕТЕКТИРОВАНИИ СИГНАЛОВ

Ю.П. Туров

*Институт химии нефти СО РАН, Томск
634021 Томск, просп. Академический, 3, факс: (3822) 258457, E-mail: tur@ipc.tsc.ru*

Исследование химического состава анализируемого образца в большинстве случаев связано с наблюдением косвенных экспериментальных характеристик, лишь функционально связанных с его составом или физической сущностью изучаемого явления. Характер этой связи формализуется в виде математических моделей, связывающих наблюдаемые в эксперименте характеристики с составом образца. Вследствие этого выбор модели фактически определяет адекватность описания аналитического процесса и метрологические характеристики методики анализа.

Обработка экспериментальных данных является процедурой извлечения из них информации о характеристиках изучаемых процессов, явлений или составе образцов. Традиционные методы извлечения этой информации базируются на априорных детерминированных математических моделях, которые жестко постулируют характер связи экспериментально наблюдаемых характеристик объекта с его свойствами, составом и проч. Проверка адекватности таких моделей, как правило, осуществляется только на этапах разработки соответствующих методик анализа и лежит вне возможностей контроля конкретного пользователя методики.

Современная экспериментальная техника, имеющая встроенные компьютеры для регистрации и сбора данных в цифровом виде, позволяет в течение одного эксперимента получить большие объемы информации, особенно при использовании многоканальных детекторов аналитических сигналов – фотодиодных матриц, масс-селективных детекторов в хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометров двойной и кратной масс-спектрометрии и т.п. При использовании многоканального детектора в результате одного цикла измерений на выходе аналитической установки регистрируется набор N характеристик исследуемого образца, который можно рассматривать как N -мерный вектор $x = \{x_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$. Несколько циклов M измерений приводят к получению матрицы наблюдений $X = \{x_j\} = \{x_{ij}\}$, $j = 1, 2, \dots, M$. В случае анализа образца из L компонентов матрица наблюдений $X = \{x_{ij}\}$ связана с их содержаниями $C = \{c_{kj}\}$, характеристиками $H = \{h_{ik}\}$, $k = 1, 2, \dots, L$ и экспериментальными ошибками (погрешностями) $E = \{e_{ij}\}$ соотношением

$$X = H * C + E \quad (1)$$

СД-131

Многомерный аналитический сигнал можно рассматривать как результат «модуляции» некоторого базового электрического сигнала изменяющимися в течение эксперимента (или ряда экспериментов) концентрациями анализируемых веществ или режимами настройки и работы блоков аналитической установки. Тогда можно попытаться построить математическую модель (1) состава анализируемого образца, или исследуемого процесса, свободную от априорных ограничений и основанную исключительно на фактическом экспериментальном материале (с учетом шумов, погрешностей, конечной точности измеряемых сигналов и проч.).

В рамках этого недетерминированного методологического подхода обсуждаются алгоритмы генерации адаптивных математических моделей физико-химических процессов и состава образцов сложного состава. Предлагаемый подход основан на поэтапной оптимизации модели (1) в процессе обработки многомерных массивов экспериментальных данных. Адаптируемыми параметрами модели являются ее размерность L , величина погрешностей E определения характеристик процесса или состава (уровень стохастических шумов) и порядок модели (линейная, квадратичная, логарифмическая и т.п.).

Для решения этой задачи предложена модель концентрационного симплекса. В данном случае концентрационный симплекс представляет собой область многомерного пространства исходных описаний, внутри и на границах которой лежат все возможные точки наблюдения реальных анализируемых образцов или характеристики сложных физико-химических процессов. В основу подхода положено отображение области многомерного пространства исходных описаний со множеством точек наблюдения в новое ортонормированное координатное пространство, где оси представляют собой концентрации компонентов сложного образца.

Построение математической модели в анализе исключительно на конкретном экспериментальном массиве данных позволяет избежать как необоснованного упрощения, так и усложнения моделей и способствует получению более адекватных метрологических оценок результатов анализа.

Рассмотрены некоторые практические приложения: метрологическая оценка методик анализа, обнаружение нелинейностей приборного отклика, идентификация процессов образования надмолекулярных структур, выделение характеристик индивидуальных составляющих из сложного многокомпонентного кооперативного сигнала, разделение перекрывающихся спектральных контуров и неразделенных хроматографических пиков в хромато-масс-спектрометрии.

НОВЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ, КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ АНАЛИЗА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев, С.С. Титюцких

*Кузбасский государственный технический университет
650026, Кемерово-26, ул. Весенняя, 28
факс (384-2)36-16-87, e-mail: bev.@kuzstu.ac.ru*

На сегодняшний день еще не разработаны высокоселективные методики определения индивидуальных редких элементов с использованием специфических реагентов. В связи с этим в аналитической химии редких элементов большое внимание уделяется методам разделения, основанным на общности или различии свойств соединений этих элементов. В результате систематических поисков новых реагентов возросло число характерных и чувствительных реакций на редкие элементы, основанных на процессах комплексообразования, в частности, образование некоторыми металлами малорастворимых комплексов с органическими лигандами. Продолжая работы в направлении синтеза координационных соединений рассеянных (Ga, In, Tl) и редкоземельных (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc и Y) элементов с органическими лигандами (диметилсульфоксид, ϵ -капролактан, 2-аминопиридин), нами синтезированы комплексы состава $[M(L)_6][Cr(NCS)_6]$ и $[M(L)_6][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_3$, которые могут служить весовой формой для различных вариантов гравиметрического анализа. Соединения выделяют из водных растворов, содержащих ионы РЗЭ, в виде мелкокристаллических окрашенных осадков при добавлении растворов лиганда и комплексных солей $K_3[Cr(NCS)_6]$ и $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$. Растворимость соединений в воде составляет несколько мг/мл, что соответствует содержанию редких элементов от 0,5 до 2,7 мкмоль/мл. Нами показано, что РЗЭ, выделенные в виде биметаллических комплексов с хромом, можно количественно перевести в оксалаты с последующим прокаливанием до оксидов. Следует отметить, что ионы редких элементов в трехвалентном состоянии очень сходны между собой, поэтому предлагаемая аналитическая реакция может служить вариантом группового извлечения редких металлов из руд и вторичных сырьевых ресурсов.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИОДГАЛОГЕНИДОВ
– ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ АКТИВНОГО ИОДАМ.С. Черновьянц, А.И. Пыщев, В.Е. Гольева, Е.Б. Подгорная*Ростовский государственный университет
Ростов-на-Дону, Зорге 7, E-mail: chernov@chemfak.rsu.ru*

Синтезированы новые иодсодержащие полигалогенидные соединения: N-цетилпиридиния диодбромид (I), тетрабутиламмония диодбромид (II), триэтилбензиламмония диодхлорид (III). Для идентификации азотсодержащих полииодгалогенидов предложены оптические методы: ЯМР-, ИК-, УФ - спектроскопии и метод ТСХ.

Установлено влияние комплексообразования в анионной составляющей (переход от галогенида к диодгалогениду) на положение сигналов протонов катионов в ПМР-спектрах соединений в $CDCl_3$: для соединения I характерным является сдвиг в область сильного поля ($\Delta\nu=0,40$ м.д.) сигналов протонов в о-положении к гетероатому; для соединения III - смещение в область сильного поля ($\Delta\nu=0,20$ м.д.) сигналов протонов метиленовой группы бензильного фрагмента; для соединения II отмечены незначительные изменения в положении протонов. В ИК-спектрах исследуемых соединений наблюдаются характерные полосы поглощения: для I - валентных колебаний сопряженных связей гетероцикла в области 1645 см^{-1} и валентных колебаний C-N связи в области 3030 см^{-1} ; для II -валентных колебаний C-N связи при 1060 и 1080 см^{-1} ; для III - валентных колебаний сопряженных связей ароматического кольца в области 1005 , 1075 , 1150 см^{-1} . В ЭСП соединений I, II, III в хлороформе присутствуют ППЗ диодгалогенидов при 270 нм (ϵ_{270} составляет $1,55\cdot 10^4$; $2,25\cdot 10^4$; $9,20\cdot 10^3\text{ л/моль}\cdot\text{см}$ соответственно для I-III). ЭСП соединения III характеризуется дополнительной полосой поглощения при 370 нм ($\epsilon_{370}=2,16\cdot 10^3\text{ л/моль}\cdot\text{см}$). Разработан метод количественного определения соединений по светопоглощению ИА катионов с эозином (I) и эритрозином (II, III), превышающий по чувствительности в 2-5 раз метод определения соединений по собственному светопоглощению при 270 нм . Метод ТСХ позволяет четко идентифицировать соединения I, II, III и соответствующие галогениды в системе хлороформ-ацетонитрил. Предложен метод количественного определения соединений прямым аргентометрическим титрованием с соответствующим галогенид - селективным электродом в смеси ацетонитрил : вода 1 : 1 и окислительно - восстановительным титрованием тиосульфатом натрия с платиновым индикаторным электродом.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В₁ И В₂
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И КОРМАХ****Л.С. Анисимова, Е.В. Михеева***Томский политехнический университет, Томск
634034, Томск-34, пр.Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ микропримесей**Тел./факс (382-2) 41-58-60**E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

Целью работы являлась разработка экспрессных методик определения витаминов В₁ и В₂ в витаминизированных подкормках и кормах. Сущность разработанных методик состоит в переводе проб кормов и витаминизированных подкормок в раствор путем растворения навески пробы в воде. После растворения пробы витаминизированной подкормки проводят фильтрование полученного раствора через бумажный фильтр с последующим инверсионно-вольтамперометрическим определением витаминов в фильтрате. Подготовка проб кормов к выполнению электрохимических измерений заключается в предварительном высаливании водорастворимых белков солями лимонной и винной кислот, отделении осадка центрифугированием и последующем инверсионно-вольтамперометрическим определением витаминов в центрифугате.

В качестве индикаторных электродов использовали: для определения витамина В₁ – ртутно-пленочный электрод; витамина В₂ – стеклоуглеродный электрод. Содержание витаминов В₁ и В₂ оценивали по высоте пиков регистрируемых в соответствующих диапазонах потенциалов: витамина В₁ от –0,20 В до –0,30 В; витамина В₂ от –0,38 В до –0,40 В (отн. нас. х.с.э) методом добавок аттестованных смесей на фонах 0,1 М С₆Н₈О₇ и 0,1 М С₄Н₅О₆Na·Н₂О. Методики прошли метрологическую аттестацию. Характеристика погрешности для всего диапазона определяемых концентраций от 10 до 3500 мг/кг составляет – 35 % отн. при определении витамина В₂; для диапазона определяемых концентраций от 50 до 3000 мг/кг – 28 % отн. при определении витамина В₁. Методики экспрессны, время анализа не превышает 30–40 мин с учетом пробоподготовки.

Методики могут быть использованы для анализа витаминов В₁ и В₂ в поли- и мультивитаминных препаратах, в биологически активных добавках, лекарственных средствах.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ДЛЯ КЛИНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И ПРОГНОЗА ОТРАВЛЕНИЯ ЛЮДЕЙ РТУТЬЮ**А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Ю.А. Головацкий***Институт оптического мониторинга СО РАН,**E-mail: kabanov@iom.tsc.ru andreev@iom.tsc.ru*

Ртуть занимает одно из первых мест среди тысяч токсикантов. Даже в малых дозах она обладает широким спектром биологического воздействия на человека и оказывает гонадотоксический, мутагенный, эмбриотоксический эффекты, способствует развитию атеросклероза, нервных болезней и т.д. В то же время ртуть настолько широко применяется в жизни людей, что трудно назвать сферу человеческой деятельности, так или иначе не связанную с применением ртути.

Примечательно, что в последние годы в связи с ослаблением цензуры в СМИ резко увеличилось количество публикаций, посвященных разного рода авариям, катастрофам и т.д. Это, в свою очередь, стимулировало рост числа обращений в медицинские и экологические организации и учреждения с подозрениями и жалобами на ртутное отравление.

При воздействии паров металлической ртути ее накопление, в основном, происходит в почках. Через несколько дней после введения ртути в организм уже до 50% введенной дозы находится в них, а затем ее количество увеличивается и может достигать 90 и более процентов. Имеются данные о высоком содержании ртути в гипофизе и щитовидной железе рабочих ртутных рудников. Из организма ртуть выводится с мочой и калом, но происходит это довольно медленно.

Жидкая металлическая ртуть при поступлении в желудочно-кишечный тракт обычно почти не всасывается.

Неорганические соединения ртути могут всасываться в кишечнике от 5 до 15 процентов от введенного количества.

Наиболее доступной и легкоусвояемой является метилртуть. Именно в метилированной форме содержится ртуть в воде и пищевых продуктах. Показано, что в организме человека метилртуть всасывается в количестве до 95% от введенной дозы.

Клинический диагноз ртутного отравления обычно ставится по совокупности многих симптомов и обязательно должен дополняться результатами анализа содержания ртути в биоиндикаторных средах человека. Этот анализ, однако, проводится чрезвычайно редко, в силу отсутствия или недостаточного распространения надежных методов и средств анализа.

Анализ наиболее известных случаев массового отравления ртути свидетельствует о том, что появление первых симптомов отравления метилртутью (в Минамата средний уровень содержания ртути в рыбе в 60-е и начале 70-х годов был равен 11 мг/кг сырой массы; в 1971-1972 гг. в Ираке отравление хлебом, выпеченным из протравленного ртутьсодержащими фунгицидами зерна с концентрацией 7,9 мг/кг) наблюдалось при содержании ртути:

в крови - 200-400 мкг/л, в волосах - 50-60 мг/кг.

Необходим диспансерный учет при содержании ртути в моче более 50 мкг/л. Содержание ртути в моче, превышающее 200 мкг/л, может подтверждать диагноз хронической ртутной интоксикации.

Институт оптического мониторинга СО РАН разрабатывает и производит анализаторы ртути для анализа широкого круга объектов. С целью оценки возможностей анализатора РГА - 11 в клинической практике (оперативность и точность), мы провели ряд анализов биоиндикаторных сред человека и животных по разработанной нами и утвержденной Госстандартом методике.

Предел обнаружения ртути в биообъектах для РГА - 11 равен 0.1 мкг/л.

Некоторые интересные результаты анализа биообъектов приведены на рисунках.

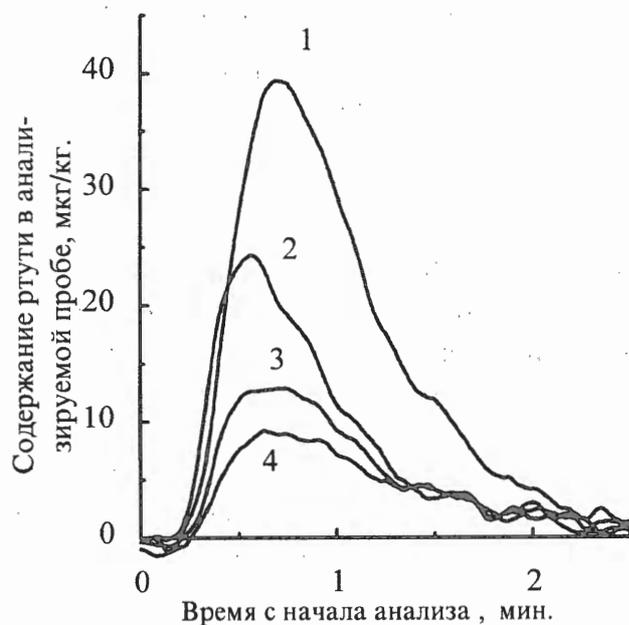


Рис. 1. Анализ биообъектов: 1 - балык кетовый, 2 - почка заячья, 3 - печень заячья, 4 - шпротный паштет. 12.11.96 г.

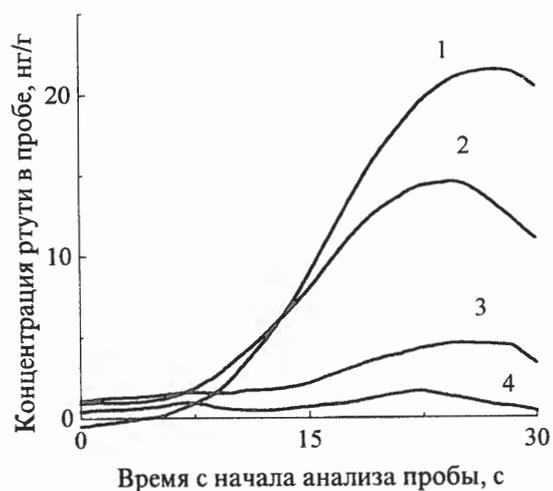


Рис. 2. Содержание ртути в зайце. 1 - почка, 2 - печень, 3 - легкое, 4 - сердце. Халдеевское охотхозяйство 2 ноября 1996 г. ПДК для пищевых продуктов 60 нг/г. Концентрация определялась по высоте пика выхода паров ртути при анализе с помощью РГА-11 методом холодного пара при предварительном растворении проб в растворе КОН.



Рис. 3. Анализ крови сотрудников Александровской пожарной части на содержание ртути по высоте пика выхода паров ртути при работе по методу холодного пара на РГА-11. 23 окт. 1996 г. Концентрация ртути в крови, мкг/л: Сергейев - 12, Роговский - 12, Баторшин - 8, Соболевский - 10. Концентрация ртути в крови определялась с учетом концентрации ртути в пробе. Проба приготавливалась путем растворения навески крови в 45% водном растворе КОН. Кривые выхода паров ртути смещены друг относительно друга чтобы избежать перекрытия пиков. Около 0,5кг ртути было обнаружено под деревянным полом в комнате дежурного водителя. Пробы крови для анализа взяты спустя месяц после демеркуризации помещения. Содержание ртути в крови выше у тех сотрудников, которые больше времени проводили в зараженном помещении.

Несколько слов об аналогах: Предприятие "ЛЮМЭКС" (г. Санкт-Петербург) разработало и выпускает атомно-абсорбционный анализатор РА-915; с помощью которого группой ученых из Санкт-Петербурга организовано проведение массовых анализов мочи на содержание ртути. Всего в России и в зарубежных странах промышленно выпускается свыше 20 типов анализаторов ртути.

Проведенный нами анализ показал, что именно наш прибор лучше всего подходит для применения в клинической практике. Этот вывод подтвержден 8-летним опытом использования РГА-11 органами ГСЭН и комитетами по экологии городов Томска и Северска.

Производство и внедрение аппаратуры в Сибирском регионе, как показывает наш собственный опыт, существенно упрощает для потребителя все проблемы, связанные с приобретением, гарантийным обслуживанием, консультациями специалистов и проверкой приборов.

О ВЛИЯНИИ ПРОКСАНОЛОВ НА ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИСТАМИНА С О-ФТАЛЕВЫМ АЛЬДЕГИДОМ

Г.М. Белолипцева, С.Н. Штыков, Р.В. Канельская

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410026, Саратов, Астраханская 83, E-mail: ShtykovSN@info.sgu.ru*

Самым совершенным методом определения гистамина (ГА) в настоящее время считается флуориметрический. Метод основан на реакции конденсации гистамина с о-фталевым альдегидом (ОФА) в щелочной среде (рН=12,5). Однако, чувствительность метода не всегда позволяет определить свободный гистамин в биологических жидкостях, так как его содержание находится на нанограммовом уровне. С целью снижения предела обнаружения гистамина представляло интерес изучить влияние проксанолов на реакцию образования флуорофора. В качестве объекта исследования использовали жидкость ротовой полости. Выбор объекта обусловлен тем, что в результате медицинского вмешательства (протезирования) наблюдается резкое выделение свободного гистамина, приводящего к аллергической реакции организма.

Нами изучены и выявлены оптимальные условия флуориметрического определения гистамина с ОФА, определены основные стадии и условия пробоподготовки жидкости ротовой полости:

Проба → Выделение ГА → Экстракция ГА → Реэкстракция ГА
 1н HClO_4 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{CHCl}_3=3:2$ $0,1\text{н HCl}$

Содержание гистамина в ротовой жидкости определяли по градуировочному графику, прямолинейному в интервале концентраций (10-90) нг/3 мл.

Показано, что введение в систему ГА-ОФА проксанолов приводит к увеличению интенсивности флуоресценции образующегося флуорофора и увеличению тангенса угла наклона градуировочного графика. Причем, на увеличение интенсивности флуоресценции влияет соотношение оксипропиленовых (ОП) и оксиэтиленовых (ОЭ) групп в молекулах проксанолов. Установлено, что наибольшие изменения наблюдаются в присутствии проксанола-091 (ОП/ОЭ=90/10), при его соотношении с ГА 1:10 и определенном порядке сливания компонентов. Этот факт можно объяснить тем, что с увеличением числа оксипропиленовых фрагментов, обладающих гидрофобным действием, ослабевает электростатическое взаимодействие между диполями воды и образующимся флуорофором. Разработанная методика определения ГА апробирована на образцах пищевых продуктов и биологических жидкостях (кровь, слюна).

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – ПОЛУПРОДУКТОВ ВИТАМИНА Е**А.И. Герасимова, П.А. Герасимов**

*Кузбасский государственный технический университет
650026, Кемерово, ул. Весенняя, 28, КузГТУ, кафедра Х и ТНВ,
тел. 21-21-18, факс: 8-(384-2) 36-15-87*

Витамины – источник жизнедеятельности человека. Природный источник витаминов – это овощи и фрукты. Однако со временем, при длительном хранении этих продуктов питания витамины в них разрушаются, пополнить недостаток в организме человека можно за счет их синтетических аналогов. Производство витаминов – это сложный технологический процесс, в котором много составляющих, так называемых полупродуктов витаминов, принимающих участие в создании синтетических витаминов. Процесс производства, несмотря на общее снижение его объемов, совершенствуется и в настоящее время, а для этого необходимо иметь данные по физико-химическим свойствам как готовых фармацевтических форм, так и полупродуктов витаминов. Нами, вот уже на протяжении более двух десятков лет, проводятся аналитические работы по исследованию физико-химических свойств объектов витаминной промышленности.

В настоящей работе представлены данные изучения физико-химических свойств шести сложных органических соединений: 6, 10 – диметилундеканон – 2 (1); 3, 7, 11 – триметилдодецин – 1-ол-3 (2); 6, 10, 14 – триметилпентадекадиен – 3, 5-он-2 (3); 3,7,11,15 – тетраметилгексадецин – 1-ол-3 (4); 6, 10, 14 – триметилпентадеканон – 2 (5); 3, 7, 11, 15 – тетраметилгексадецин – 1-ол-3 (6), которые являются полупродуктами синтеза витамина Е.

Вещества для исследований (1-6) были получены на опытной установке в научно-производственном объединении «Витамины» (г. Москва). Исследованию подвергали как технические образцы, так и индивидуальные вещества, очищенные до степени чистоты более 99 %. Были исследованы температурные зависимости вязкости, плотности, теплоемкости, а также получены термодинамические характеристики: внутренняя энергия ($\Delta_c U^0$), энтальпия сгорания ($\Delta_c H^0$), энтальпия образования ($\Delta_f H^0$) указанных полупродуктов витамина Е.

Эти данные будут использованы при проектировании промышленных установок по синтезу витамина Е, а также при аналитическом контроле технологических циклов; могут найти применение в других химических производствах, где такие вещества используются.

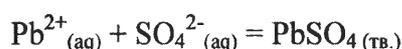
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В СТРЕПТОМИЦИН-СУЛЬФАТЕ

Н.Н. Головнев, О.С. Романова, И.И. Головнева, Н.Ю. Васильева

*Красноярский государственный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный 79,
факс: (3912) 448625, E-mail: complex@kras.ru*

Стехиометрический состав стрептомицин-сульфата, применяемого в качестве лекарственного препарата, приблизительно соответствует формуле $C_{21}H_{39}N_7O_{12} \cdot 3H_2SO_4$. О качестве полученного в результате биосинтеза твердого препарата обычно судят по массовой доле сульфат-ионов. С этой целью в заводских лабораториях, как правило, используют гравиметрический (весовая форма $BaSO_4$) или комплексонометрический методы. Первый из них является трудоемким и длительным, а второй – имеет низкую точность, по-видимому, из-за больших погрешностей визуального обнаружения конечной точки титрования (к.т.т.). Все более широкое применение для определения сульфат-ионов находит потенциометрический метод с использованием мембранного свинец-селективного электрода (Рb-ИСЭ). Потенциометрический способ регистрации к.т.т. повышает точность титриметрического анализа.

Разработана простая и экспрессная титриметрическая методика определения сульфат-ионов в стрептомицин-сульфате, основанная на использовании реакции осаждения их солями свинца ($Pb(ClO_4)_2$ или $Pb(NO_3)_2$)



в водно-ацетоновой или водно-этанольной средах. К.т.т. находили с помощью Рb-ИСЭ фирм “Критур” типа 82-17 (Чехословакия) и “Потенциал” (Санкт-Петербург). Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ. После каждой добавки титранта (раствор соли свинца) значения равновесного потенциала индикаторного электрода при постоянном перемешивании устанавливались в течение 30 сек, а продолжительность одного определения сульфат-ионов в растворах стрептомицин-сульфата не превышала 5-10 мин. Показано, что титрование необходимо проводить в условиях постоянной ионной силы (I), например, поддерживаемой $NaClO_4$ или $NaNO_3$. Изучено влияние ионной силы на точность и воспроизводимость анализа. Обсуждены вопросы, связанные с выбором растворителя и pH.

Предложенная методика прошла успешные испытания в ОТК АО “Красфарма”. Относительная ошибка определения составляет 0.5-1.0 %.

АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ КОРНЕЙ БОРЦА СЕВЕРНОГО

А.Е. Гражданников, Н.А. Панкрушина, О.П. Шерemet

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

630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9.

Факс: (3832)-344752. E-mail: benzol@nioch.nsc.ru

В настоящее время очень велик интерес к дитерпеновым алкалоидам как к соединениям, обладающим высокой физиологической активностью широкого спектра действия. Дитерпеновые алкалоиды – вполне доступные соединения природного происхождения, поскольку запасы растений, их продуцирующих, в Сибири значительны. Так, из борца северного извлекают алкалоид лаппаконитин, бромистоводородная соль которого разрешена для применения в медицинской практике как препарат антиаритмического действия "аллапинин".

В действующей ныне фармстатье на этот препарат для определения содержания конкретных алкалоидов применяется метод ТСХ. В последнее время появились сообщения о применении высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа дитерпеновых алкалоидов, выделенных из растительного сырья, а также продуктов их метаболизма в биологических жидкостях живых организмов. Метод ВЭЖХ позволяет быстро и надёжно, без длительной пробоподготовки, анализировать различные субстанции, содержащие алкалоиды.

Нами применён метод ВЭЖХ для анализа смесей алкалоидов, содержащихся в экстрактах борца северного. Разделение компонентов велось на приборах серии "Милихром": колонки с обращёнными фазами типа Lichrospher C-18; состав элюента - градиент: ацетонитрил-0.1N раствор трис(оксиметил)аминометана (1:1 и 4:1, v/v). Общее содержание алкалоидов определяли ацидиметрическим титрованием.

В пробах экстрактов удалось различить лаппаконитин, дезацетиллаппаконитин, лейконин и смесь алкалоидов ацетилсепаконитина и ранаконитина. Важно, что все перечисленные алкалоиды представляют самостоятельный интерес для дальнейшего исследования, в то же время одновременное определение их в одной пробе другими методами, как правило, затруднено.

Для определения в экстрактах малых количеств алкалоидов применяли метод внутреннего стандарта. Показана принципиальная возможность определения лаппаконитина в концентрации 0.04% без предварительного концентрирования, что очень важно как при отработке технологии выделения и очистки, так и для медико-биологических и токсикологических исследований.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ В МЯСНЫХ ПРОДУКТАХ**В.П. Гуськова, Л.С. Сизова***Технологический институт пищевой промышленности, Кемерово**Кемерово-60, Бульвар Строителей, 47.**Тел./факс: (284-2) 73-41-03. E-mail: tmm@mail.kemtipp.ru*

Посол мяса является одним из основных технологических этапов производства соленых мясопродуктов. Установлено, что поваренная соль регулирует скорость и направленность биохимических, микробиологических и физико-химических процессов, а также оказывает консервирующее и антиокислительное действие. От содержания хлорида натрия во многом зависит формирование всех органолептических показателей колбасных изделий: вкуса, запаха, консистенции, внешнего вида. Посол мяса при производстве соленых мясопродуктов требует строгого контроля, так как недостаток или избыток количества поваренной соли отрицательно сказывается на качестве готовой продукции. Для определения содержания хлорида натрия в настоящее время используют метод Мора или метод Фольгарда. Недостатком этих методов является большой расход дорогостоящего реагента нитрата серебра и проведение регенерации серебра из отработанных растворов, кроме того, методики длительны и трудоемки. Для определения поваренной соли использовали многоканальный иономер-солемер «Анион – 210», натрий-селективный электрод и в качестве электрода сравнения хлоридсеребряный. Подготовку проб для анализа осуществляли согласно ГОСТ. Измерения проводили при рН 9,5-10. Для создания необходимого значения рН добавляли рассчитанный объем концентрированного раствора аммиака. Правильность полученных результатов проверена методом добавок и сопоставлением с данными, полученными арбитражным методом. Для анализа использовали различные виды колбасных изделий: вареные (докторская, столовая), сырокопченые (московская, невская), ветчино-копченые (полтавская). В исследуемых пробах арбитражным методом определено хлорида натрия (%), соответственно: 2,2; 2,9; 4,5; 4,6; 3,5, ионометрией – 2,1; 2,8; 4,3; 4,5; 3,3. Как видно, результаты, полученные ионометрией, хорошо согласуются с данными арбитражного метода и не содержат систематической погрешности. Методика ионометрического определения содержания хлорида натрия в соленых мясопродуктах была апробирована в производственных условиях. Результаты производственной проверки показали, что использование методики позволяет оперативно получать информацию о ходе процесса производства колбасных изделий, регулировать технологический процесс на любой его стадии и улучшать качество выпускаемой продукции.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

К.Б. Дзеранова, О.В. Неёлова, А.С. Макеева*, Н.И. Калоев

*Северо-Осетинский государственный университет
имени К.Л. Хетагурова, Владикавказ, ул. Ватутина, 46*

Факс: (867-2) 74-31-91, E-mail: chemistry@nosu.ru

**Республиканская контрольно-аналитическая лаборатория
РГП «Фармация», Владикавказ, пр. Коста, 215*

Проведен анализ нескольких партий масла облепихового, изготовленного в г. Владикавказе, по следующим параметрам: растворимость в воде, содержание летучих веществ, плотность, показатель преломления, кислотное число, количественное определение. Количественное определение заключается в определении суммарного содержания каротиноидов в препарате в пересчете на β - каротин. Навеску масла растворяют в бензине и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре СФ-26 в кювете с толщиной слоя 10 мм при длине волны 450 нм. Параллельно измеряют оптическую плотность раствора стандартного образца – дихромата калия с концентрацией 0,36 мг/мл. Этот раствор по окраске соответствует раствору, содержащему 0,00208 мг β - каротина в 1 мл. Все образцы анализируемого масла облепихового по указанным параметрам соответствуют требованиям фармакопейной статьи ФС 42-1730-81. Для сравнения провели анализ масла, изготовленного предприятием «Алтайвитамин». Этот препарат также удовлетворяет всем требованиям фармакопейной статьи.

Проведен сравнительный анализ количественного определения цианкобаламина в растворах для инъекций (витамин В₁₂) производства Санкт-Петербургского ХФЗ «Октябрь», Каунасского завода (Литва), Московского завода «Мосхимфармпрепараты» и завода в Республике Грузия. Количественное определение цианкобаламина проводили спектрофотометрическим методом, измеряя оптическую плотность раствора на спектрофотометре СФ-26 в кювете с толщиной слоя 10 мм при длине волны 361 нм (согласно фармакопейной статье 193 ГФ X, с. 221). Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что все препараты, за исключением грузинского, соответствуют требованиям фармакопейной статьи. В грузинском препарате содержание цианкобаламина занижено относительно нормы.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ ХИНОТИЛИНА

Л.Н. Дуккардт, С.Н. Степанюк, Н.В. Благоразумная, И.Я. Куль

Пятигорская государственная фармацевтическая академия, Пятигорск

Изучена возможность использования экстракционной фотометрии для разработки методики количественного определения хинотилина. Хинотилин-Бис(β-хинолиний этилового эфира) янтарной кислоты дийодид является антихолинэстеразным веществом и применяется в малых дозах. Предлагаемый для его анализа метод неводного титрования обладает рядом недостатков.

С целью выбора реагента изучено взаимодействие хинотилина с 11 сульфопталейновыми красителями. Экспериментальными исследованиями установлено, что оптимальным реагентом является бромтимоловый синий (БТС), с которым хинотилин образует ионный ассоциат желтого цвета, экстрагируемый хлороформом.

Выбраны оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата хинотилин-БТС: продолжительность и кратность экстракций, значение рН, устойчивость продукта реакции, соотношение концентраций реагирующих компонентов. Концентрация и рН среды установлены методом симплексного планирования эксперимента.

Различными методами изучен состав, устойчивость и основные аналитические характеристики исследуемого ионного ассоциата. Соотношение реагирующих компонентов ионного ассоциата хинотилин-БТС равно 1:1 (молярный коэффициент светопоглощения составляет 32000, удельный показатель поглощения-467, коэффициент распределения - 7,8). Подчинение закону Бера наблюдается в интервале концентраций хинотилина 4-60 мкг/мл.

Установлено, что порядок прибавления компонентов и состав буферных растворов не влияют на оптическую плотность.

Полученные данные использованы при разработке методики количественного определения хинотилина в субстанции и в лекарственной форме. Сущность экстракционно-фотометрической методики заключается в измерении оптической плотности хлороформного экстракта продукта взаимодействия хинотилина с БТС при рН 6,0. Относительная погрешность определения не превышает ±1,3%.

Методика может быть рекомендована для стандартизации качества лекарственных форм хинотилина.

СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА И ВЭЖХ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ АНТИГЕНА ВИРУСА КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА

**К.А. Дычко, В.В. Хасанов, Т.Т. Куряева, Г.Л. Рыжова, Л.Е. Подоплекина,
Е.Г. Осипова**

*Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина 36,
факс (3822)423993, E-mail dk@xf.tsu.tomsk.su.*

Одним из весьма перспективных направлений профилактики и лечения вирусных заболеваний является создание противовирусных препаратов. Жидкостная хроматография является одним из ведущих и эффективных способов очистки и выделения белковых материалов в больших масштабах и широко применяется с этой целью во всем мире.

Выпускаемая в настоящее время коммерческая вакцина против вируса КЭ в своем составе содержит избыточное количество гетерогенных мышинных и куриных белков, формалина, фенолового красного, белковых компонентов 199 среды, что приводит к серьезным ограничениям ее применения для людей с ослабленной иммунной системой, детей и людей пожилого возраста. Метод высокоэффективной препаративной жидкостной хроматографии является в настоящее время основным инструментом получения высокоочищенных белковых препаратов типа интерферон, инсулин, специфических иммуноглобулинов класса IgG. Предварительно проведенные исследования показали высокую эффективность использования слабых анионообменников для выделения и концентрирования АВКЭ в режиме градиентного элюирования 1M NaCl.

Отработаны оптимальные условия выделения АВКЭ в градиентном режиме с использованием слабых анионообменников типа «DEAE-Sepharose CL 6B» и «DEAE-Sepharose Fast Flow» с использованием препаративных колонок типа ХК-26. Определены изоэлектрические точки фрагментов вируса КЭ, проведен оптимальный выбор значений pH стартового и элюирующего буферного раствора, отработана методика индикации АВКЭ методом иммуноферментного анализа (ИФА). Произведен подбор подходящих стабилизаторов для сохранения антигена вируса клещевого энцефалита в водно-солевых средах. Нарботана опытная партия очищенных фрагментов вируса с последующей их проверкой на иммуногенность.

Проведенные исследования показали высокую эффективность применения высокоэффективной жидкостной хроматографии типа FPLC (фирмы Pharmacia Biotech) в сочетании с методом ИФА для препаративного выделения высокоочищенных фрагментов вируса клещевого энцефалита.

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КРОВИ У БОЛЬНЫХ НЕКОТОРЫМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ

Э.Я. Журавская, К.П. Куценогий, Г.А. Ковальская,
О.В. Чанкина, Н.А. Яндрюшина

*НИИ терапии СО РАМН, 630003 Новосибирск, ул. Владимировский спуск, 2а,
факс: 29-32-51, E-mail: root@itr.nsu.ru; ИХК и Г СО РАН*

Заболевания сердечно-сосудистой системы являются наиболее распространенными и занимают первое место среди причин смертности и инвалидизации населения. Это многофакторные заболевания и кроме хорошо известных факторов риска (гиперхолестеринемия, артериальная гипертензия, курение и другие), привлекают внимание новые факторы, в том числе элементный состав крови. Высока распространенность и железодефицитных состояний и анемий (они обнаруживаются у каждой третьей-четвертой женщины), и элементный состав крови при этих заболеваниях своеобразен.

Изучению многоэлементного состава крови при этих двух заболеваниях с применением рентгенофлюоресцентного метода с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) и явилось **целью** настоящей работы.

Задачами исследования были: 1. Методические разработки по адаптации РФА СИ для медицинских исследований, технология приготовления образцов крови; 2. Определение возможности РФА СИ для выявления различий элементного состава крови в двух группах вышеперечисленных терапевтических заболеваний.

Результаты исследований. Для определения многоэлементного состава крови у больных терапевтического профиля оказалось достаточно объема крови в 20 мкл. Метод отличается высокой точностью, возможностью многократного измерения взятого образца. Многоэлементный состав крови в группе больных с железодефицитной анемией отличается от состава крови больных с сердечно-сосудистыми заболеваниями, ишемической болезнью сердца. При железодефицитных анемиях нами выявлен дефицит железа, меди, марганца, цинка, а также висмута, брома, калия, кальция, молибдена, селена, стронция, но выше, чем при сердечно-сосудистых заболеваниях (ИБС) содержание ртути, свинца и радия. При ишемической болезни сердца, по сравнению с группой анемий, повышено содержание железа, меди, кальция, висмута, брома, марганца, никеля, цинка, селена, но меньше, чем в I группе ванадия (антагониста железа), хрома, ртути, свинца, стронция, вольфрама.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ АНАЛИЗА МАЗИ,
СОДЕРЖАЩЕЙ САЛИЦИЛОВУЮ И БЕНЗОЙНУЮ КИСЛОТЫ**

**Е.В. Компанцева, В.Г. Беликов, С.Г. Тираспольская,
Т.И. Максименко, С.Н. Степанюк, И.П. Ремезова**

Пятигорская государственная фармацевтическая академия, Пятигорск

Мазь, содержащая салициловую и бензойную кислоты, применяется как кератоли- тическое средство. Целью наших исследований является разработка методик количест- венного анализа указанных кислот при совместном присутствии. Работа проводилась по заявке государственного предприятия “Пятигорская фармацевтическая фабрика” с целью пересмотра ФС 42-2282-84. Состав мази: кислоты салициловой 13,33 г; кислоты бензойной 6,67 г; вазелина 80,00 г. Нами была изучена возможность использования спектрофотометрии в УФ-области для количественного определения кислоты салици- ловой. Изучение спектров поглощения анализируемых кислот в 96% этиловом спирте в области от 220 нм до 340 нм показало, что они имеют по одному максимуму светопо- глощения в области 270 нм (кислота бензойная) и 303 нм (кислота салициловая). От- сутствие поглощения у кислоты бензойной при 303 нм позволило разработать условия количественного определения кислоты салициловой методом УФ-спектрофотометрии. На модельных образцах мази предварительно были выбраны оптимальные условия из- влечения кислот из основы (время экстракции количество 96% этилового спирта). Рас- чет содержания проводили по раствору рабочего стандартного образца кислоты салициловой, отвечающего требованиям ГФ. Относительная погрешность анализа не превышает $\pm 1,05\%$. Сумму кислот определяли титрованием 0,1 моль/л раствором гид- роксидом натрия с индикатором фенолфталеином. Содержание кислоты бензойной в ма- зи рассчитывали по разности, предварительно устанавливая количество кислоты салициловой спектрофотометрическим методом. Учитывая содержание кислоты сали- циловой в анализируемой пробе рассчитывали теоретический объем 0,1 моль/л раство- ра гидроксида натрия, который расходуется на ее титрование.

Проведенные исследования позволили нам предложить методики анализа, которые включены в новую ФС 42-2282-99.

ЗНАЧЕНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА АКТИВНОСТИ НЕЙТРОФИЛОВ КРОВИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕЧЕНИЯ ВОСПАЛЕНИЯ У БОЛЬНЫХ РОЖЕЙ

Е.И. Краснова, С.А. Архипов, Г.Н. Шорина

Новосибирская государственная медицинская академия, Новосибирск

Рожистое воспаление является распространенным инфекционным заболеванием стрептококковой природы с склонностью к хроническому, рецидивирующему течению. Остаются сложными вопросы диагностики и прогнозирования как течения рожистого воспаления, так и его исходов. При любом воспалении важным компонентом реакции организма является активация фагоцитарной системы, которая сопровождается образованием активных форм кислорода (АФК). Все виды биологических молекул, из которых состоят клетки организма, подвергаются разрушительному действию АФК. Последние инициируют цепную реакцию перекисного окисления липидов, в результате которой повреждаются клеточные мембраны, нарушается их проницаемость и другие свойства и функции. Было высказано предположение, что своевременное определение эффекторного потенциала лейкоцитов может позволить выбрать правильную тактику лечения и предупредить различные осложнения при роже.

Объектом исследования служила цельная кровь. Функциональную полноценность и резервные возможности фагоцитов крови оценивали по показателям люминолзависимого хемилюминесцентного (ХЛ) - ответа на различные индукторы ХЛ. Были использованы различные стимуляторы ХЛ-ответа, активирующие активность нейтрофилов через различные группы рецепторов - структуры, воспринимающие производные СЗв-фактора комплемента, СЗв-рецепторы для опсонинов, а также Fc-рецепторы для опсонинов. В качестве детектора световых сигналов в хемилюминометре использован фотоэлектронный умножитель. Диапазон регистрируемых волн - 350-650 нм. Исследованы особенности продукции АФК лейкоцитов крови у больных с первичной и рецидивирующей рожей в динамике заболевания. Контролем служила кровь практически здоровых людей. В качестве основного параметра анализируемых "спектров" ХЛ использовали максимальную интенсивность спонтанного (СХЛ) и индуцированного (ИХЛ) свечения. Латекс-ИХЛ здоровых людей имела относительно пологую кривую роста, значение которой возрастало к 20 мин в 4 раза по сравнению с СХЛ. ИХЛ, индуцированная реагентом стафилококка, содержащего белок А (рА), не претерпевала су-

СД-146

ществённых изменений в течение 1-1,5 мин. Затем происходил бурный рост ИХЛ, значение которого увеличивалось в 25 раз. При изучении ХЛ у больных рожей было установлено, что показатели ХЛ достигают наиболее высоких значений в остром периоде рожи и достоверно снижаются перед выпиской из стационара. В остром периоде болезни происходило повышение СХЛ и латекс-ИХЛ в 3-4 раза по сравнению с контролем. В периоде выздоровления отмечалась тенденция к нормализации этого показателя. Подобной была динамика и в отношении рА-ИХЛ. Однако в периоде реконвалесценции при рецидивах уровень рА-ИХЛ сохранялся повышенным, что может иметь важное значение для прогноза неблагоприятного исхода болезни. Неоднотипность ХЛ-ответа при контакте лейкоцитов больных рожей с различными стимуляторами отчетливо проявлялась при учете степени тяжести и наличия осложнений. Если при тяжелых формах латекс-ИХЛ возросла в 2,8 раза, то рА-ИХЛ - в 25 раз. Та же тенденция наблюдалась и в случаях осложнений. У 20,9-6,2% пациентов показатели ХЛ были расценены как проявления гиперреактивности. Заболевание у данной группы отличалось наиболее тяжелыми клиническими проявлениями с выраженным интоксикационным синдромом, распространенным местным процессом, массивной деструкцией тканей. При использовании в качестве стимулятора убитой культуры стрептококка группы А наблюдаются различные варианты ХЛ-ответа при первичной роже по сравнению с рецидивирующей, что, по-видимому, связано с истощением возможности нейтрофилов отвечать на дополнительный стимул стрептококка группы А в случае хронической стрептококковой инфекции.

Таким образом, определение люминолзависимой ХЛ лейкоцитов крови может использоваться как прогностический тест возможного прогрессирования рожистого воспаления, уже на ранней стадии формирования осложнений, когда нет еще достаточных клинических признаков. Это позволяет сделать прогноз в отношении характера течения болезни в начальном ее периоде, выявлять группы риска, а также своевременно проводить адекватную терапию, уменьшая тем самым частоту осложнений и длительность пребывания больных в стационаре.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕВОДНЫХ СРЕД ДЛЯ АНАЛИЗА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ И БАВ

О.В. Малахова, Э.Р. Ишкенов, В.А. Светов

*Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби,
Химический факультет, ул. Карасай батыра, 95а, Алматы, Казахстан*

Широкое распространение в химии и химической технологии неводных растворов связано с разнообразием их свойств, существенно отличающихся от свойств водных растворов. Растворимость веществ, константы автопротолиза и диссоциации растворенных веществ на ионы, соотношения констант диссоциации смесей анализируемых веществ, подвижность ионов, потенциалы и другие величины для неводных растворов значительно отличаются от соответствующих характеристик водных растворов.

Используя метод потенциометрического титрования, были проведены исследования таких лекарственных веществ как веронал и бензонал и биологически активного вещества – кверцетин.

В титровании были использованы растворители с различными кислотно-основными свойствами: ледяная уксусная кислота (кислотный), изопропиловый спирт (амфипротонный) и смешанный растворитель диметилформамид-бензол (основной).

Проведенные исследования впервые показали возможность определения производных барбитуровой кислоты – бензонала и веронала методом потенциометрического титрования с использованием неводных и смешанных растворителей. В процессе подбора новых растворителей для неводного потенциометрического титрования производных флавона (таких как кверцетин) установлено следующее:

растворитель	ТИТРАНТ		
	бензонал	веронал	кверцетин
ледяная уксусная кислота	титрованный раствор хлорной кислоты	титрованный раствор хлорной кислоты	не титруется
изо-пропиловый спирт	титрованный раствор КОН в изопропанол	титрованный раствор КОН в изопропанол	титрованный раствор КОН в изопропанол

СД-147

растворитель	ТИТРАНТ		
	бензонал	веронал	кверцетин
изо-пропиловый спирт - вода (до 20%об. H ₂ O)	титрованный раствор КОН в изопропанол	титрованный раствор КОН в изопропанол	не титруется
изопропиловый спирт- бензол	исследования не поводились	исследования не поводились	титрованный раствор КОН в изопропанол
диметилформаид	титрованный раствор этилата натрия в абсолютном этиловом спирте	не титруется	не титруется
диметилформаид - бензол	раствор этилата натрия в абсолютном этиловом спирте	не титруется	не титруется

Найденные принципы метода титриметрического определения в неводных растворителях с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности могут быть распространены на другие вещества, содержащие в своем составе имидную (-NHCONH-) и гидроксидную (-OH) группы.

Результаты работы, изложенные выше, могут быть использованы в контрольно-аналитических лабораториях фармфабрик и в лабораториях, контролирующих качество лекарств и лекарственного сырья.

**ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ**

С.А. Матасова, Г.Л. Рыжова, К.А. Дычко, К.К. Козлов, В.В. Хасанов

*Томский государственный университет, 634050, Томск, пр.Ленина 36,
факс: (3822)423993, E-mail: dk@xf.tsu.tomsk.su.*

Девясил высокий, одуванчик, лопух являются весьма распространенным и ценным лекарственным сырьем, однако их химический состав, особенно углеводородный, изучен недостаточно. Эти лекарственные растения в настоящее время приобретают. Весьма актуальной проблемой является их переработка с целью выделения биологически активных компонентов с целью профилактики и лечения многих заболеваний и в качестве пищевых добавок.

В связи с этим нами был разработан метод выделения БАС из девясила, лопуха и одуванчика с помощью водной ультразвуковой (УЗ) экстракции. Разработана схема разделения и анализа биологически активных соединений (БАС). Выделены и проанализированы флавоноиды, фенольные соединения, оксикумарины, сапонины и полисахариды. Разделение БАС на отдельные классы соединений проводилось с использованием различных видов хроматографии. Анализ полисахаридов проводился гравиметрическим способом. Содержание инулина в девясиле составило порядка 26% от. Фракционирование инулина проводилось на сефадексе G-50. Полученные четыре фракции имели молекулярные массы в пределах 3000-4200.

Для разделения сапонинов на отдельные группы использовали их различную растворимость при различных значениях температуры. Содержание сапонинов и отдельных фракций проводилось методом ТСХ в сочетании с методом спектрофотометрии при длине волны 590 нм методом абсолютной калибровки. Суммарное содержание сапонинов составило 0,16%, из них полярные сапонины составляли порядка 0,08%, три-терпеновые - 0,05%, сапонины с малым числом углеводородных остатков - 0,03%. Углеводы сапониновых гликозидов определялись после кислотного гидролиза. Были выделены глюкоза, рамноза, маннит, сорбит, арабиноза, галактоза и два соединения были идентифицированы как кетосахара. С помощью ИК-спектроскопии изучена структура акликонов. Было установлено, что по своей структуре они принадлежат к тетра и пента-циклическому тритерпеновому ряду.

ПРИМЕНЕНИЕ САЛИЦИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ

Д.Ф. Нохрин, Е.Ю. Жарская

Тюменская государственная медицинская академия, Тюмень

Изучение литературных данных по кинетике деструкции лекарственных средств позволяет сделать вывод о недостаточности сведений об их стабильности и кинетике разложения.

Отсутствуют сведения о кинетических параметрах реакций разложения лекарственных веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений, о влиянии химического строения, наличия функциональных групп на кинетику распада, о зависимости стабильности того или иного лекарственного вещества от его фазового состояния в лекарственных формах.

Главной причиной трудности получения данных по кинетике деструкции лекарственных средств является отсутствие аналитических методов, селективных в отношении активного компонента в присутствии продуктов разложения.

Наиболее перспективным методом определения лекарственных веществ в присутствии продуктов их деструкции является экстракционная фотометрия ввиду того, что продукты разложения, имеющие гидрофильные группы, не экстрагируются в органическую фазу.

Используя вышесказанное, нами был разработан экстракционно-фотометрический метод определения органических оснований (верапамила гидрохлорида, дибазола, лидокаина гидрохлорида, метронидазола) на основе их реакции с салицилатным комплексом меди (II).

Для доказательства нами был проведен щелочной гидролиз субстанций лекарственных веществ. В четыре пробирки помещали равные объемы 1%-ных растворов веществ, прибавляли 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия и нагревали на кипящей водяной бане первую пробирку 5 мин., вторую – 10 мин., третью – 15 мин., четвертую – 20 мин. Из первой пробирки брали 1,0 мл раствора, доводили рН до 3,5 – 3,8, добавляли смесь растворов сульфата меди (II), салицилата натрия, воды очищенной. Экстрагировали хлороформом и измеряли оптическую плотность органической фазы при 750 нм. Аналогично поступали со 2-й – 4-й пробирками.

Результаты исследования показали понижение оптической плотности при увеличении времени гидролиза вследствие того, что продукты разложения (имеющие гидрофильные группы) не экстрагируются в хлороформ. Это дало возможность применить этот метод для изучения кинетики деструкции лекарственных средств методом «ускоренного старения».

МЕТОД РФА СИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БИОСУБСТРАТОВ, БИМИНЕРАЛЬНЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ ЧЕЛОВЕКА, ЖИВОТНЫХ И ОБЪЕКТОВ ПИЩЕВОЙ ЦЕПИ

Т.И. Савченко, О.В. Чанкина, Г.А. Ковальская, К.П. Куценогий, А.И. Смирнова

*Институт химической кинетики и горения СО РАН
Новосибирск 630090, ул. Институтская, 3
Факс: (3832) 342350, e-mail: koutsen@ns.kinetics.nsc.ru*

Как известно, значение микроэлементов в жизнедеятельности организмов весьма велико, поскольку они входят в состав биологически активных веществ – ферментов, гормонов, витаминов, пигментов или активируют их в процессе обмена веществ [1]. Микроэлементы в организм человека поступают в основном опосредованно, по биохимической пищевой цепи [2]. Кроме природных факторов на их приток оказывает влияние и антропогенное загрязнение окружающей среды, несущее большую опасность ныне живущим и будущим поколениям. Как показывают итоги научного поиска последних лет, суммарное поступление загрязняющих веществ в организм отражает микроэлементный состав различных биосубстратов (кровь, волосы и пр.) [3]. Для определения микроэлементного состава биологических образцов различных тканей и жидких сред организма используется большой ассортимент современных аналитических методов [4]. Одним из перспективных ядерно-физических аналитических методов является метод рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ). Благодаря высокой интенсивности синхротронного излучения метод позволяет определять следовые концентрации в образцах с небольшой массой и без их разрушения.

В настоящем сообщении представлены результаты использования РФА СИ для определения многоэлементного состава цельной крови, эритроцитарной массы, плевральной жидкости, волос человека, шерсти и костной ткани животных, плаценты, минеральных новообразований в организме человека (мочевых, желчных и кардиологических камней), а также объектов пищевых цепей (ягоды, грибы, ягель, мох, мед, пыльца, собранная медоносной пчелой, кедровые орехи). Этим методом проанализировано более 1200 биологических образцов.

В информативности аналитических данных важную роль играет процесс приготовления образцов. Тонкие образцы (кровь, ее составляющие, экссудат)

СД-150

готовились нанесением 20 мкл на ватмановский фильтр площадью 1 см². Твердые субстраты спрессовывались в виде таблеток диаметром 1 см, массой от 10 до 40 мг.

Все измерения элементного анализа проведены методом РФА СИ на станции элементного анализа Института ядерной физики СО РАН (накопитель ВЭПП-3). Рассмотрены методические особенности количественной интерпретации результатов измерения интенсивности характеристических спектров тонких природных образцов при использовании единого тонкого стандарта. Экспериментально получены для различных элементов пределы обнаружения, которые зависят от химического состава и веса подложки.

Для образцов в виде таблеток (волосы, шерсть, растительность, мясо животных и рыбы, плацента) использовался тот же единый тонкий стандарт с последующим учетом перепоглощения характеристического излучения при известном базовом составе образцов. Для таблеток с содержанием кальция более 5% (кости животных, желчные, кардиологические и урологические камни) разработан алгоритм, позволяющий учитывать наличие кальция при расчете влияния вторичных эффектов, кальций играет роль как базового, так и аналитического элемента.

Метод РФА СИ позволяет определить одновременно концентрации элементов от К до U и зафиксировать индивидуальные различия образцов. Использование РФА СИ для определения микроэлементного состава биосубстратов показывает высокую значимость и эффективность данного метода и может найти применение в медицине и служить основой для изучения экологических связей человеческой популяции с геохимической средой обитания.

1. А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Раш, Л.С. Строчкова. Микроэлементозы человека. М.: Медицина (1991) 496 с.
2. В.В. Ковальский. Геохимическая среда и жизнь. М.: Наука (1982) 76 с.
3. С.G. Elinder, L. Friberg et al. Biological Monitoring of Metals, Geneva. WHO (1994) 80 p.
4. R. Lobinski, Z. Marczenko. Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids. Elsevier (1996) 808 p.

Работа поддержана грантом РФФИ 00-04-49486, 98-03-32467.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАЛИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПРОДУКТОВ

О.И. Соловьёва

*Институт ветеринарной медицины ОмГАУ,
Омск-7, ул. Октябрьская, 92, факс: (381-2) 23-55-67.*

Пищевые продукты по своей природе являются многокомпонентными объектами, вследствие чего на пищевую ценность и безопасность продуктов питания оказывают влияние множество факторов. Потребителя же интересует скорее комплексный показатель “качество” отражающий, в соответствии с определением ГОСТ 15467-79 “совокупность свойств продукции, обуславливающих ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением”.

Современные методы исследования состава и структуры (ядерно-магнитный резонанс, растровая электронная микроскопия, хроматомасс – спектрометрия и т.д.) дают достаточно достоверную картину параметров показателей качества, однако это лишь отдельные фрагменты, наглядно демонстрирующие пищевую ценность конкретного объекта.

Общую картину уровня качества, характеризующего полезность продуктов питания, можно получить с помощью квалиметрических методов.

Например, консистенция продуктов, во многом определяющая их качество, в значительной степени зависит от микроструктуры. Последняя изменяется под воздействием множества факторов. В частности, для плавленых сыров, характеризующихся высокодисперсным состоянием, микроструктура формируется под влиянием макроэлементов – кальция, фосфора и калия. Степень агрегирования макромолекул и характер их расположения четко наблюдается при исследовании образцов на рентгеноспектральном микроанализаторе марки “Камека” /Франция/. Полученные копии площадей распределения элементов группируются и систематизируются. Каждой совокупности присваивается определенное количество баллов, а затем с помощью смешанного метода, предусматривающего сочетание дифференциального и комплексного, осуществляется оценка уровня качества.

Использование квалиметрического подхода к определению потребительной ценности пищевых продуктов как средства выбора наилучшего варианта многокритериального решения (например, для выбора режима хранения пищевого продукта), для совершенствования технологии оценивания качества, углубления анализа (по степени охвата решаемых задач) дает точный инструмент в руки исследователей.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ВЭЖХ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ ФАРМАКОКИНЕТИКИ МЕТОТРЕКСАТА В РЕЖИМЕ
МОНИТОРИНГА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАЦИЕНТОВ**

**Г.А. Федорова, М.А. Грачев, Г.И. Барам, О.П. Толмачева*,
Е.В. Урсуленко*, С.В. Горбачева*, Л.А. Кузьмина****

*Лимнологический институт Сибирского отделения РАН,
664033, Иркутск, а/я 4199, факс: (3952)460405; E-mail : hplc@lin.irk.ru.*

**Отделение онкогематологии Иркутской областной детской больницы, Иркутск*

***Иркутский государственный медицинский университет, Иркутск*

Разработана методика определения метотрексата (МТ) в сыворотке крови и проведен мониторинг его концентрации в образцах крови детей, проходящих лечение высокими дозами этого препарата. Показано, что содержание МТ в крови разных пациентов в процессе инфузии существенно различается и может превышать “безопасный” уровень, несмотря на то, что дети получают одинаковую дозу препарата - 1000 мг на 1 квадратный метр поверхности тела. Различается также и скорость выведения МТ по окончании инфузии. Отмечена корреляция между концентрацией МТ в сыворотке крови и клиническими проявлениями. У больных с высокими концентрациями МТ в сыворотке в процессе лечения отмечались побочные эффекты: стоматиты, тошнота, рвота, кожные поражения; в отдельных случаях тяжелые поражения печени, почек, сердца приводили к гибели пациентов. Данные мониторинга использованы для корректировки схемы дальнейшего лечения индивидуальных пациентов: для пациентов, имеющих высокие содержания МТ в сыворотке в процессе инфузии рекомендовано уменьшить количество вводимого препарата на 10%; при низкой скорости выведения МТ после окончания инфузии рекомендовано трижды вводить лейковорин, через каждые 6 часов. Отмечено, что при дальнейшем лечении по измененной схеме осложнений не было.

Работа выполнена на жидкостном хроматографе “Милихром А-02” (ЗАО “ЭкоНова”, г. Новосибирск). Колонка 2x75 мм с Nucleosil 100-5 С-18. Градиентное элюирование от 5 до 20 % CH_3CN в присутствии LiClO_4 (рН 2). Время анализа составляет 20 минут.

СВЯЗЬ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРА БИНАРНОЙ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ С ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В УСЛОВИЯХ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

**В. Н. Филимонов, О. В. Замуруев, Л. Н. Балягинская,
И. Ф. Колосова, Л. В. Денисова**

*Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева
301670, Россия, Новомосковск, Тульская обл., ул. Дружбы, 8*

Изучено хроматографическое поведение жирорастворимых витаминов (полный транс-ретилацетат, α -токоферилацетат, менадион, эргокальциферол) в различных системах, реализующих НФ ВЭЖХ. Рассмотренные хроматографические системы отличаются составом бинарных элюентов на основе *n*-гексана с добавками полярных растворителей, относящихся к различным группам селективности по классификации Снайдера: I – диэтиловый эфир (0,1-3,0 об.%); II – пропанол, изопропанол, *n*-бутанол, изобутанол, *n*-пентанол, изопентанол, *n*-гексанол, *n*-октанол, *n*-деканол (0,1-2,0 об.%); III – тетрагидрофуран (0,1-3,0 об.%); V – дихлорметан, 1,2-дихлорэтан (0,1-50,0 об.%); VI – этилацетат, бутилацетат (0,1-1,0 об.%), 1,4-диоксан (0,1-3,0 об.%); VIII – хлороформ (0,1-20,0 об.%). Исследования проводились на жидкостном хроматографе “Цвет-304” с УФ-детектором ($\lambda=254$ нм), при температуре термостата колонок 298 К. Изократическое элюирование подвижной фазы через колонку (100x5,4 мм), заполненную гидроксилорированным силикагелем Silasorb-600 (550 ± 100 м²/г, дисперсность частиц 5 мкм), осуществляли с объемной скоростью $2,25\pm 0,02$ см³/мин.

В ходе исследований установлено, что коэффициент емкости (k') витаминов линейно зависит от молярной концентрации (c_M , моль/л) модификатора 0,059-0,235 (1,4-диоксан); 0,031-0,102 (этилацетат); 0,023-0,057 (бутилацетат); 0,011-0,219 (алифатические спирты); 0,012-0,247 (тетрагидрофуран); 0,03-0,3 (хлороформ); 0,029-0,191 (диэтиловый эфир) в подвижной фазе в координатах уравнения Скотта-Кучеры $1/k' = f(c_M)$. Физический смысл эмпирических коэффициентов А и В уравнения обсуждается исходя из концепции адсорбционного модифицирования поверхности сорбента полярным соразстворителем. Для элюентов с добавками растворителей V-группы в диапазоне изменения c_M модификатора 1,56-4,68 (дихлорметан); 1,27-6,35 (1,2-дихлорэтан) применима модель удерживания Снайдера-Сочевински, математическая форма которой выражается билогарифмическим уравнением: $\lg k' = p - n \cdot \lg c_M$, где p и n – эмпириче-

СД-153

ские коэффициенты. Проверку адекватности уравнений $1/k' = f(c_M)$ и $\lg k' = f(c_M)$ осуществляли в среде математического процессора "Mathcad 2000", по критерию Фишера, значимость коэффициентов – по критерию Стьюдента, с доверительной вероятностью 95%. Установлено, что в каждом конкретном случае выбранная модель удерживания адекватно описывает хроматографическое поведение витаминов. Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что хроматографическое поведение витаминов, адекватно описываемое теорией Скотта-Кучеры, характерно при элюировании бинарными фазами, модифицированными растворителями, способными к образованию водородных связей с поверхностью адсорбента и конкурирующими с молекулами ЖРВ за активные центры на поверхности силикагеля.

Соответствие хроматографического поведения ЖРВ моделям удерживания также подтверждено данными квантово-химического расчета пространственно-электронного строения молекул витаминов по методу РМЗ. В результате компьютерных исследований, для всех изученных систем проводилась полная оптимизация геометрических параметров молекул по методу Polak-Ridber, после которой осуществлялся расчет основных характеристик электронного строения. Рассчитанные характеристики пространственно-электронного строения подтверждаются литературными и экспериментальными данными.

Выявлена корреляция между зарядами на атомах кислорода, ответственных за адсорбционное удерживание сорбатов на поверхности гидроксированного силикагеля. Данная зависимость позволяет предполагать, что удерживание витаминов на Silasorb-600, в основном, осуществляется за счет образования прочных водородных связей между молекулами ЖРВ и гидроксильными группами сорбента.

Для каждой хроматографической системы рассчитаны критерии разрешения, селективность и факторы асимметричности профилей хроматографических пиков ЖРВ, выбран оптимальный состав элюента, обеспечивающий максимально возможное средневзвешенное разрешение витаминов при приемлемых значениях k' .

Установленные закономерности хроматографического поведения ЖРВ в условиях НФ ВЭЖХ, могут быть использованы для прогнозирования, оптимизации параметров удерживания и критериев разделения, и идентификации хроматографируемых веществ в продуктах пищевой, фармацевтической, парфюмерной промышленности.

**ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ НА
НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ В РЕЖИМЕ ОФ ВЭЖХ**

В.Н. Филимонов, Л.В. Денисова, Л.Н. Балягинская, И.Ф. Колосова, О.В. Замуруев

*Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
301670, Россия, Новомосковск, Тульской обл., ул. Дружбы, 8*

Существующие физико-химические методы анализа не позволяют получить достоверную информацию о количественном содержании жирорастворимых витаминов (ЖРВ) А, Е, К₃, D₂ в сложных смесях. Наиболее перспективным методом разделения ЖРВ является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Цель настоящего исследования – выбор условий оптимального разделения смеси жирорастворимых витаминов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Работу выполняли на жидкостном хроматографе "Милихром-4" ("Научприбор", г. Орел) со спектрофотометрическим детектором ($\lambda=254$ нм) при режиме хроматографирования: аналитическая колонка (64×2 мм), скорость потока подвижной фазы 50 мкл/мин, масштаб регистрации 1.6, время измерения сигнала 0.8 сек. Объем хроматографируемой пробы 1 мкл.

Изучено влияние длины привитого углеводородного радикала (n_c) неспецифического сорбента (Силасорб C₂–C₁₈), концентрации и природы органического компонента (изопропиловый спирт, ацетонитрил, диоксан) водосодержащих бинарных подвижных фаз на разрешающую способность витаминов. По корреляционной зависимости $\lg k' = f(n_c)$ определена критическая длина цепи для каждого витамина, которая обеспечивает возможность полного проникновения молекул пробы в привитый слой.

Оптимизацию состава подвижной фазы проводили путем изменения соотношения в элюенте органического компонента с дискретностью 5% (80, 75, 70, 65). Элюирование витаминов в хроматографической системе (неподвижная фаза – Силасорб-C₁₈; подвижная фаза – изопропанол-вода) происходит согласно ряда: K₃<A<D₂<E. Замена органического компонента в составе элюента приводит к инверсии пиков. Эффективное разделение ($R_s>1,0$) смеси витаминов достигнуто на Силасорб-C₁₈ и подвижной фазе изопропанол-вода (70:30 % об).

Результаты настоящего исследования могут быть положены в основу методики хроматографического выполнения измерения жирорастворимых витаминов в многокомпонентных системах природного и синтетического происхождения.

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОСУДЫ НА СОДЕРЖАНИЕ
ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ****О.Г. Филичкина, Л.П. Земан**

*Томский политехнический университет, Томск
634034, Томск-34, пр. Ленина, 30, ТПУ
ХТФ, каф. ФАХ, НИЛ микропримесей
Тел./факс (382-2) 41-58-60. E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru*

Согласно санитарно-гигиеническим правилам и нормам, которые распространяются на ассортимент посуды, обязательно проводятся исследования образцов посуды на содержание токсичных элементов, таких как Cu, Pb, Cd, Zn, As. Согласно СанПиН 42-123-4240-86 – содержание ДПВ из керамической, стеклянной и стеклокерамической составляет для Cu – 1,0 мг/дм³; Pb от 1,7 до 5,0 мг/дм³; Cd от 0,17 до 0,50 мг/дм³; Zn – 1,0 мг/дм³; As – 0,05 мг/дм³. В пластмассовой, чугунной, мельхиора и листового алюминия примеси не должны быть обнаружены. Ранее определение этих элементов проводили методом фотоколориметрии, но этот метод не позволяет определять низкие концентрации As и одновременно Zn, Cd, Pb, Cu.

Разработана методика количественного химического анализа проб вытяжек из образцов посуды керамической, стеклянной, стеклянно керамической, стальной, эмалированной, из листового алюминия, стали, чугунной, из пластмасс и пленочных материалов, а также изделий из различных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Для определения тяжелых металлов и мышьяка применяли метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Рабочие электроды – ртутно-пленочные (для Zn, Cd, Pb, Cu) и золотографитовый (для As). Для контроля за мигрирующими токсичными элементами образцы посуды подвергают пробоподготовке согласно ГОСТ 24295-80 и ГОСТ Р 50185-92. Экстрагирование свежеприготовленным 4 %-ным (по объему) раствором уксусной кислоты при температуре (22 ± 2) °С в течение 1440 ± 10 мин без воздействия света. Для устранения мешающего влияния различных органических веществ использован метод озонения. Фон для тяжелых металлов – ацетатный буферный раствор с pH 4,5 – 5,5, для мышьяка – Трилон Б с pH 3 – 4.

Диапазон определения: Cu от 0,001 до 2,0 мг/дм³; Pb от 0,0001 до 10,0 мг/дм³; Zn от 0,002 до 2,0 мг/дм³; Cd от 0,0001 до 1,0 мг/дм³; As от 0,01 до 0,1 мг/дм³. Методика прошла метрологическую аттестацию, утверждена в Уральском НИИ метрологии (г. Екатеринбург).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
PENTAPHYLLOIDES FRUTICOSA (L.) O.SCHWARZ

Е.П. Храмова, К.П. Куценогий, Г.А. Ковальская, О.В. Чанкина

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, Новосибирск
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Изучение растений как перспективных источников лекарственных средств и пищевых продуктов включает определение их химического состава.

Цель работы заключалась в определении элементного состава *Pentaphylloides fruticosa* разных экотипов в условиях культуры методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) и выявлении связи между накоплением отдельных элементов и эколого-географическим происхождением растений.

Pentaphylloides fruticosa (L.) O.Schwarz сем. Rosaceae (пятилистник кустарниковый или курильский чай кустарниковый) - один из наиболее распространенных кустарниковых видов рода *Pentaphylloides*, известный как ценное лекарственное и пищевое растение. Его элементный состав практически не изучен.

Метод РФА СИ дает возможность определять большое количество элементов одновременно, независимо от того, в виде какого химического соединения они содержатся в образце. Использование синхротронного излучения позволяет определять следовые концентрации элементов в образцах массой в несколько миллиграмм.

Для исследования выбраны растения 7 экотипов, интродуцированные в ЦСБС СО РАН: **степной иркутский** (Иркутская обл), **степной усть-канский**, **луговой теректинский**, **луговой семинский** (Центральный Алтай), **лугово-степной**, **субальпийский**, **галечниковый** (Юго-Восточный Алтай). Растения выращены из семян, собранных в естественных местообитаниях вида в Центральном и Юго-Восточном Алтае и Иркутской обл. Для определения содержания элементов брали среднюю пробу отдельно листьев и цветков с 20-и особей каждого экотипа в фазу массового цветения (5.08.1999г.).

Установлено, что растения содержат Ca (10600-28700 мг/кг сухого веса), K (10700-24100), Mn (160-463), Fe (79-290), Zn (21-40), Cu (6.0-19.6), Sr (34-104), Ti (до 88.4), V (6.4-46), Cr (до 7.3), Co (до 1.5), Ni (до 3.5-14.0), Ga (до 2.3), Ge (до 0.5), As (до 1.8), Br

СД-156

(4.0-18.6), Rb (4.1-23), Y (до 0.4), Zr (до 7.7), Mo (до 0,34), Se (до 0,45), Nb (до 0.18), La (до 4.1), Ce (до 28), Sm (0), Gd (до 2.2), W (до 1.9), Hg (до 0.8), Pb (до 2.1), Bi (до 0.68), U (до 0.42) Th (до 0.45). Установлено наличие Sc. Содержание минеральных веществ в листьях *P. fruticosa* выше по сравнению с цветками.

Полученные результаты показывают значительные отличия в содержании отдельных элементов *P. fruticosa* разных экотипов, выращенных в одинаковых условиях интродукционного эксперимента. Так, отмечено, что содержание Mn в растениях пятилистника кустарникового, интродуцированного из экотопов с повышенной влажностью (луговой семиринский и лугово-степной экотипы), в 1.5-.2 раза ниже по сравнению с содержанием элемента в растениях, естественные местообитания которых отличаются недостаточным увлажнением (степной усть-канский, луговой теректинский экотипы).

Обнаружено повышенное содержание Fe (до 290 мг/кг) у растений, интродуцированных из высокогорья Юго-Восточного Алтая (галечниковый, субальпийский экотипы).

Количество Cu в интродуцированных растениях находится в обратной зависимости от высоты их естественного местопроисхождения. Наименьшее содержание Cu (6.3-7.7 мг/кг) отмечено у растений высокогорных экотипов - галечникового и субальпийского, наибольшее (15.2 мг/кг) - у растений степного иркутского экотипа.

Содержание Zn в растениях разных экотипов находится практически на одном уровне и не связано с условиями естественного произрастания.

Установлено, что *P. fruticosa* при интродукции аккумулирует Ca, K, Mn, Ti, V, Sr, Ni; не накапливает As, Nb, Cr. Содержание элементов, потенциально токсичных (Ni, Hg, Pb), в отдельных случаях превышают оптимальные значения, но не достигают показателя избыточного содержания. Уровень этих элементов находится в пределах фоновых значений.

Применение метода РФА СИ позволило установить в изучаемом растении не менее 33 элементов, 26 из которых определено впервые.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРТИКОСТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ С ПОМОЩЬЮ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ****О.П. Черкасова, В.И. Федоров**

*Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, 630090,
пр. Академика Лаврентьева 13/3, факс (383-2)332067,
E-mail: fed@laser.nsc.ru*

Существуют различные способы определения кортикостероидных гормонов. Наиболее селективными являются хроматографические методы анализа. Нами разработан метод определения кортикостероидных гормонов в биологических образцах (кровь, амниотическая жидкость, надпочечники), включающий экстракцию гормонов хлороформом, упаривание полученного экстракта, растворение сухого остатка в элюенте и хроматографическое разделение на колонке Nucleosil 5 C₁₈, размером 72x2 мм в градиенте ацетонитрила. В работе использовали хроматограф "Милихром". Детектирование проводили при трех длинах волн: 230, 240 и 260 нм, причем длины волн были выбраны исходя из спектра поглощения стероидных гормонов: 240 нм - длина волны, соответствующая максимальному поглощению большинства кортикостероидных гормонов, 230 и 260 нм - длины волн, при которых поглощение составляет примерно половину от максимального. Идентификацию гормонов проводили, сравнивая времена удерживания и спектральные отношения эндогенных кортикостероидных гормонов и синтетических препаратов.

Было получено, что для правильного определения гормонов в сложных биологических матрицах недостаточно идентификации по временам удерживания, необходимо совпадение спектральных отношений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КЛЮЧЕВЫХ ФЕРМЕНТОВ РЕНИН-АНГИОТЕНЗИННОЙ СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**О.П. Черкасова, В.И. Федоров**

*Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, 630090,
пр. Академика Лаврентьева 13/3, факс (383-2)332067, E-mail: fed@laser.nsc.ru*

Ренин-ангиотензинная система является важнейшим физиологическим регулятором гемодинамики, водно-солевого баланса и сопряженных с ними эндокринных систем. Ангиотензинпревращающий фермент (АПФ) и ренин являются ключевыми ферментами ренин-ангиотензинной системы и одновременное определение активности данных ферментов имеет большое значение при диагностике нарушений регуляции кровяного давления и различных эндокринных отклонениях, а также при лечебном применении ингибиторов АПФ.

Нами разработан метод определения активности АПФ в плазме крови и ткани. После инкубации 5 мкл плазмы крови с искусственным субстратом гиппурил-L-гистидил-L-лейцином (ГГЛ) анализируемую смесь подвергали хроматографическому разделению на колонке размером 62x2 мм, заполненной сорбентом Силасорб С₁₈ (5 мкм). В качестве элюента использовали 38% раствор метилового спирта в 0.01 М фосфатом буфере рН 3.0. Детектирование вели при длине волны 200 нм. Активность АПФ выражали в нмоль гиппуровой кислоты, образованной из ГГЛ за 1 час при 37°C (нмольмл⁻¹мин⁻¹). Активность АПФ в крови здоровых лиц составила 23,6±4,8 нмольмл⁻¹мин⁻¹, с разбросом значений от 15,0 до 30,4 нмольмл⁻¹мин⁻¹.

Активность ренина определяли следующим образом. К 100 мкл плазмы крови или ткани приливали 50 мкл 1.1 М калий-фосфатного буфера рН 7.4, содержащего 1 мМ фенилметил-сульфонилфторида, 0,3 нмоль ДНС-β-Ала (в качестве внутреннего стандарта) и 4,13 нмоль флюоресцентного субстрата ренина. После одночасовой инкубации и этапа осаждения белков 100 мкл реакционной смеси вводили в подготовленную предколону собственной конструкции, размером 10x2 мм, заполненную сорбентом Силасорб С₁₈ (7,5 мкм) и уравновешенную 0,01 М Трис-ТФУ буфером рН 7,0. После введения супернатанта предколону промывали 1 мл этого же буфера. Затем предколону соединяли с аналитической колонкой размером 62x2 мм, заполненной сорбентом Силасорб С₁₈, 5 мкм. В качестве элюента использовали градиент ацетонитрила от 25% в 0,05 М Трис-ТФУ буфере рН 8,0 до 50% в этом же буфере. Хроматографические пики регистрировали по интенсивности флуоресценции на флуориметрическом детекторе от хроматографа ХЖ-1311 с длиной волны возбуждения 225 нм и выходным фильтром с пропусканием от 500 до 700 нм. Пептиды идентифицировали по временам удерживания стандартных веществ.

Компоненты реакционной смеси не влияют на хроматографическое разделение продуктов реакции. Извлечение флюоресцентного ангиотензина I составляет 98±3%. Активность ренина измеряли в нмоль флюоресцентного ангиотензина I (ФАИ), образованного из искусственного субстрата при инкубации в фосфатном буфере рН 7.4 с 1 мл плазмы в течение 1 ч при 37°C (нмольмл⁻¹ч⁻¹).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В КРОВИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.Н. Шолакова, А.Н. Нефедов, А.К. Галеева

*Казахский государственный национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Карасай батыра 95^А*

Мировое производство свинца в настоящее время достигает нескольких миллионов тонн в год, при этом большое количество свинца рассеивается во все сферы обитания. Свинец проникает в атмосферу, гидросферу, литосферу не только промышленных, но и самых отдаленных, почти необитаемых районов нашей планеты.

В конечном счете он попадает в организм человека, животных и растений. Ввиду высокой токсичности свинца, его накопление в организме, например, человека, вызывает большую озабоченность.

В связи с этим, необходим быстрый и достаточно точный метод определения свинца. К таким методам относится метод инверсионной вольтамперометрии. Нами была разработана методика определения свинца в крови и проведено его определение в растворах KCl (1 М) при pH=4 на вращающемся стеклографитовом электроде. Работа проводилась на установке СВА-1, в качестве регистратора использовался полярограф ПУ-1. Было показано, что в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается линейная зависимость между высотой анодного пика и концентрацией свинца в растворе. Накопление проводилось при потенциале -0.6 В от 30 минут до 1 минуты. Для увеличения чувствительности определения свинца было проведено накопление с добавлением соли ртути (10^{-5} моль/л) с целью образования пленочно-ртутного электрода "in situ". Это позволило определять до 10^{-8} моль/л свинца в растворе.

Данный метод чувствителен к содержанию свинца в пробе 10^{-8} моль/л и позволяет определять свинец в крови с точностью ± 10 %.

Разработанная нами методика не требует дорогостоящего оборудования и позволяет с приемлемой точностью обнаруживать и определять свинец не только в крови, но и в других свинецсодержащих объектах.

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ИНДУКТОРОВ ФАГОЦИТОЗА В
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ
ЛЕЙКОЦИТОВ КРОВИ**

Г.Н. Шорина, С.А. Архипов, С.В. Позднякова

Новосибирская государственная медицинская академия, Новосибирск

В экспериментальной и клинической практике широкое применение нашел метод оценки кислородзависимой бактерицидной (цитотоксической) активности лейкоцитов с помощью измерения интенсивности индуцированной люминолзависимой хемилюминесценции (ЛХЛ) крови. Активные формы кислорода (АФК) образуются во всех типах клеток, в частности, с участием митохондриальной оксидазы и микросомальных монооксигеназ как побочные продукты общего метаболизма. Известно, что процесс фагоцитоза сопровождается "респираторным взрывом" с образованием АФК ($O^{\cdot -}$, H_2O_2 , OH^{\cdot}). По этой причине в качестве активаторов генерации АФК лейкоцитами используют индукторы фагоцитоза. Наиболее часто применяют зимозан, некоторые штаммы стафилококка и других микробов, латексные частички разных размеров и с различным покрытием. Одним из сложных вопросов применения индуцированной ЛХЛ лейкоцитов считается стандартизация тестов.

Согласно сказанному, представляло интерес провести сравнительное исследование на одних и тех же образцах крови способности инициировать наработку АФК при фагоцитозе корпускулярного материала, различным образом взаимодействующего с мембраной фагоцитов. Исследования проводили с нефракционированной кровью интактных крыс, разведенной в 10 раз физиологическим раствором. В кювету люминометра вносили 0,7 мл физиологического раствора, 0,1 мл гепаринизированной крови (20 мЕ/мл), 0,1 мл раствора люминола (100 мкг/мл). В течение 2 минут регистрировалась ЛХЛ. После этого в кювету добавляли фагоцитируемый материал в 50 мкл физиологического раствора. В качестве индукторов использовали зимозан ($5 \cdot 10^6$ частиц на 1 мл инкубационной смеси), корпускулярный стафилококковый реагент (КСР), содержащий пептид А ($15 \cdot 10^6$, $60 \cdot 10^6$ и $240 \cdot 10^6$ частиц на 1 мл инкубационной смеси), латекс диаметром 1 мкм ($500 \cdot 10^6$ частиц в 1 мл инкубационной смеси).

Регистрацию интенсивности хемилюминесценции проводили в течение 30 минут с помощью хемилюминометра (Техинфарм, Россия).

Характер кривой и интенсивность ЛХЛ-ответа зависели от используемого индуктора. В ответ на введение латекса в различных дозах нарастание ЛХЛ было пологим с постепенным достижением плато к 20 – 30-й минуте. Повышение концентрации латекса в инкубационной смеси не приводило к изменению характера кривой и значительному повышению интенсивности ЛХЛ-ответа. Введение КСР в дозе $15 \cdot 10^6$ частиц индуцировало ЛХЛ-ответ, аналогичный ответу на латекс. Увеличение дозы КСР до $60 \cdot 10^6$ частиц не изменяло характера ЛХЛ-ответа, но значительно повышало интенсивность ЛХЛ. КСР, введенный в дозе $240 \cdot 10^6$, значительно увеличивал интенсивность ЛХЛ и изменял характер кривой ЛХЛ-ответа. Пик ЛХЛ появлялся на 4-5 минуте и после некоторого снижения на 18-20 минуте интенсивность ЛХЛ вновь повышалась. В ответ на введение зимозана на 4-5 минуте развивался пик ЛХЛ, значительно превышающий по интенсивности ЛХЛ-ответы, индуцируемые КСР и латексом.

Таким образом, характер кривых и интенсивность ЛХЛ-ответов были специфичны для каждого индуктора у всех исследуемых животных. Из трех применяемых индукторов наработки АФК для анализа биоцидной активности наибольшее информативное значение имеет КСР, позволяющий наряду с общей интенсивностью индуцированной ЛХЛ оценить участие мембранного и внутриклеточного механизмов.

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СУПЕРТОКСИКАНТАМИ
КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕГИОНОВ.
СТРАТЕГИЯ И ТАКТИКА ИССЛЕДОВАНИЙ**

З.К. Амирова, Э.А. Круглов

*Башкирский республиканский научно-исследовательский
экологический центр
Государственного комитета Республики Башкортостан
по охране окружающей среды,
450075, Башкортостан, Уфа, проспект Октября, 147,
факс (3472) 31-35-03, E-mail: ecocnt@diaspro.com*

При изучении загрязнения полихлорированными дибензо-пара-диоксинами и дибензофуранами (ПХДД/ПХДФ) крупных промышленных регионов наиболее экономичен и информативен поэтапный подход. На каждом из этапов требуется установление фоновых уровней ПХДД/ПХДФ в объектах окружающей среды, биоте и биотканях человека, степень отклонения содержания ПХДД/ПХДФ от фоновых значений, сравнение с нормативами России и с известными из литературы фоновыми уровнями в различных регионах и странах мира.

1 этап предполагает оценку загрязнения населения региона путем определения ПХДД/ПХДФ в сборных пробах крови, грудного молока людей, а также мяса, молока и жира животных, выращенных на этих территориях, рыбы, выловленной в реках, которые подвергаются значительному техногенному воздействию. Это наиболее информативные данные, аккумулирующие практически все возможные пути поступления диоксинов, кроме того, спектр изомерного состава несет информацию о возможных источниках загрязнения.

2 этап. Скрининг – контроль объектов окружающей среды (воздух, почва, донные отложения, снег, поверхностные и питьевая воды) и поиск наиболее вероятных путей поступления ПХДД/ПХДФ в организм животных и человека.

3 этап. Выявление и изучение источников эмиссии ПХДД/ПХДФ и исследование групп риска среди населения (рабочие хлорорганических производств, жители районов, непосредственно прилегающих к промышленным предприятиям, население, потребляющее загрязненную пищу и воду, и т.д.).

Оценку загрязнения территории можно считать завершённой на определённый период времени, если расчетное суточное поступление в организм человека от всех источников, доступных для анализа, соответствует уровням в биотканях человека, как основного биомаркера диоксинового загрязнения. Следующим этапом должны стать медико-эпидемиологические исследования и мониторинг окружающей среды, биоты и биотканей жителей проблемных городов и территорий в течение нескольких лет.

Разработанный системный подход полностью реализован при оценке ситуации с загрязнением диоксинами в Республике Башкортостан и применен при проведении первого этапа обследования ряда регионов и промышленных центров России.

Определение содержания ПХДД/ПХДФ проводилось согласно методике EPA US № 1613 с использованием высокоэффективной капиллярной хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Определено содержание ПХДД/ПХДФ в объектах окружающей среды, промышленных выбросах, водных объектах и биологических тканях (грудном молоке, крови, жировой ткани) населения ряда городов Урала и Поволжья. Исследования позволили выявить зоны с повышенной токсической нагрузкой и, в ряде случаев, установить вероятный источник загрязнения ПХДД/ПХДФ.

**ВЫБОР УСЛОВИЙ ИВ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ Cr(6+)
В СТОЧНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ****В.Н. Баталова, Е.А. Мухина***Томский государственный университет, Томск,
пр. Ленина, 36*

Изучено электрохимическое поведение ионов Cr(6+) на ртутном, стеклоуглеродном, Au-графитовом электродах и нескольких типах графитовых электродов в различных фоновых электролитах.

Адсорбционное концентрирование ионов хрома с органическими реагентами, предложенное в работах [1,2], с купфероном на ртутном электроде и с 1,5-дифенилкарбазидом – на стеклоуглеродном в условиях наших опытов действительно позволяло обнаруживать субмикrogramмные количества Cr(6+). Но аналитические сигналы адсорбированных комплексов характеризуются крайней нестабильностью. Даже постоянное обновление рабочей поверхности индикаторного электрода механическим путем, не говоря уже о химической и электрохимической обработках последнего, не приводит к значительному улучшению воспроизводимости пиков. Концентрирование Cr(6+) в виде осадка Cr(OH)₃ [3] на графитовых электродах позволяет получать хорошо воспроизводимые и подчиняющиеся ожидаемым закономерностям анодные пики в дифференциальном режиме. В ряде фоновых электролитов возможно определение 0,5-1,0 мкг/л Cr(6+), что позволит использовать небольшие аликвоты сточной воды, а следовательно, снизить влияние посторонних ионов. Рассмотрено влияние УФ-облучения на состояние ионов хрома в процессе фотохимической пробоподготовки.

Работа выполнялась на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе типа "ГА-1М" фирмы "Техноаналит Лтд." (г.Томск).

Литература

1. Wang J., Lu J., Olsen K. Analyst, 1992, 117, 1913.
2. Elleouet C., Quentel F., Madec C. Anal. Chim. Acta, 1992, 257, 301.
3. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия, 1972, с. 91.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДЕ ЗОЛОШЛАКООТВАЛА БЕРЕЗОВСКОЙ ГРЭС-1

В.В. Головина, А.О. Еремина, М.Л. Щипко

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук*

660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42, ИХХТ СО РАН

Факс (3912)238658. E-mail cnv@icct.krsk.infotel.ru

В литературе мало сведений о содержании химических элементов в сточных водах ГРЭС, вместе с тем постоянно упоминается об опасной близости приемника золошлаковых отходов к реке Береша [1, 2]. По оценке [1] фильтрационные потери золошлакоотвала Березовской ГРЭС-1 могут вызвать устойчивое химическое загрязнение подземных вод и связанных с ними рек Береша и Урюпа. В связи с этим нами поставлен ряд задач, включающих в себя разработку оптимальной схемы отбора проб (использовали зону полного смешения вод), подготовки проб, атомно-абсорбционного анализа сложных высокоминерализованных вод, изучение состава воды золошлакоотвала и сопоставление уровней концентраций различных химических элементов как в самом накопителе, так и в реке Береше. В таблице приведены интервалы изменения концентраций некоторых (28) элементов по итогам наблюдений за 5 лет.

Показано, что в отличие от воды Береша вода накопителя мало подвержена сезонным колебаниям, но концентрации некоторых элементов имеют широкие пределы варьирования. Так, содержание Cu, Be, Fe, Co, Si, Pb, Li изменялось более чем в 8-10 раз (для калия в 20 раз и более). В 3-5 раз отличались концентрации для Ba, V, Ca, Mg, Sr, Zn, Cr, Ga, а для ряда элементов отмечено не более 2-2,5-кратного изменения уровней концентраций в течение года и всего периода наблюдений: это В, Sn, Ag, Ge, Mo.

Относительная концентрация элементов в воде золошлакоотвала (по отношению к воде реки Береша $C_z/C_{\text{Береш}}$) имеет повышенное значение практически для всех элементов (исключение составляет лишь кобальт, никель, магний), более чем 10-кратное превышение отмечено по таким компонентам как бор, калий, кальций, кремний, натрий, медь, хром. Это соотношение достигает более чем 20-кратного по свинцу, литию, более 50-кратного по кадмию, молибдену, и более 100-кратного по вольфраму, ванадию, стронцию.

Предпринятое ГРЭС укрепление основания и откосов золошлакоотвала уменьшает его гидропроницаемость, но не снимает полностью проблему фильтрационных потерь в подземные горизонты. Осуществляемый же сброс сточных вод ГРЭС в поверхностные водоемы, как показано в таблице, имеет удовлетворительные характеристики по большому числу химических элементов.

Интервалы изменения концентраций химических элементов в сточных водах
Березовской ГРЭС-1, мг/л

Элемент	Вода золошлакоотвала	Кратность $C_3/C_{\text{Берез}}$	Сброс ГРЭС в водохранилище
Al	0,32 – 2,01	2,78 – 3,65	0,245 – 0,433
Ba	0,140 – 0,514	10 – 22,7	н/о
Be	<0,0002 – 0,016	10 – 66,7	н/о
B	0,43 – 0,65	10 – 10,3	<0,08
V	0,021 – 0,10	530 – 1013	0,01 – 0,017
W	1,30 – 3,82	100 – 1300	0,17 – 0,275
Ga	0,078 – 0,362	37 – 134	н/о
Ge	0,056 – 0,120	–	н/о
Fe	0,085 – 1,92	1,13 – 2,65	0,239 – 0,690
In	0,036 – 0,160	–	н/о
Cd	0,0025 – 0,0049	6,28 – 50,4	0,0007 – 0,0008
K	1,15 – 21,3	3,89 – 17,75	0,78 – 0,88
Ca	233 – 857	16,71 – 17,96	36,8 – 71,3
Co	0,0014 – 0,042	0,95 – 1,00	0,0014 – 0,0018
Si	0,14 – 1,09	14,1 – 27,3	0,048 – 0,770
Li	0,045 – 0,638	6,64 – 22,5	0,011 – 0,024
Mg	0,135 – 0,680	–	15,60 – 24,25
Mn	0,009 – 0,050	1,00 – 1,23	0,051 – 0,103
Cu	0,0068 – 0,1550	3,24 – 22,79	0,0191 – 0,0556
Mo	0,040 – 0,085	12,23 – 57,14	0,001 – 0,004
Na	31,3 – 91,35	9,06 – 23,07	9,72 – 18,50
Ni	0,015 – 0,089	2,23 – 3,57	0,0056 – 0,0092
Sn	0,032 – 0,085	–	н/о
Pb	0,0097 – 0,24	2,20 – 27,27	0,010 – 0,024
Ag	0,025 – 0,063	7,29 – 95,5	0,0003 – 0,0004
Sr	12,53 – 81,80	121 – 156	1,05 – 2,12
Cr	0,012 – 0,037	1,68 – 15,1	н/о – 0,028
Zn	0,0065 – 0,0315	–	0,0064 – 0,033

Литература

1. Озерский А.Ю., Петрова А.Ю. // Энергия: экономика, техника, экология. -1990. -№ 2. -С.52-55.
2. Человек и окружающая среда на этапе первоочередного развития КАТЭКа / Волкова В.Г., Семенов Ю.М., Турушина Л.А и др.- Новосибирск: Наука: Сиб. отд-е, 1988. -224 с.

**ОЦЕНКА РЕКИ БЕРЕША В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ
ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОТОКА
В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЭК**

В.В. Головина, А.О. Еремина, М.Л. Щипко, С.Ю. Головин

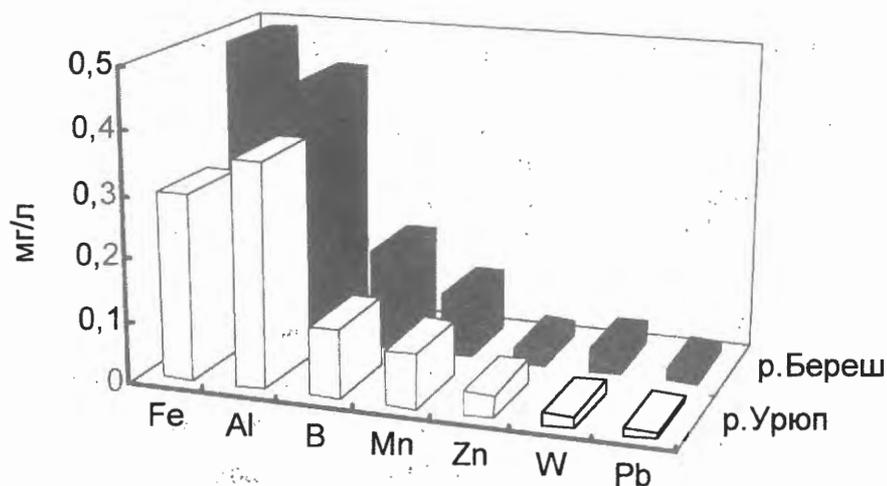
*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук
660049, Красноярск, ул. К.Маркса, 42, ИХХТ СО РАН
Факс (3912)238658. E-mail cnv@icct.krsk.ru*

Река Береша находится в зоне усиленного воздействия объектов топливно-энергетического комплекса (ТЭК), включающей в себя открытую добычу угля (угольный разрез), доставку его до ГРЭС (угольный транспортер от разреза до ГРЭС), саму электростанцию и объекты, связанные с ней (приемник вод химводоочистки, шламонакопители, водохранилище), транспортные и строительные предприятия (и объекты) и др. Ряд объектов находятся в непосредственной близости к реке (а водохранилище на самой реке в среднем ее течении), что негативно сказывается на качестве воды. За период исследований с 1989 по 1997 г. изменения зафиксированы не только в нижнем, среднем, но и в верхнем течении. Если до 1991 г. характеристики природного фона рек Береша и Урюпа по ряду показателей были довольно близки, то в дальнейшем воды Береша по всем показателям, применяемым для оценки питьевого и хозяйственного водопотребления, все более и более превышают фон района (за фон Шарыповского района принят участок реки Урюпа на границе Кемеровской области и Красноярского края, в силу природных особенностей не подверженного влиянию ТЭК и селитебных территорий).

Сопоставление уровней концентраций загрязняющих веществ на различных участках рек (наименее и наиболее подверженных загрязнению) показало опережающие темпы накопления их в воде реки Береша по сравнению с более крупными водотоками района, такими как Урюп (рисунок), Чулым и др. Даже верховья реки Береша на настоящий момент времени квалифицируются как нестабильные и техногенно измененные. Самоочищающая же способность Береша в нижнем течении реки практически сведена к нулю по ряду показателей. Чтобы избежать высоких степеней накопления элементов и веществ в реке Урюпа, уже испытывающую техногенную нагрузку в среднем ее течении [1], в период с 1989 по 1997 г. проведен ряд комплексных исследований по изменению состояния реки Береша и более крупных водотоков. Отмечена синхронность вариации сезонных и пространственных изменений концентраций химических макро- и микроэлементов, а также ряда веществ (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , фенолы, нефтепродукты и др.) в воде рек Береша и Урюпа. Сопоставлены наиболее

СД-164

чистые и наиболее загрязненные участки двух рек в системе распределения "вода- донные отложения".



Концентрации некоторых элементов на наиболее загрязненных участках рек

Показано, что р. Береша может служить моделью изменения гидрохимического состояния р. Урюпа при оценке накопления ряда элементов и веществ как в воде, так и в донных отложениях. Получены корреляционные зависимости сезонных изменений, скоростей снижения концентраций химических элементов в воде двух рек при выходе из зон высокого техногенного влияния, приведены расчеты ожидаемого увеличения концентрации химических веществ различных классов опасности в воде рек Береша и Урюпа на ближайшие 8-10 лет.

Вместе с тем, водотоки имеют ряд особенностей как по форме нахождения элементов, миграционным закономерностям переноса элементов и веществ, обусловленных зарегулированностью стока Береша, внесением высокоминерализованных вод Базыра и Кадата (притоков Береша), усилением (появлением) сорбционных барьеров (торф, плавуны в водохранилище), увеличением притока загрязняющих веществ в период таяния снегов [2] и др. Поэтому для получения более полной и детальной информации лучше использовать натурные эксперименты непосредственно на самом водотоке.

Литература

1. Головина В.В., Еремина А.О., Головин Ю.Г. и др. // Водные ресурсы.-1996.- Т.23.- № 5.-С.548-555.
2. Головина В.В., Еремина А.О., Головин Ю.Г., Щипко М.Л. // Водные ресурсы.-1998.- Т.25.-№ 1.-С.62-71.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КВАРЦЕ ПРИ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ****Т.Н. Мороз, Т.Н. Григорьева, Л.И. Разворотнева***Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Акад. Коптюга, 3, E-mail: moroz @uiggm.nsc.ru*

Методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и порошковой дифрактометрии изучено механохимическое воздействие при внесении небольших концентраций твердофазных аммонийных солей на образцы природного кварца, одного из устойчивых к механическому и химическому воздействию минералов [1].

В ИК- спектрах кварца, механически активированного в присутствии небольшой добавки в течение разного времени, наблюдались дополнительные полосы поглощения в области $1400 - 1700 \text{ см}^{-1}$, $2000-3600 \text{ см}^{-1}$. Для образца кварца, механически активированного в присутствии небольшой добавки $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в течение 5 минут, наблюдалось изменение формы полос поглощения вблизи 1100 см^{-1} и появление плеча с высокочастотной стороны. В ИК- спектре используемой в экспериментах неорганической добавки полосы поглощения валентных и деформационных колебаний NH_4^+ иона не перекрывались с полосами кварца. Наиболее интенсивная полоса поглощения в ИК- спектре добавки, характеризующая колебания фосфат иона, наблюдается в области 1070 см^{-1} и перекрывается с полосами, наблюдаемыми в спектре механически активированного без добавки кварца. Наблюдаемые в ИК-спектрах изменения дают возможность предположить, что добавка при 5 минутной механической активации приводит к появлению на поверхности кварца новых поверхностно активных соединений, которые при дальнейшей обработке изменяются. Это обусловлено удалением из структуры добавки иона аммония и возможным захватом этого иона поверхностью кварца с образованием новых комплексов. После 10 минутной обработки интенсивность полос поглощения колебаний NH_4^+ иона на ИК-спектре значительно снизилась, плечо 1200 см^{-1} исчезло, произошло изменение соотношения полос поглощения валентных и деформационных колебаний кварца. Возможно, что сочленение общими вершинами двух тетраэдров PO_4 при удалении из структуры добавки NH_4^+ иона, то есть образованием пирофосфат иона, идентифицирующееся в ИК спектре по двум валентным частотам – симметричной POP

СД-165

(более низкочастотной) и антисимметричной PO_4 (более высокочастотной), приводит к появлению плеча с высокочастотной стороны вблизи 1200 см^{-1} .

Для оценки влияния аммонийных добавок и воды на степень разрушения приповерхностного слоя кристаллитов кварца рассчитан индекс кристалличности по данным метода порошковой дифрактометрии. Необходимо отметить, что уже при малых временах активации добавка аммонийной соли приводит к существенному уменьшению индекса кристалличности. Кроме того, на рентгенограммах фиксируются дополнительные четко выраженные рефлексы, характеризующие появление новой фазы SiP_2O_7 при механической обработке с добавкой фосфата аммония. При 10 минутном истирании (обработке всухую и в H_2O) появляются новые фазы на поверхности зерен, возможно $\epsilon-Al_2O_3$, $Al_6Si_2O_{13}$, SiC . Возможно, это просто отдельная фаза "X" в виде Al_2H_3 , с H_2O фаза выражена более четко, рефлексы более узкие и хорошо выражены. С $(NH_4)_2HPO_4$ фаза "X" также присутствует, степень ее кристалличности близка к образцу, полученному при истирании с водой, но кроме этой фазы возникает новая фаза типа $Si_2P_2O_7$, где фосфор оказывается связанным с кремнием, на разорванные связи садится фосфор. Необходимо отметить, что изменение кристалличности основной фазы по всем направлениям одинакова при истирании с водой и без добавок, а при истирании с $(NH_4)_2HPO_4$ различна. Поведение кремниевых тетраэдров во всех трех случаях имеет разный механизм изменения структуры приповерхностного слоя. В ИК-спектрах наблюдаемые изменения валентных колебаний $P-O$ при переходе PO_4 к P_2O_7 выражаются в появлении вместо одной частоты полносимметричного колебания двух.

Таким образом, контроль кристаллохимических изменений в кварце может успешно проводиться методами ИК спектроскопии и порошковой дифрактометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 98-05-65204.

Литература

1. Архипенко Д.К., Бокий Г.Б., Григорьева Т.Н., Королева С.М., Шебанин А.П. Искаженные структуры кварца, получаемые после механической активации // ДАН СССР. 1990. Т. 310. №4. С. 874-878.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ
ОЗЕРА «БАЛЫКТАХ» РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)**

**А.Н. Капитонов, А.В. Колмогоров*, Е.С. Оконешникова,
А.А. Алексеева**, А.С. Шарина****

Аналитический центр ЯНЦ СО РАН, Якутск

**Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, Якутск*

***Якутский государственный университет, Якутск*

Исследование элементного состава поверхностных вод, их сезонной динамики, распределения элементов во льду представляют определенный научный интерес с различных точек зрения, в том числе с точки зрения экологической.

Исходя из этих соображений в данной работе приведены результаты исследования элементного состава воды и льда озера «Балыктах», расположенного в Центральной Якутии. Исследования воды и талого льда проводились на спектрометре «Спектрофлейм ИСП-П» фирмы «Спектро» (Германия). Пробы отбирались в 1998-2000 годах по разным датам, в основном в осенне-зимний период. Определялось содержание как основных ионов воды К, Na, Ca, Mg, так и примесей Fe, Zn, Mn, Sr, Ba.

Результаты исследования состава воды показывают существенное различие в сезонной динамике содержания различных элементов. Особенно это было заметным после сильного весеннего половодья 1998 года, когда на фоне сравнительно стабильного уровня концентрации основных ионов воды (К, Na, Ca, Mg), а также Ba и Sr происходило резкое колебание содержания Zn и Mn. Видимо, это указывает на различный источник поступления указанных элементов в водную среду - основные элементы поступают, в основном, из пород, слагающих дно озера, а у Zn и Mn появляется еще дополнительный источник поступления.

Исследование распределения концентрации элементов по толщине льда также обнаруживает различие у разных элементов. У элементов К, Na, Ca, Mg, Ba, Sr проявляется очень характерное распределение, когда в верхних слоях льда (0-10 см) наблюдается максимальная величина концентрации, которая закономерно уменьшается к слою, лежащему на глубине ~20 см и затем почти не меняется. Это качественно хорошо объясняется захватом ионов в верхних слоях переохлажденной воды

СД-166

образующимися кристалликами льда. При дальнейшем нарастании слоев льда уменьшение концентрации элементов объясняется, в основном, вытеснением элементов из льда. Отмеченное, в частности, следует из того, что при замораживании воды в сосуде, опущенном в прорубь, по мере нарастания льда увеличивается концентрация элементов в остающейся под льдом воде. У отмеченных выше элементов концентрация их в верхних слоях льда по крайней мере в 1,5-2 раза меньше, чем в озерной воде. В случае Fe и Mn наблюдается более высокая концентрация их в верхних слоях льда по сравнению с содержанием в озерной воде. Такая селективность захвата этих элементов, согласно литературным данным, может быть объяснена попаданием их в полости кристалла льда благодаря относительно небольшим размерам ионов. В работе не обнаружено сколько нибудь существенного различия в характере распределения элементов в зависимости от толщины льда.

Появление небольших вторичных максимумов на кривых распределения элементов во внутренних слоях льда, видимо, связано с изменением условий захвата элементов по мере роста толщины льда и увеличения концентрации элементов в прилегающих слоях воды.

Кроме всего отмеченного, полученные результаты показывают достаточную эффективность опреснения воды замораживанием, которое население в естественных условиях использует в зимнее время.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПЕРАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА

И.А. Кировская, Т.В. Ложникова, О.П. Азарова

*Омский государственный технический университет;
Омск, пр-т Мира, 11; (8381)65-26-98, E-mail: root@omgtu.omскеlecom.ru*

Необходимость в экспрессном определении содержания оксида углерода, как распространенного токсичного компонента технологических и окружающей сред (газовых выбросов автотранспорта, ТЭЦ, ГРЭС, предприятиями химического, нефтехимического и других профилей) назрела давно. Целесообразно было обратиться к электрическим химическим сенсорам-датчикам, которые приобретают в последние годы все большее значение с точки зрения эффективности химической диагностики. Поскольку они относятся к адсорбционно-полупроводниковому типу, возможности их создания в значительной мере определяются возможностями использования специальных полупроводниковых материалов и полнотой информации о поверхностных физико-химических свойствах таковых.

До недавнего времени наиболее чувствительными к окислительным и восстановительным средам считались датчики на основе тонких поликристаллических пленок оксидов металлов, например ZnO, NiO, TiO₂, SnO₂. Однако необходимость повышения рабочей температуры до 200-400 °С и недостаточная ясность принципов работы при подборе параметров датчиков чисто эмпирической вариацией состава материала сдерживают их широкое распространение.

Особого внимания заслуживают пленки соединений типа A³B⁵, A²B⁶, отдельные представители которых в таком аспекте себя уже зарекомендовали.

Объектами данных исследований явились пленки ZnSe, CdSe, CdS, полученные в динамическом вакууме ($1.33 \cdot 10^{-4}$ – $1.33 \cdot 10^{-3}$ Па) термическим испарением на электродные площадки кварцевых резонаторов при температуре конденсации 298 К. Средняя толщина пленок, рассчитанная из условий напыления, составляла 1-3 мкм. В качестве основных методов исследований использованы микроскопический, рентгенографический, масс и ИК-спектроскопические, РФЭС, ЭПР, резонансного микровзвешивания, измерения поверхностной проводимости.

Пленки имеют кубическую структуру К4 (типа сфалерита) и преимущественную ориентацию вдоль нормали к плоскости [111].

СД-167

В результате исследований химического состава исходной и подвергнутой различным обработкам поверхности полученных пленок определены условия практически полной ее очистки от адсорбированных примесей и оксидных фаз.

На основе анализа величин, опытных зависимостей адсорбции (изобар, равновесных и кинетических изотерм), термодинамических и кинетических характеристик адсорбционных систем «СО – пленка A^2B^6 », изменения поверхностной проводимости в условиях адсорбции сделаны выводы о природе таковой, ее закономерном изменении в рядах:

$$\alpha_{ZnSe} > \alpha_{CdSe} > \alpha_{CdS};$$

$$\alpha_{\text{пленка}} > \alpha_{\text{порошок}}$$

о высокой чувствительности поверхности к оксиду углерода.

Это позволило рекомендовать полученные пленки для изготовления сенсоров-датчиков на микропримеси СО.

Представителем таких сенсоров-датчиков, прошедшим лабораторные испытания, является датчик на основе сульфида кадмия. Принцип его работы основан на изменении электропроводности (σ_s) полупроводниковой пленки (CdS) при адсорбции оксида углерода: происходит заряджение поверхности, соответственно изменение концентрации свободных носителей и σ_s .

По величине изменения электропроводности с помощью градуировочных кривых можно определить содержание СО в исследуемой среде.

Как показал анализ кривых температурной зависимости адсорбции [$\alpha_p = f(T)$] и изотерм поверхностной проводимости [$\sigma_s = f(p)$], созданный датчик позволяет определять содержание микропримесей оксида углерода в газовых смесях уже при комнатной температуре при повышенной (~ в 2,5 раза) чувствительности, необходимой избирательности и технологичности изготовления.

В настоящее время испытываются другие аналогичные сенсоры-датчики – возможные составляющие оригинального метода полупроводникового анализа.

АНАЛИЗ ТЕРРАГЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ СПЕКТРА МУТНОСТИ

В.И. Кленин, Н.А. Иванова

*Саратовский государственный университет им. Чернышевского,
Химический факультет, 410026, Саратов, Астраханская, 83,
E-mail: KleninVJ@info.sgu.ru.*

Мутность воды обусловлена присутствием террагенных частиц коллоидной степени дисперсности. По ГОСТу 3351-74 концентрация этих частиц определяется по градуировочному графику $D - C$, где D оптическая плотность пробы воды при $\lambda=530$ нм, C -концентрация в мг/дм³. Градуировочный график $D - C$ строится по изменению оптической плотности от концентрации для суспензии формазина, которая получается в результате реакции гексаметилентетрамина и гидразинсульфата. Такой способ априори не может считаться корректным, так как для коллоидных систем мутность является сложной функцией концентрации, относительного размера и относительного показателя преломления частиц. В настоящий момент разработаны абсолютные методы определения размеров, концентрации и относительного показателя преломления m коллоидных частиц по измерению мутности, основанные на современных теориях светорассеяния и, естественно, не требующих каких-либо предварительных калибровок, тем более совершенно не корректных. В данной работе методом спектра мутности проведено систематическое исследование суспензии формазина, а также проб питьевой воды систем водоснабжения г. Саратова и Саратовской области. Установлена хорошая воспроизводимость формирования частиц формазина, определен относительный показатель преломления и средний радиус частиц 800 ± 50 нм, которые не изменяются в диапазоне концентраций 0,58-232 мг/дм³. Таким образом, даже абстрагируясь от различия в m частиц формазина и террагенных частиц, стандартные калибровки $D - C$ по формазину имеют смысл только для частиц с размером примерно 800 нм. На самом деле размер частиц для разных проб воды находится в пределах 70-700 нм. Концентрация террагенных частиц находится в диапазоне 0,5-28,5 мг/дм³. Как и следовало ожидать, расхождение данных по концентрации частиц, определенных по методу спектра мутности и по ГОСТу, отличается тем в большей степени, чем больше размер частиц пробы отличается от 800 нм. Таким образом, метод спектра мутности по теоретической обоснованности и простоте эксперимента значительно превосходит эмпирический способ, принятый ГОСТом.

**ДЕВИАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ИЗОТОПНЫХ СООТНОШЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ –
МЕТОД УСТАНОВЛЕНИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ****Э.А. Круглов, Р.Р. Халилов**

*Башкирский республиканский научно-исследовательский экологический центр
Государственного комитета Республики Башкортостан
по охране окружающей среды,
450075, Башкортостан, Уфа, проспект Октября, 147,
факс (3427) 31-35-03, E-mail: ecocnt@diaspro.com*

Основные элементы, из которых состоят органические вещества углерод, водород, кислород, азот, сера и др., являются механической смесью изотопных молекул. Так в углероде содержится ~1,0 % ^{13}C , в кислороде содержится ~0,2 % ^{18}O , ~0,037 % ^{17}O , в азоте содержится 0,365 % ^{15}N . При различных физико-химических и биохимических превращениях скорости реакций или фазовых превращений для различных изотопов одного и того же элемента различные, хотя абсолютные значения этих величин и близки. Это приводит к тому, что в процессе различных превращений соотношения изотопов одного и того же элемента изменяются относительно среднего их значения.

Это явление особенно ярко проявляется при различных биохимических процессах и имеет наиболее важное, с нашей точки зрения, прикладное значение. Основная масса органического вещества на Земле образовалась и образуется в результате фотосинтеза. В настоящее время установлено, что существует, по крайней мере, три механизма связывания углекислого газа атмосферы растениями. Это так называемый цикл Кальвина (1), цикл Хетча-Сика (2) и смешанный механизм, включающий циклы (1) и (2) (СAМ). В результате протекания фотокаталитических процессов изотопный состав углерода в растениях немного отличается от изотопного состава при фотосинтезе исходного состава исходного оксида углерода (^{13}C становится несколько меньше). Аналогичная картина происходит и с изотопами азота, кислорода и водорода.

При механизме фотосинтеза (1) отличие изотопного состава составляет 20 – 25 %, механизма (2) - 10-12 %, при механизме САМ – к промежуточным значениям. У органических веществ, получаемых из нефти, газа и т.д., оно составляет 30 %.

Это позволяет, измерив изотопные соотношения различных органических веществ, пищевых продуктов, промышленных органических веществ, выбросов, живых или мертвых животных, определить их происхождение.

Сегодня измерение изотопных соотношений природных элементов производят с помощью специальных масс-спектрометров, осуществляющих одновременное измерение содержания изотопов водорода, углерода, азота, кислорода и т.д.

Авторами предпринята попытка - измерить изотопные соотношения углерода и кислорода с помощью масс-спектрометра высокого разрешения.

В работе приводятся многочисленные примеры применения метода измерения изменения изотопных соотношений элементов для решения разнообразных задач, в том числе и для определения происхождения токсических примесей в объектах окружающей среды, места производства различных пищевых продуктов, определения происхождения вино-водочных изделий, места постоянного проживания человека и других объектов, место производства или происхождения которых представляет интерес.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ОЗЕР АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Г.А. Леонова, Н.В. Андросова, В.Д. Страховенко, Г.Н. Аношин

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск,
пр. ак. Коптюга, 3, e-mail: leonova@uiggm.nsc.ru*

Задачей настоящих исследований явилось изучение элементного состава компонентов биоты и донных отложений семи озер Алтайского края и установление фундаментальных характеристик биогеохимического фона элементов в сопряженных компонентах исследуемых водных экосистем. Элементный анализ в биообъектах (планктон, водные растения) и донных отложениях осуществлялся атомно-абсорбционным методом, характеристики которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры атомно-абсорбционного определения содержаний элементов в биообъектах* и донных отложениях** озер Алтая

Элементы	Длина волны (λ), шель, nm	Интервалы содержаний, мг/кг	Норма погрешности анализа, мг/кг	Предел обнаружения, мг/кг	Тип атомизатора	Прибор, фирма
Hg	<u>253,6</u> 0,7	* 0,005 - 1,5 **0,02 - 0,09	<u>0,002 - 0,1</u> 0,01 - 0,02	<u>0,002</u> 0,01	"холодный пар"	3030 B MHS-20 P erkin-Elmer
Cd	<u>228,8</u> 0,7	* 0,013 - 0,43 **0,11 - 0,19	<u>0,003 - 0,09</u> 0,02 - 0,04	<u>0,001</u> 0,02	ЭТА Пл.В-Ац.	<u>А</u> В
Pb	<u>283,3</u> 0,7	* 1,3 - 9,6 **14 - 28	<u>0,5 - 3,8</u> 3 - 5	<u>0,1</u> 10	ЭТА Пл.В-Ац.	<u>А</u> В
Cu	<u>324,7</u> 0,7	* 1,8 - 84 **10 - 35	<u>0,4 - 8,4</u> 2 - 7	<u>1,0</u> 2,5	Пл.В-Ац.	В
Co	<u>240,7</u> 0,2	* 0,3 - 3,5 **10 - 13,7	<u>0,1 - 1,4</u> 2 - 2,7	<u>0,05</u> 5,0	ЭТА Пл.В-Ац.	<u>А</u> В
Zn	<u>213,9</u> 0,7	* 4,8 - 137 **27 - 100	<u>1,9 - 7</u> 5 - 9,8	<u>0,1</u> 0,5	Пл. В-Ац.	В
Cr	<u>357,9</u> 0,7	* 0,2 - 7,6 **21 - 103	<u>0,1 - 3</u> 4 - 10	<u>0,1</u> 1,0	Пл.закись азота-ацетилен	В
Ni	<u>232,0</u> 0,2	* 0,6 - 7,9 **11 - 51,6	<u>0,2 - 3</u> 2 - 10	<u>0,1</u> 7,5	ЭТА Пл.В-Ац.	<u>А</u> В
Fe	<u>248,3</u> 0,2	*150 - 12300 ** -	<u>7,5 - 120</u> -	<u>1,0</u> 5,0	Пл.В-Ац.	В
Mn	<u>279,5</u> 0,2	*22 - 2960 **436 - 691	<u>8 - 148</u> 20 - 30	<u>2,0</u> 5,0	Пл.В-Ац.	В

Примечание: ЭТА - электротермический атомизатор; Пл.В-Ац. - пламя воздух-ацетилен; А-3030 Z HGA-600 P erkin-Elmer, В - SP-9 Pye Unicam.

Методы разложения биопроб и донных отложений описаны Р. Бок, 1984. При определении общей ртути пробы окисляли смесью кислот HNO₃:H₂SO₄ (1:1) и 5% раствором KMnO₄ на водяной бане. Навеска образца составляла: 0,5 г для Hg и 1,0-2,5 г для многоэлементного анализа. Для подтверждения правильности (ОСТ 41-08-262-86) методик анализа использовали ГСО состава (СБМТ-2, СБМП-2 и БИЛ-2).

Информация об уровнях содержаний элементов в абиотических компонентах (вода, донные осадки) озер Алтая в литературе немногочисленна, а по элементному составу водных организмов вообще не обнаружена. В связи с этим, становится особенно актуальным получение базовых (т.е. природных, составляющих биогеохимический фон) уровней содержаний элементов в биообъектах, относительно которых можно будет наблюдать рост концентраций элементов при антропогенном загрязнении водной среды. В связи с проблемой нарастания глобального загрязнения среды обитания человека для Алтайского края подобные работы становятся первоочередными. В ходе проведенных в 1998-99 гг. исследований получены первые рекогносцировочные данные об элементном составе биообъектов семи озер Алтайского края (табл. 2). Уровни содержаний элементов в биообъектах озер Кривое, Чаячье, Кольванское, Горькое-5 приняты за фоновые. В озерах Большое Яровое и Ракиты выявлены локально загрязненные участки акватории, приуроченные к местам сброса сточных вод.

Таблица2

Средние содержания элементов (мг/кг сухой массы) в планктоне*, погруженных макрофитах** и донных отложениях*** некоторых озер Алтая

Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Co	As	Fe	Mn
озеро Кривое (лесостепная зона Алтая)										
*0.022	0.3	2.7	50	137	1	0.6	0.8	<1	289	22
**0.005	0.09	1.6	2.1	4.8	1.7	1.1	0.8	2.6	283	34
***0.09	0.19	18.6	29	65.4	71.3	35.5	11.8	10.6	-	468
озеро Чаячье (лесостепная зона Алтая)										
*0.037	0.013	3.2	12	70	2	4	1.8	2.8	3710	94
**0.01	0.09	3.9	5.3	20	7.6	4.5	1.9	2.4	3060	872
***0.06	0.18	28.3	35.4	100	103	40	13.7	6.1	-	587
озеро Большое Яровое (сухостепная зона Алтая)										
*1.5	0.04	9.6	9.5	134	3.7	28	5	4.7	5230	2960
**0.22	0.023	2.2	4.4	16	7.3	7.9	1.6	18.6	2380	312
***0.05	0.11	14.5	23.5	54	81	51.6	15	-	-	691
озеро Ракиты (лесостепная зона Алтая)										
*0.047	0.05	8.1	14	93	6.6	10	3.3	<1	6440	322
**0.005	0.17	3.2	3.1	38	4.5	4.5	2.4	2.3	1330	1460
***0.06	0.17	25.4	27.4	49	44	26.4	10	-	-	597
озеро Горькое-5 (сухостепная зона Алтая)										
*0.098	0.32	2.1	5.1	54	1.3	2.6	0.8	-	1400	22
**0.029	0.07	1.3	1.8	8	0.2	1.2	0.3	-	150	22
***0.02	0.06	16	10	27	21	11	3.1	-	-	504
озеро Кольванское (предгорная зона Алтая)										
*0.035	0.43	5.3	84	109	4.6	5.2	1.7	-	4800	226
**0.15	0.095	7.3	6.6	43	5	4.6	3.5	-	12300	942
***0.06	0.13	25	30	98	81	34	13	-	-	436
Кларк в живом веществе										
0.03	0.4	8.4	11	150	3.5	3	0.7	-	-	75

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАЗЦОВ С АТТЕСТОВАННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ ПРОДУКЦИИ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

М.И. Лунёв, Л.Г. Кретьева

ЦИНАО, 127550 Москва, ул. Прянишникова, 31-А.

Факс: (095)976-1981; E-mail: ecolan@garnet.ru

Контроль состояния окружающей природной среды и сертификационные испытания сырья, кормов и пищевой продукции предполагают определение в контролируемых объектах токсикантов различного химического состава. Значительное место среди них занимают органические соединения как антропогенного, так и биогенного происхождения, которые выступают в определенных ситуациях в качестве экологических и (или) санитарно-гигиенических токсикантов. К ним относятся пестициды, микотоксины, нефтепродукты, фенолы, полициклические ароматические углеводороды и другие вещества.

При проведении аналитических работ обязательным этапом является контроль их качества (внешний и внутрилабораторный), при котором наряду со стандартными образцами состава контролируемых компонентов используются образцы-матрицы с аттестованным содержанием этих компонентов. На примере пестицидов и микотоксинов показаны методологические и методические сложности, которые возникают при подготовке и практическом использовании образцов почв и пищевой продукции (муки, сухого молока и др.) с внесением указанных токсикантов. Эти сложности определяются многими факторами, среди которых определяющую роль играют нестабильность органического токсиканта и его связывание компонентами матрицы. Динамика разложения и других превращений вещества зависит от его химической природы, свойств матрицы, условий сохранения образца. Сорбция токсикантов изменяется во времени, при этом, как правило, увеличиваются доля прочносвязанной формы и степень образования так называемых «прочносвязанных» остатков.

Еще одним фактором, затрудняющим приготовление образцов-матриц простым внесением в них вещества, является невозможность равномерного распределения вещества в массе образца. Общий объем такой матрицы затем невозможно разделить на отдельные навески-образцы.

Обсуждается два варианта приготовления образцов с аттестованным содержанием органических токсикантов. Первый предусматривает использование естественно загрязненного анализируемым веществом материала (почва-пестицид, зерно-микотоксин и т.д.). По второму варианту образец предлагается в виде набора, в который входит навеска матрицы (почва, мука и др.) и фиксированное количество анализируемого токсиканта в виде раствора или на инертном носителе (например, на кварцевом песке). Для второго варианта дается подробная инструкция по приведению образца в рабочее состояние, которая регламентирует процедуру смешивания компонентов, временной режим хранения образца и проведения экстракции.

В качестве примера приведены результаты использования образцов почв, содержащих хлорорганические пестициды (изомеры гексахлорциклогексана и ДДТ), и зернопродуктов, содержащих афлатоксины, для контроля качества аналитических работ, проводимых в производственных лабораториях агрохимической службы Минсельхозпрода России.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Т.Н. Мороз, Т.Н. Григорьева, Ф.П. Леснов, А.Г. Полозов*, В.П. Лютоев**

ОИГТиМ СО РАН, Новосибирск

**Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

***Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Кристаллохимические особенности полевых шпатов (ПШ), XZ_4O_8 , где $X=Ca, K, Na$, $Z=Si, Al$, как в масштабе геологических тел, так и в масштабе магматических и метаморфических комплексов и формаций связаны с ходом и динамикой определенных глубинных процессов. Разработана методика определения структурного состояния полевых шпатов на основе метода лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), который позволил исследовать микроскопические количества вещества без их разрушения. Были проанализированы серии образцов разного генезиса: адуляра и микроклин из пегматитов Хибинского массива на Кольском полуострове [1]; полевой шпат сверхглубокой скважины (Кольский п-в); санидины кайнозойских базальтоидов вулкана Шаварьи - Царам из Монголии [2]; серия образцов плагиоклазов полигенных базит-гипербазитовых плутонов из разных месторождений [3].

Подобран режим съемки КР-спектров (спектрометр Ramanog U1000, излучение 514.5 нм Ar^+ лазера, в режиме счета фотонов, ориентировка образца произвольная), диапазон длин волн, наиболее информативных для решения вопросов структурного состояния.

Отработана методика определения структурных характеристик ПШ близкого валового состава $Or_{95}Ab_4$ ряда санидин - ортоклаз - микроклин методом КР спектроскопии, основанная на измерении формы и положения полос Т-О-Т-колебаний (Т- Si, Al) в зависимости от степени упорядочения Si/Al и состава. Проведенное сравнение полученных данных по распределению Si/Al по позициям с результатами рентгенографических и ИК-спектроскопических расчетов показало их хорошее согласование (например, заселенность позиции t_{10} алюминием для адуляра $t_{10}=t_{1m} = 0.35$ (рентген); $t_{10}=0.39$ (ИК); $t_{10}=0.37$ (КР)).

Одновременное привлечение ИК и КР спектроскопии позволяет получить полный колебательный спектр ПШ и определить симметрию кристаллической структуры минерала. Сравнение экспериментальных данных с теоретическим расчетом симметрии и числа полос в колебательных спектрах уточняет пр. гр. конкретных минералов. Тем

СД-172

самым можно устранить в некоторых случаях неоднозначность, вызванную едиными законами дифракционного погасания рефлексов при рентгеновском определении пр. групп триклинной и моноклинной сингоний [4]. Для высоконатрового санидина из Монголии $K_{0.42}Na_{0.58}Ca_{0.03}AlSi_3O_8$ рентгеноструктурным анализом были установлены три варианта координат атомов, для каждого из которых значения R-факторов были очень близкими [2]. Им отвечали три пространственные группы с едиными законами дифракционного погасания: $C2/m = C_{2h}^3$, $Cm = C_s^3$ - моноклинной и $P\bar{1} = C_1^1$ триклинной сингонии. Фактор-групповой анализ колебаний для этих групп показал, что число колебаний, их симметрия и активность в ИК и КР-спектрах отличаются. Для первой пр.гр. $C2/m$ в КР активны 20 колебаний симметрии типа A_g и 19 типа B_g , в ИК-спектрах - 17 A_u и 19 B_u колебаний. Для второй пр.гр. Cm - 38 A' и 37 A'' колебаний активны и в ИК и в КР спектрах одновременно, тогда как для пр.гр. $P\bar{1}$ - 39 A_g колебаний, активны только в КР-спектрах, а 38 A_u колебаний - только в ИК-спектрах. Экспериментально полученные инфракрасные спектры поглощения и поляризационные спектры комбинационного рассеяния света при различной ориентации образца относительно возбуждающего лазерного и рассеянного излучения указывают на несовпадение частот КР и ИК колебаний. Активные в КР-спектрах колебания характеризуют симметрию типа A_g и B_g . Эти данные однозначно подтверждают пр.гр. $C2/m$.

Таким образом, проведенное исследование показало, что использование метода лазерной рамановской спектроскопии позволяет значительно расширить получаемую информацию о структурных особенностях полевых шпатах, которая в дальнейшем может быть использована для уточнения условий образования этих минералов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 98-05-65204, 99-05-64957

ЛИТЕРАТУРА.

1. Боруцкий Б.Е., Органова Н.И. и др. // Изв. АН СССР, сер. геол. 1984, № 12, С.96-103.
2. И.М. Марсий, Н.И. Органова, и др. // Записки ВМО. 1992, Ч.СХХП, № 2, С. 85-89.
3. Леснов Ф. П. Плагноклазы полигенных базит-гипербазитовых плутонов. Н.: Наука, 1991, 112с.
4. Архипенко Д.К., Мороз Т.Н. // Кристаллография, 1996.- Т.41, N 6.- С.975-978.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Cd ВО ЛЬДУ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

А.П. Недашковский

Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, 690041, Владивосток,
Балтийская 43, факс: (4232) 312573, E-mail: pacific@online.marine.su

Рассматривается распределение Cd во льду Амурского залива в конце февраля 1998 г. Кернаы льда на месте отбора распиливались на слои, помещавшиеся в двойные полиэтиленовые пакеты, и хранились до анализа в морозильной камере. Определение Cd выполнялось методом ИВА (измерительная установка СВА-1БМ) на дисковом вращающемся электроде из углеситалла в присутствии ионов Hg^{2+} на фоне разбавленной азотной кислоты в фильтрованных и нефилтрованных пробах (*Nuclepore*, $d_{пор}=0.4\mu m$). Параллельно в исследуемых образцах определялось содержание взвеси и хлорности. Разницы в содержании Cd при анализе фильтрованных и нефилтрованных проб не обнаружено. Характерное распределение концентрации Cd во льду Амурского залива

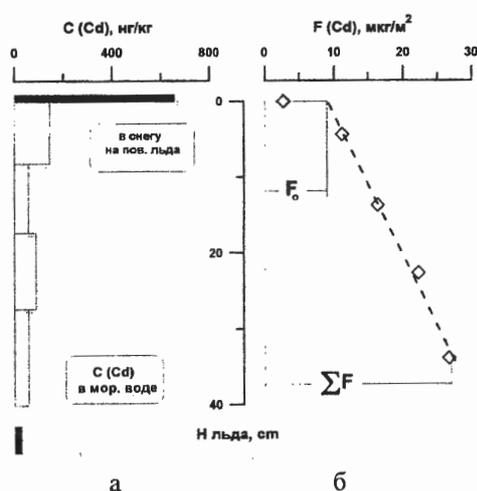


Рис.1 Распределение концентрации Cd (а) и изменение общего содержания Cd (б) с глубиной на ст. 2

представлено на рис. 1а. На рис. 1б показана вертикальная изменчивость суммарного содержания Cd (на $1m^2$), F (F_0 - оценка содержания, обусловленного потоком из атмосферы, ΣF - общее содержание). Распределение взвеси в исследуемом льду имеет аналогичный характер. Отношение $F_0^{Cd}/F_0^{взв}$ можно рассматривать как оценку концентрации подвижного Cd во взвеси атмосферного происхождения. Полученная величина $F_0^{Cd}/F_0^{взв}$ составляет 8-11 μg Cd/ μg , что удовлетворительно согласуется с содержанием Cd в аэрозолях в районе исследования ($\sim 7.5 \mu g$ Cd/ μg) [Мишуков В.Ф.]. Предполагается,

что в исследуемом морском льду доля Cd атмосферного происхождения составляет $\sim 33\%$. Концентрация Cd, генетически связанного с подледной водой, составляет 50-90 ng/kg (концентрация Cd в подледной воде в исследуемый период $\sim 40 \mu g/kg$). Высказывается предположение, что исследуемый морской лед по сравнению с главными ионами накапливает Cd из подледной воды ($K_{относит. накопл.} \sim 6-11$).

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЯДА БИМИНЕРАЛОВ
МОЧЕВЫХ И ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ И ИХ ПРИРОДНЫХ АНАЛОГОВ****Н.А. Пальчик, В.Н. Столповская, Т.Н. Григорьева, И.В. Леонова, С.С. Шкуратов****Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН***Клиническая областная больница, Новосибирск*

Носителями минералов являются не только недра Земли, но и все живое на ней, включая человека. Минералы в живом организме, называемые биоминералами, участвуют в его построении (зубы, кости) и физиологически ему необходимы. Однако, они входят и в состав различных новообразований патогенного характера, не свойственных живому организму. Список биоминералов, встречающихся в этих образованиях, существенно больше, чем в физиогенных и включает к настоящему времени более 80 единиц. Различные аспекты твердых новообразований в организме человека долгое время оставались в сфере интересов медицины с привычными для нее методами исследования. Сейчас эти вопросы широко изучаются во всем мире с привлечением минералогов и используемых в минералогии методов исследований. Сложность внутреннего строения большинства патогенных минеральных образований, многокомпонентный состав и неравномерность распределения минеральных составляющих по объему требуют комплекса физических и химических методов их исследования. Используя термический, спектральный, рентгенографический анализы, ИК-спектроскопию и электронный микроскоп мы изучили представительную коллекцию мочевых и желчных камней. По составу наиболее разнообразны мочевые камни. В желчных - компонентов существенно меньше. Чаще они представлены холестерином, билирубином и его кальциевой солью. Минералы неорганического состава присутствуют реже и обычно в меньших количествах. В наших образцах порядка 20% желчных камней содержали карбонаты кальция трех модификаций, формирование каждой из которых определяются физическими и химическими факторами среды их кристаллизации. Количество CaCO_3 достигало в нескольких образцах до 50% от массы камня. В природе известны 3 полиморфные модификации Са-карбонатов – кальцит, арагонит и фатерит, с разной степенью устойчивости. Кальцит наиболее распространен и является самой устойчивой формой при атмосферном давлении, тогда как с биогенными процессами генетически связан менее устойчивый арагонит, а фатерит – наиболее редкий и не играет заметной роли в природе. Наряду с большим количеством холестериновых камней нам встретились

только 3 пигментных (билирубиновых), состав которых был детально исследован. Они практически не содержали холестерина. Помимо билирубина (анализ ИК-спектров показал, что билирубин присутствует как в кислой форме, так и в виде нейтральной соли - билирубината кальция) 2 камня содержали значительное количество арагонита, от 10 до 20 вес.%, тогда как в одном из них он отсутствовал. Можно лишь предположить, что в случае пигментного холелитиаза создаются благоприятные условия для кристаллизации именно арагонита, тогда как в холестериновых камнях наиболее частыми их компонентами выступают кальцит и фатерит.

Более 70% мочевых камней нашей коллекции сложены преимущественно оксалатами – чаще веделлитом и реже ведделитом, либо они же с примесью апатита, либо смесью веделлит-ведделит-апатит. Фосфаты составили 23% и представлены гидроксилapatитом и струвитом, которые часто присутствуют в одном камне. Апатит распространен в мочевых камнях, в желчных же отмечается реже и в меньших количествах. Нами обнаружено несколько мочевых камней, минеральная часть которых представлена только апатитом. По данным ИК-спектроскопии апатит в мочевых камнях высококарбонатный (3.7-4% CO_3^{2-}) с большим количеством воды, в том числе структурно связанной. Увеличение содержания CO_3^{2-} в его структуре сопровождается появлением дополнительного количества структурной воды. Количество структурных CO_3^{2-} ионов определялось из ИК-спектра по соотношению интенсивностей полос 1415см^{-1} (CO_3^{2-}) и 575см^{-1} (PO_4^{2-}), с использованием калибровочной кривой, построенной для проанализированных на CO_2 природных даллитов. Для количественного анализа навески образцов прокаливались непосредственно в таблетках KBr в течение двух часов при 400°C для удаления органики, мешающей проведению анализа на CO_3^{2-} . В образцах, где апатит присутствует в смеси с витлокитом, наличие которого определяется только рентгенографическим анализом, на ИК-спектрах полосы поглощения CO_3^{2-} ионов менее интенсивны, в соответствии с долей апатита в образце. Наличие органической компоненты определялось по данным термического анализа и ее доля в апатсодержащих камнях составила 6-7%.

Спектральный анализ показал, что наличие и количество микроэлементов в мочевых и желчных камнях меняется от центра к периферии образца, причем в центре отмечается большее количество и разнообразие элементов.

Работа выполняется при поддержке РФФИ, проект № 00-05-65199.

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ
МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА
СОСТАВА ВОДЫ ОЗ. БАЙКАЛ**

Л. Ф. Парадина, А. Н. Сутурин, Л. Л. Петров*, В. Н. Эпов

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, 664033, Улан-Баторская, 3,

Факс: (3952) 466951. E-mail: paradina@lin.irk.ru

**Институт геохимии СО РАН, Иркутск, 664033, Фаворского, 1а,*

Факс: (3952) 464050. E-mail: petrov@igc.irk.ru

Контроль правильности новых и совершенствование имеющихся методик анализа пресной воды возможен лишь с применением соответствующих стандартных образцов (СО). Широко используемые синтетические стандартные образцы не могут полностью отразить специфику матричного состава вод, что вносит погрешности в результаты анализа. Существующие природные СО морской и дождевой воды аттестованы по 6-10 элементам, причем данные эти постоянно уточняются. Стандартные образцы состава природной пресной воды пока не разработаны.

Создание СО состава воды оз. Байкал возможно на основе детального изучения стабильности и однородности состава глубинной байкальской воды в различные сезоны года, а также исследования временного интервала стабильности состава бутылированной байкальской воды. Способы оценки однородности и стабильности водных проб детально в метрологической литературе не рассматривались. Наиболее полно подходы к оценке однородности представлены в ГОСТ 8.531-85 для дисперсных материалов.

В данном сообщении при исследовании стабильности и однородности состава глубинной байкальской воды в качестве экспериментального экспрессного метода выбран метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Измерения выполнены на квадрупольном масс-спектрометре "Plasma Quad" PQ2+"Turbo" английской фирмы "VG Instruments". Все пробы являются растворами в 2% HNO₃.

Определение содержания Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Al, Mn, Fe в образцах воды включало расчет калибровочных графиков по серии контрольных проб с учетом дрейфа

прибора по внутреннему стандарту и далее вычисление концентрации анализируемых элементов в пробах с поправкой на дрейф прибора, матрицу, интерференцию мешающих ионов. Чтобы для каждого из элементов компенсировать отклонения за счет дрейфа прибора, которые возникали из-за разницы масс внутреннего стандарта In и анализируемого элемента, производили съемку через 5-6 проб одного из калибровочных растворов, наиболее близкого по содержанию к пробам. Для учета наложения масс оксидов и гидроксидов из ГСО состава водных растворов были приготовлены два индивидуальных раствора мешающих элементов. Эти растворы измерялись периодически при анализе серии образцов.

Контрольные пробы приготовлены из раствора стандартного образца состава сухого остатка воды Байкала (СОВБ). Материал СОВБ разлагали смесью азотной, плавиковой и хлорной кислот в тиглях из фторопласта. Разбавителем служила бидистиллированная байкальская вода. Состав полученного раствора проверяли методом ИСП-МС с использованием способа добавок и методом атомной абсорбции.

Для Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Al, Mn, Fe путем теоретических и модельных расчетов оценены с учетом задаваемых случайных погрешностей метода анализа максимальные погрешности неоднородности и стабильности глубинной байкальской воды в точке водозабора. Расчетные данные сопоставлены с результатами экспериментальной оценки. Полученные характеристики для всех исследованных компонентов не превысили соответственно $1/8$ допустимой погрешности количественного анализа для неоднородности и $1/3$ – для стабильности.

С целью изучения стабильности характеристик материала стандартного образца по времени хранения проведено сравнение состава проб байкальской воды из герметичной упаковки 1991 и 1997 гг. Изменение содержания компонентов в течение 6 лет не превысило $1/3$ допустимой погрешности количественного анализа.

**ВЫСОКОИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Н.Н. Роева

*Институт глобального климата и экологии
107258, Москва, ул. Глебовская, 20-Б; факс: (095) 160 08 31
E-mail: gromov@gp.igce.msk.ru*

Проблема селективного анализа цветных металлов (никеля, кобальта, цинка меди) в природных и сточных водах достаточно сложна, поскольку данные объекты представляют собой сложные многокомпонентные системы с широкой концентрационной вариацией различных элементов.

Среди доступных и простых аналитических методов, потенциально способных обеспечить необходимую избирательность определения цветных металлов, можно выделить спектрофотометрические и сорбционно-фотометрические методы анализа, предусматривающие применение особого специфичного органического реагента для каждого отдельно взятого цветного металла.

К числу перспективных органических реагентов для определения микроконцентраций цветных металлов относятся гетероциклические соединения на основе роданина, 3-аминороданина и тиопропиороданина, содержащие солеобразующие группы SO_3H , NO_2 , COOH , OH . Достаточно простой синтез этих реагентов, не требующих специальных условий диазотирования, устойчивость образуемых комплексов, высокие контрастность и избирательность реакций определили преимущества азороданинов в аналитической химии цветных металлов и широкое использование в мониторинге природных и сточных вод.

Нами разработаны спектрофотометрические и сорбционно-фотометрические методы определения никеля, кобальта, меди и цинка в речных, подземных, коллекторно-дренажных и сточных водах.

Установлено, что наиболее высокоизбирательным реагентом на никель является сульфохлорфенолазороданин (рН среды 8,0-10,0); кобальт – сульфохлорфенолазо-3-аминороданин (рН 9,0); цинк – сульфонитрофенолазороданин (рН 6,0-9,0); медь – сульфонитрофенолазотиопропиороданин (рН 3,0-5,0). Диапазон определяемых содержаний для вышеуказанных элементов составил 0,2 - 4,0; 0,4-4,0; 0,1 - 3,0 и 0,2 - 2,0 мкг/мл, соответственно.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИОННЫХ ФОРМ ХРОМА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ В РАЙОНАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Н.Н. Роева, В.В. Исправникова

*Институт глобального климата и экологии
107258, Москва, ул. Глебовская, 20-Б; факс: (095) 160 08 31
E-mail: gromov@gp.igce.msk.ru*

Приоритетная задача экологической оценки состояния поверхностных вод заключается в идентификации и количественном определении химических форм высокотоксичных ингредиентов.

Хром, согласно Международной программе по химической безопасности, относится к числу микроэлементов, определяющих гигиенические критерии состояния окружающей среды. Анализ зарубежных и отечественных работ показывает, что аналитическая проблема по определению миграционных форм хрома в водных экосистемах является весьма сложной; количество фундаментальных исследований ограничено, а интерпретация выводов неоднозначна. Поэтому актуальность этой проблемы на сегодняшний день неоспорима и требует создания грамотной методологии исследования химических форм хрома в поверхностных водах.

Настоящая работа посвящена исследованию миграционных форм хрома в поверхностных водах в районах предприятий производств хромовых соединений.

Проведено исследование трех форм хрома: Cr^{3+} , Cr^{6+} и хрома, связанного со взвешенными частицами. Разработана схема выделения вышеуказанных форм. Установлено, что шестивалентная форма хрома является преобладающей в миграции этого элемента в речных потоках в районах техногенных источников (более 80%). Количественная оценка этой формы проводилась спектрофотометрическим методом с применением в качестве реагента – дифенилкарбазида. Диапазон определяемых концентраций хрома составил 1-200 мкг/л.

Отмечено, что соединения Cr^{6+} , поступающие с выбросами в атмосферу, загрязняет подстилающую поверхность вблизи источников, а также, что значительные количества соединений Cr^{6+} поступают в поверхностные воды с подземными и коллекторно-дренажными водами.

СД-178

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗА ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ РАБОТЫ
УСТАНОВКИ ПО ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ
ПОМЕЩЕНИЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОФИЛЯ**

Н.И. Сен, В.П. Фомичев*, С.В. Хайдаров*, Л.Н. Шабанова

ОАО "Институт Гидроцветмет", Новосибирск

**ИТПМ СО РАН, Новосибирск*

тел.: 32-43-33, 32-43-34, 30-42-75; факс: 32-00-33

Экологический контроль за состоянием окружающей среды и условиями труда на производственных предприятиях сельскохозяйственного профиля вынуждает производителей искать эффективные пути, в частности, очистки воздуха рабочей зоны.

В ИТПМ СО РАН был разработан принципиально новый агрегат, работающий по замкнутому циклу и обеспечивающий очистку воздуха от влаги и вредных примесей с их последующей утилизацией. Агрегат создан на базе дискового вентилятора, защищенного патентами РФ №№ 16779142, 1681057, 1768801, зарубежные аналоги не известны. Очистка воздуха от вредных газовых примесей производится путем растворения последних в конденсате, удалении их вместе с излишней влагой и возврате осушенного и очищенного воздуха обратно в помещение. Устройство работает следующим образом. Обрабатываемый воздух через входной патрубок поступает в пространство между дисками ротора. На поверхности охлаждаемых дисков происходит конденсация влаги и растворение в конденсате аммиака, окислов азота, ряда органических восстановителей, сероводорода и других токсических веществ. Конденсат под действием центробежных сил стекает с дисков на стенки корпуса и выходного патрубка и выводится в накопительную емкость. Очищенный воздух через криволинейный патрубок выходит из устройства.

В феврале 2000 года установка была испытана в одном из хозяйств Новосибирской области. Контроль за эффективностью работы установки состоял в проведении анализов воздуха рабочей зоны и выведенного конденсата. Отбор проб проводили в нескольких точках производственного помещения (телятника) - на входе и выходе из очистной установки, а также в

промежуточных точках до начала и в процессе работы установки с периодичностью 6 часов. Отбор проб производили электроаспиратором модели 822. В воздухе рабочей зоны проводили определение аммиака, пыли, сероводорода, общего фосфора, окислов азота и органических восстановителей. Сконденсированную фазу анализировали с той же периодичностью на содержание растворенных в ней указанных выше примесей.

Пробы воздуха и конденсата анализировали спектрофотометрическим, гравиметрическим и объемным методами по стандартным, утвержденным экологическими ведомствами, методикам. Для построения градуировочных графиков использовали ГСО состава растворов ионов неметаллов №№ 5241-90, 6094-91, 5239-90. Полученные результаты анализов обрабатывали статистически по правилам метрологической обработки результатов КХА.

Выполненные исследования показали, что наиболее эффективно установка очищает воздух от аммиака, органических восстановителей и окислов азота. Так на входе в установку воздух содержит аммиака - на 30-40%, восстановителей - на 30-50%, окислов азота - на 70-90% больше, чем на выходе.

Наиболее наглядно эффективность работы установки видна по анализам конденсата, в котором содержится значительное количество токсических примесей, а именно: растворенного аммиака 300-400 мг/л, взвешенных веществ 130-200 мг/л, органических восстановителей 900-1000 мг/л, нитритов и нитратов до 20 мг/л.

Проведенные исследования позволили установить особенности работы устройства и выработать рекомендации по организации оптимального режима контроля качества воздуха рабочей зоны, очищаемого агрегатом, работающим по замкнутому циклу, и выводимого конденсата, а также по оценке эффективности работы установки.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ
ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ**

Э.П. Солотчина, А.Н. Василевский, М.И. Кузьмин*

*Объединенный институт геологии, геохимии и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3,*

**Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
факс: (3832) 332792, e-mail: solot@uiggm.nsc.ru*

В результате проведения глубоководного бурения на Байкале получен ряд непрерывных долговременных климатических записей (до 10,2 млн. лет), запечатленных в осадках озера. Главным палеоклиматическим индикатором в Байкале является биогенный кремнезем: колебания количества диатомовых водорослей - это ответ озера на изменения климата. Однако, изменения климата сказываются также на минеральном составе донных осадков. В периоды похолодания в водосборе озера преобладает механическая эрозия пород, в периоды потепления интенсифицируются процессы химического выветривания, что отражается в значениях "индекса химического изменения" (CIA) и составе комплекса силикатных и алюмосиликатных минералов, поступающих в озерный бассейн.

Главными методами изучения глинистых минералов байкальских осадков плиоцен-плейстоценового возраста, вскрытых скв. BDP-96/1 (гл. 200 м) и BDP-96/2 (гл. 100 м), являются рентгеновская дифрактометрия и ИК-спектроскопия. Для интерпретации рентгеновских дифракционных профилей глинистых минералов разработан новый эффективный алгоритм моделирования, в основе которого лежит расчет интерференционной функции от одномерно-неупорядоченных кристаллов конечной толщины. Особое место занимает моделирование спектров смешанослойных минералов иллит/сметитов и хлорит/сметитов, широко распространенных в байкальских осадках. Используется фитинг теоретического и наблюдаемого профилей и процедуры оптимизации методами нелинейного программирования в скользящих окнах разного диаметра параметров, характеризующих химический состав минералов, размеры доменов, для смешанослойных минералов - содержание слоев разного типа, характер их чередования в структуре.

Расшифрованы сложные рентгеновские спектры глубоководных осадков озера Байкал. Установлено, что в последние 5 млн. лет в холодные эпохи ледниковья формировались осадки с преобладанием среди глинистых минералов иллита, иллит/сметитов с высоким содержанием иллитовых слоев и хлорита, а в теплые - смектита, иллит/сметитов с преобладанием смектитовых слоев и хлорит/сметитов. Полученные кристаллохимические данные уточняют климатическую запись, основанную на определениях биогенного кремнезема.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 99-05-64694.

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ – ИНДИКАТОРЫ АНТРОПОГЕННОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕДНИКОВ АЛТАЯ****С.В. Темерев, В.П. Галахов, А.Н. Эйрих, Е.И. Третьякова***Институт водных и экологических проблем СО РАН,
Алтайский госуниверситет, Барнаул*

В 1998 – 1999 годах были проведены натурные исследования ледников Алтая лабораторией гидрохимических исследований института водных и экологических проблем СО РАН совместно с Алтайским госуниверситетом при финансовой поддержке РФФИ (проект № 98 – 05 – 65230). С целью определения современного уровня содержания тяжелых металлов проводился отбор и анализ образцов сезонного снега, разновозрастного фирна и глетчерного льда в ледниковом бассейне Актру на склонах Северо-Чуйского хребта. Исследовались как кора таяния ледников (10 – 30 см), так и монолитный глетчерный лед, который отбирали в виде кернов с глубины (60 – 80 см).

Керны диаметром 15 см предварительно ополаскивали бидистиллятом и помещали в химически чистые контейнеры из полиэтилена. Контейнеры выдерживали до полного плавления льда в естественных условиях непосредственно на месте отбора. Талую воду фильтровали через мембранные ядерные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм там же с помощью специальной установки под давлением аргона. Фильтры с твердыми частицами паковали в чистые полиэтиленовые пакеты, фильтрат консервировали соляной кислотой. Содержание металлов определялось методом атомной абсорбции с электро-термической атомизацией (ААС – 30 ETA).

Результаты позволили установить приоритетные индикаторы для ледников Алтая и подтвердили высокие содержания свинца, цинка и меди в коре таяния языков ледников, разновозрастном фирне и сезонном снеге. Максимальные превышения кларков осадочных пород составили для свинца около 100, для меди до 20, для цинка до 15 раз. Содержание железа, марганца, кобальта и ртути соответствовало кларковым величинам для литосферы. В монолитном льду языков ледников удельные концентрации металлов также соответствовали кларковым величинам.

Концентрации металлов в фильтрате отличались в сторону уменьшения, как правило, почти на порядок от полученных 20 лет назад Алтайской гляциологической экспедицией Томского государственного университета. При этом концентрации основных гидрохимических ионов практически не отличались от опубликованных ранее, а основные гидрохимические показатели (рН, Eh, РК, БПК, ХПК и другие) соответствовали чистым ледниковым водам. Концентрации растворимых форм меди и цинка в большинстве проб не превышали 1 – 5 мкг/л. В то же время содержание свинца в ледниковых ручьях менялось от 10 до 100 мкг/л. Концентрации ионов свинца в реке Актру не превышали 1 – 5 мкг/л.

Корреляционный анализ результатов показал, что свинец в случае коры таяния образует свою компактную группу, в отличие от железа, марганца, ртути и меди, а для глетчерного льда свинец коррелирует с другими металлами, попадая с ними в компактную группу. Таким образом, свинец, содержащийся на поверхности ледников, не является продуктом выветривания горных склонов, а привносится от посторонних антропогенных источников, вероятно, расположенных на предприятиях Восточного Казахстана.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СНЕГОВОГО СТОКА В БЕССТОЧНОЙ ОБЛАСТИ ОБЬ – ИРТЫШСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ

С.В. Темерев, В.П. Галахов, Е.И. Третьякова, А.Н. Эйрих

Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул

В 1995 были проведены исследования [1] снежного покрова в бассейне бессточного горько - соленого озера Большого Ярового с площадью водосбора 1210 км² и водного зеркала 66,7 км². Результаты обработки натуральных данных позволили определить не только модуль твердого и жидкого стока, но и оценить общий снеговой химический сток ртути с водосборной площади около 3 кг. При этом до 0,8 кг ртути поступало непосредственно в озеро, причем снеговая вода наибольшее количество ртути вымывала из прибрежной зоны, в которой локализованы ртутные отходы химического предприятия.

В 1997 году с целью определения химического снегового стока проведен скрин-мониторинг снежного покрова на общей площади 1024 км², расположенной в бассейнах крупнейших соленых озер Алтайского края: Кулундинского с площадью водосбора 24100 км² и водного зеркала 728 км², Кучукского с площадью водосбора 3240 км² и водного зеркала 181 км². Последнее озеро самое соленое озеро Кулундинской котловины.

Пробы талой воды и твердых частиц снежной массы анализировали на содержание тяжелых металлов (ТМ): железа, кадмия, марганца, меди, мышьяка, ртути, свинца, селена и цинка. Дополнительно в талой воде определяли основные гидрохимические показатели. Результаты обработки аналитических данных показали преимущественный вклад в снеговой сток тяжелых металлов, связанных с твердыми частицами снега. Ниже в таблице представлен суммарный снеговой химический сток сорбированных форм тяжелых металлов с исследуемой территории.

Fe	Cd	Mn	Cu	As	Hg	Pb	Se	Zn
Количество металла в тоннах								
82,9	0,006	1,33	0,614	0,005	0,002	0,123	0,006	0,86

Ситуация усугубляется тем, что концентрации хлоридов и особенно сульфатов в снеговой воде на исследуемой площади превышают в несколько раз таковые для морских побережий мира [2]. Попадая в водоемы в виде взвешенного вещества, металлы могут аккумулироваться в донных осадках, где в анаэробных условиях могут переходить в биодоступные формы.

Литература

1. Temerev S.V., Papina T.S. et al. Features of mercury input from point source into environmental components of undrained lake/Proceedings of the Fifth Asian Conference on Analytical Sciences / Chemical Journal of Chinese Universities. 1999. V.20. p. 538.
2. Barcan V., Sylina A. The appraisal of snow sampling for environmental pollution valuation // Water, Air and Soil Pollution. 1996. V.89. pp.49-65.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОЙ ФРАКЦИИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА БИОДОСТУПНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.И. Третьякова, Т.С. Папина

ИВЭП СО РАН, 656099, Барнаул, ул. Папанинцев, 105

Определение токсичных компонентов в донных осадках, и в частности тяжелых металлов - одна из важнейших задач любой экологической экспертизы. Оценка загрязненности донных осадков (ДО) обычно основывается на сравнении валовых концентраций тяжелых металлов (ТМ) с соответствующими величинами кларков или с фоновыми уровнями. Однако не всегда превышение фоновых значений ТМ в ДО обуславливает их неблагоприятное влияние на водную флору и фауну [1-4]. Если ТМ в ДО находятся в составе прочных инертных комплексов, то их поступление в поровые воды ДО минимально, что, в свою очередь, обеспечивает их низкое накопление гидробионтами.

Наиболее прочными неорганическими соединениями ТМ являются их сульфиды (MeS), так как их произведения растворимости (ПР) значительно ниже, чем ПР других соединений металлов, таких как гидроксиды, карбонаты или фосфаты.

Целью настоящей работы является изучение роли сульфидной фракции ДО в процессах накопления ТМ водными растениями. Для решения этой задачи были отобраны пробы воды, ДО и водных растений р. Барнаулки. Гидрохимический анализ воды включал в себя определение физико-химических параметров, растворенных газов (O_2 и H_2S), минерального состава, биогенных элементов, органического вещества и ТМ (Fe, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn). В пробах ДО были определены pH, Eh, влажность, гранулометрический и минеральный состав, содержания $C_{орг}$, S^{2-} и концентрации ТМ. Поровые воды ДО отделяли центрифугированием без доступа воздуха и анализировали на содержание S^{2-} и ТМ. В пробах водной растительности, представленной видами *Rotamogeton pectinatus* L., *Sparganium erectum* L., *Cladophora glomerata*, *Butomus umbellatus* L., определяли концентрации ТМ.

Результаты наших исследований показали, что воды р. Барнаулки значительно загрязнены биогенными элементами ($NH_4^+ = 1,7$ ПДК_{в.р.}; $NO_2^- = 14,5$ ПДК_{в.р.}), органическим веществом ($C_{орг} = 8$ ПДК) и ТМ. Максимальные превышения предельно допустимых норм по ТМ наблюдались для Fe (4 ПДК_{в.р.}), Pb (16 ПДК_{в.р.}), Mn (15 ПДК_{в.р.}) и Zn (6 ПДК_{в.р.}). В донных отложениях содержания ТМ не превышают

СД-182

фоновых значений. Анализ водных растений на содержание ТМ показал, что больше всего водные растения р. Барнаулки накапливают Fe, Mn и Zn, в меньшей степени Cu, Pb, Cd.

Проведенные исследования по изучению роли сульфидной фракции в накоплении ТМ в ДО и водной растительностью выявили:

1. Влияние окислительно-восстановительных условий ДО на содержание ТМ: в восстановительных ДО прослеживается прямая корреляция содержаний ТМ с концентрациями S^{2-} .
2. Обратную зависимость между содержанием ТМ в поровых водах и концентрацией S^{2-} в ДО, что хорошо согласуется с тем фактом, что образование сульфидов ТМ затрудняет переход металлов из ДО в поровые воды.
3. Прямую корреляцию между концентрациями ТМ в водной растительности и поровых водах ДО.

Анализ полученных данных показывает, что степень накопления ТМ водными растениями определяется их концентрациями не в ДО, а в их поровых водах, где концентрации металлов регулируются сульфидной фракцией ДО путем их связывания в MeS .

Литература:

1. D.M. Di Toro, J.D. Mahony et al. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide cadmium. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**: 1487-1502.
2. G.T. Ankley, G.L. Phipps et al. Acid volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**: 1299-1307.
3. G.T. Ankley, D.M. Di Toro et al. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environ. Toxicol. Chem.* **15**: 2056-2066.
4. U.S. Environmental Protection Agency. Briefing report to the Science Advisory Board. EPA 822-D-94-002, 1994.

**ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИНАМИКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
АЭРОЗОЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
СНЕЖНОГО ПОКРОВА**

О.В. Шуваева, В.В. Коковкин, В.Ф. Рапута*

Институт неорганической химии СО РАН,

Новосибирск, 90, пр. Ак. Лаврентьева, 3, E-mail: Olga@che.nsk.su

**Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН*

Объективная информация о выбросах источника за достаточно длительный период времени со значительно меньшими трудозатратами, чем при прямых измерениях, может быть получена из изучения состава снегового покрова. Известно, что снеговой покров накапливает значительные количества аэрозольных выпадений и может служить своеобразным индикатором загрязнения местности.

В рамках настоящей работы изучено распределение ряда микроэлементов (Pb, Fe, Zn, Cu, Mn, Cd и др.) в пробах снегового покрова, отбор которых проводился с учетом ландшафтных особенностей и преобладающего направления ветров на различных расстояниях от точечного и линейного источников антропогенного воздействия (автотрасса, труба угольной котельной).

Для определения элементного состава водорастворимой части снегового покрова применяли атомно-абсорбционную спектрофотометрию в пламенном и электротермическом вариантах. Содержание микроэлементов во фракционированной по размерам взвешенной части снега определяли с помощью прямой атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектров в сочетании с методом последовательных разбавлений.

Для обработки полученных экспериментальных данных была использована регрессионная модель оседания аэрозольных частиц, предложенная в [1]:

$$\rho(r, \varphi, \theta) = \rho_{\phi} + \theta_1 g(\varphi) r^{-\theta_2} \exp(-r_{\max}/r),$$

где $\rho(r, \varphi, \theta)$ - удельное содержание примеси в снеге, r, φ - полярные координаты расчетной точки с началом в месте расположения источника, ρ_{ϕ} - фоновое содержание примеси в снеге, $g(\varphi)$ - вероятность противоположного φ направления ветра, r_{\max} - величина, определяемая характеристиками источника. θ_1 определяется мощностью эмиссии и климатическими характеристиками.

СД-183

$$\theta_2 = 2 + W/k(n+1),$$

где W - скорость седиментации аэрозольных частиц, для невесомой примеси $W=0$, т.е. $\theta_2 = 2$.

Выявленные закономерности распределения микроэлементов в зоне действия источника показали, что большинство поступающих в атмосферу веществ оседает на снеговой покров со значительными скоростями, что указывает на их присутствие в достаточно крупных частицах аэрозолей и требует в дальнейшем определенной корректировки модели и дополнительных экспериментальных исследований по определению спектра размеров частиц в аэрозольных выбросах.

Пространственное распределение микроэлементов во взвешенной и водорастворимой фракциях снегового покрова показало, что основной вклад в загрязнение микроэлементами снегового покрова вносят частицы крупнодисперсной фракции, однако в формировании стока существенно влияние мелкодисперсной составляющей. Для мелкодисперсной фракции ($<0,45$ мкм) характерно наличие максимумов на кривой распределения в интервале 200-400 м. Такие различия вероятнее всего обусловлены различным химическим происхождением соединений исследуемых элементов. Компоненты водорастворимой части снежного покрова демонстрируют сложный характер изменения их поверхностной плотности по мере удаления от источника, для некоторых элементов наблюдается несколько точек экстремума.

Таким образом, предложенная модель вполне адекватно описывает картину загрязнения снегового покрова различными компонентами при сравнительно небольшом и практически доступном объеме входной информации. Важным результатом проведенных исследований является также разработка оптимальных схем снегоотбора, приводящих к повышению точности восстановления зон загрязнения, большей устойчивости оценок параметров регрессии. Для оптимального планирования наблюдений необходим учет аэрозольного оседания различных компонентов.

[1] В.Ф. Рапута, А.П. Садовский, С.Е. Олькин, Метеорология и гидрология, 2 (1997) 33.

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОСТ-КОЛОНОЧНЫХ РЕАКЦИЙ В ВЭЖХ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ****О.В. Шуваева, О.С. Кошечева**

*Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск, 630090, Пр. Академика Лаврентьева, 3,
Факс: 383 2 34 44 89, E-mail: Olga@che.nsk.su*

Биогеохимический цикл мышьяка в природе включает различные типы химических реакций, среди которых окисление-восстановление и метилирование-деметилирование под воздействием живых организмов. Для изучения процессов трансформации элементов в природе необходимы количественные данные о вещественном составе объектов окружающей среды.

Определение химических форм элементов - сложная задача, включающая этапы разделения и высокочувствительного детектирования, обеспечивающие возможность определения на уровне концентраций от мг/л до нг/л. Наиболее предпочтителен вариант элемент-селективного детектора, каковыми и являются большинство современных инструментальных методов.

Весьма перспективным для этой цели представляется применение пост-колоночных химических реакций (дериватизации) в сочетании с простыми и доступными методами детектирования. Метод постколоночной дериватизации является элемент-селективным, обеспечивает высокую чувствительность за счет образования соответствующих комплексов, позволяет варьировать используемый спектральный диапазон и при этом не требует дорогостоящего и сложного оборудования.

В рамках проведенной работы изучено поведение арсенит-, арсенат-, диметиларсинит- и метиларсонат-ионов в реакциях образования смешанных гетерополисоединений с молибдатом и ванадат-ионами и выбраны оптимальные условия их образования, обеспечивающие максимальную хемиллюминесцентную активность. Проведенные исследования использованы для разработки ВЭЖХ-хемиллюминесцентного метода определения химических форм мышьяка в режиме пост-колоночной дериватизации. Показана возможность определения химических форм мышьяка в модельных водных растворах на уровне 100 мкг/л и ниже в зависимости от детектируемого соединения.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДНЫХ
ЭКОСИСТЕМАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ**

О.В. Шуваева, О.С. Кошечева, Т.М. Корда

*Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. Акад. Лаврентьева, 3,
Факс: 383 2 34 44 89, E-mail: Olga@che.nsk.su*

Для исследования мониторинга водных экосистем важна информация не только и не столько о суммарном содержании элемента в объектах биогидроценоза, сколько об их вещественном составе. Особое значение знание о химических формах элементов приобретает при изучении загрязненных экосистем. т.к. именно от химической формы зависит подвижность элемента и степень его токсического воздействия на окружающую среду.

Авторами настоящей работы разработана методика определения наиболее типичных для пресноводных экосистем соединений мышьяка: арсенат-, арсенит-, метиларсенат- и диметиларсенит- ионов, которая представляет собой сочетание хроматографического разделения с электротермическим атомно-абсорбционным детектированием (ЭТА ААС). Для разделения определяемых форм применялась микроколоночная обращенно-фазная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в ион-парном варианте. Важным моментом, связанным с детектированием определяемых форм мышьяка методом ЭТА ААС, является процедура калибрования, которая была унифицирована благодаря применению модификатора матричных влияний - $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

Метрологические характеристики методики: пределы обнаружения на уровне 20 мкг/л для всех определяемых форм мышьяка при относительном стандартном отклонении 0,1-0,2.

Разработанный метод был с успехом применен для изучения трансформации мышьяка в водной экосистеме техногенного озера золотоперерабатывающего завода.

Было показано, что в процессе эксплуатации хвостохранилища мышьяк в процессе транспорта подвергается биометилированию в соответствии с предполагаемой схемой:
 $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{As}(\text{CH}_3)\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2^-$

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ДИАПАЗОНЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ

З.Л. Баскин, В.М. Грузнов*, М.Н. Балдин*

ВятГПУ, Кирово-Чепецк

**КТИ ГЭП СО РАН, Новосибирск*

Калибровка газоанализаторов, газосигнализаторов и особенно газовых хроматографов, предназначенных для определения примесей газов в технологических газовых потоках и атмосферном воздухе одна из основных операций газового анализа. Для ее проведения приготавливают поверочные газовые смеси (ПГС), используя статические и динамические способы и устройства.

ПГС для калибровки газоаналитических приборов в диапазоне микроконцентраций следует готовить динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим, и калибровать измерительный прибор в комплекте со схемой пробоотбора и пробоподготовки.

Диффузионные методы получения ПГС с использованием фторопластовых стабильных источников микропотоков газов и паров (СИМПГП) «Микрогаз» и динамические установки для приготовления ПГС «Микрогаз», впервые разработанные около 20 лет назад специалистами Кирово-Чепецкого химического комбината, Дзержинского ОКБА и государственного института азотной промышленности, наиболее широко применяются в аналитической практике.

СИМПГП «Микрогаз» прошли государственную метрологическую аттестацию и сертификацию и выпускаются НПО ВНИИМ, Дзержинским РЦЭМ и ПО «Аналитприбор» (г.Смоленск) по ТУ ИБЯЛ 418319.013. как государственные стандартные образцы (ГСО) источников микропотоков (ИМ) более чем 70-ти химических веществ.

Однако СИМПГП «Микрогаз» нужны не только как ГСО для периодической, например, 1 раз в год государственной поверки газоаналитических приборов. Они необходимы прежде всего для повседневной работы многочисленных потребителей: проверки работоспособности приборов и стабильности их градуировочных характеристик, исследования пробоотборных сорбционных устройств, создания и поддержания атмосферы заданного состава в газовых камерах и т.д. Эти СИМПГП квалифицируются как меры сравнения и рабочие меры. Разработана методика приготовления и аттестации ПГС с их использованием.

Для применения в производственных и лабораторных условиях разработан типоразмерный ряд фторопластовых многоканальных динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф» с 1, 2, 3 и 4-мя термостатами на одну ампулу каждый. В установках «МИКРОГАЗ-Ф» в большой мере устранены недостатки, присущие установкам «МИКРОГАЗ».

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НА ИЯР НИИ ЯФ ПРИ ТПУ

Г.Г. Глухов

НИИ ядерной физики при ТПУ, Томск

Арсенал средств и методов аналитической химии, применяемых в исследовании состава вещества широк и разнообразен. Среди них нейтронно-активационный анализ (НАА), на базе исследовательских ядерных реакторов (ИЯР) нашел свое и достойное применение при:

- анализе особоочистых материалов (Si);
- геохимических методах поиска месторождений редких рассеянных и благородных металлов;
- поисках месторождений нефти и газа;
- изучении влияния техногенных нагрузок на климат и среду обитания человека.

В НИИ ЯФ при ТПУ работает единственный в Сибири и на Дальнем Востоке исследовательский ядерный реактор. Его характеристики с позиции интересов НАА подробно описаны в [1] и не изменились за последние 15 лет.

К концу 80-х годов на реакторе по заявкам различных научных и производственных организаций Сибири и Дальнего Востока ежегодно проводилось более 100 тысяч элементоопределений. На базе ИРТ работы по НАА проводились сотрудниками ИГИГ СОАН, СНИИГГиМС, ТПИ и др.

В 1990-2000 г.г. в силу известных причин резко сократился объем аналитических работ с использованием реактора. Практически не проводились работы по анализу особоочистых материалов, минерального сырья, нефти, нефтепродуктов и др. Доминирующими являлись работы связанные с мониторингом окрестностей промышленных центров, изучением степени и динамики загрязнения природной среды. Некоторые результаты этих работ представлены, например, в [2].

В настоящее время в регионе наблюдается нарастание интереса к применению НАА. В определенной мере это связано, наряду с экологическими исследованиями, с поисками нетрадиционных источников минерального сырья, особенно сырья для добычи редких и благородных металлов, урана. Примером этого могут служить работы по изучению распределения золота в песчано-гравийной смеси Айдаковского месторождения (Томская обл.). Для обеспечения представительности проб было использовано облучение в горизонтальном сквозном канале ИРТ с повышенной

плотностью в спектре резонансных нейтронов [1]. Для определения золота и иридия в концентрате РЗЭ получаемых при переработке титан-циркониевых руд Туганского месторождения (Томская обл.), применена гибридная схема НАА, включающая радиохимические операции по выделению радионуклидов определяемых элементов. Определенные надежды мы связываем с организацией в Сибири (г.г. Красноярск, Новосибирск) производства высокочистого полупроводникового кремния.

В докладе приведены результаты этих и других работ, выполненных в последние годы. Так, продолжены работы по изучению влияния техногенных факторов на природную среду. В сферу исследования включены работы по оценке и изучению источников загрязнения, аэрозолей отобранных аспирационным методом, пылеаэрозольных выпадений. Последние представляют собой интерес если анализировать пробы их естественных накопителей (пыль чердачных помещений жилых и производственных зданий), которые не подвержены к воздействию атмосферных осадков.

В докладе обсуждаются и другие вопросы применения НАА на базе ИРТ в регионе.

Литература:

1. Глухов Г.Г., Диденко А.Н. Атомная энергия 1988 г. т. 64, вып.5, с.306.
2. Бояркина А.П., Васильев Н.В., Глухов Г.Г. и др – «Аэрозоли в природных планшетах Сибири», Издательство ТГУ, 1993 г. –157 с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ИРИДИЯ В ПРОДУКТАХ И ПОЛУПРОДУКТАХ
ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАН-ЦИРКОНИЕВОГО СЫРЬЯ****В.Г. Меркулов, Г.Г. Глухов***НИИ ядерной физики при ТПУ, Томск*

В связи с постоянно возрастающим потреблением благородных металлов и истощаемостью ранее разведанных месторождений единственным источником пополнения их запасов является привлечение нетрадиционного сырья [1]. В частности, одним из перспективных источников могут быть титан-циркониевые россыпные месторождения, поскольку известна ассоциируемость минералов благородных металлов с титаномагнититом [2]. Применяемая при этом схема переработки приводит к концентрированию благородных металлов в полупродуктах обогащения в любых формах их проявления.

Наличие в пробах значительных количеств редкоземельных металлов (в сумме до нескольких процентов), не позволяет проводить прямое инструментальное нейтронно-активационное определение благородных металлов из-за значительного комптоновского излучения и интерференции гамма - линий образующих изотопов РЗЭ с аналитическими гамма-линиями благородных металлов. В связи с этим был разработан радиохимический вариант нейтронно-активационного анализа.

Схема анализа состоит из облучения пробы в потоке нейтронов, выщелачивания пробы смесью азотной и соляной кислот, сплавлению остатка с перекисью натрия, экстракции золота нефтяными сульфидами, отделения РЗЭ экстракцией ТБФ или ДОСО и выделения иридия экстракцией техническим алкиланилином с последующим гамма-спектрометрическим определением анализируемых металлов в аликвотных частях органических фаз. Необходимость проведения операции отделения РЗЭ обусловлена их экстракцией (в концентрации более 10мг/мл) алкиланилином.

Полученные данные позволили изучить распределение золота и иридия в полупродуктах при проведении промышленных процессов получения титанового и циркониевого концентратов.

Литература.

1. Сазонов А.М. и др. Нетрадиционные платиноидные минерализации Средней Сибири. Томск, изд. ТПУ, 1997, 147с.
2. Благородные металлы. Справ. изд./под ред. Савицкого Е.М. – М.: Metallurgia, 1984, с 19.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Г.Г. Глухов, В.Г. Меркулов, В.И. Резчиков

НИИ ядерной физики при ТПУ, Томск

В связи с распадом СССР в России возникла проблема дефицита высококачественного сырья для получения редкоземельных элементов. Рост работ по разведке, оценке и технологии требует привлечения различных аналитических методов, в том числе и НАА, который в наибольшей степени подходит для определения РЗЭ. В связи с этим, нами проведены исследования по отработке методик анализа проб ортитового месторождения «Богатырек» (Кемеровская область) и Туганского титан-циркониевого месторождения (Томская область). Промышленное освоение последнего, начатое в последние годы, потребовало анализа продуктов его переработки с целью усовершенствования процессов концентрирования, выявления источников потерь и уточнения запасов сырья.

При определении редкоземельных элементов следует учитывать ряд факторов воздействия на метрологические характеристики используемых методик, а именно: самоэкранирование, конкурирующие реакции, интерферирующее излучение образующихся изотопов [1].

Исключая теоретические аспекты эффекта самоэкранирования отметим, что основным практическим приемом является уменьшение навески пробы. Там, где сумма РЗЭ не превышает 0,1%, навеска пробы была 100-120 мг; при анализе коллективных концентратов титана и циркония на порядок меньше.

На результаты анализа редкоземельного сырья довольно существенное влияние оказывает наличие в пробах урана и тория, что связано, прежде всего, с образованием из них в результате деления некоторых РЗЭ. Для ликвидации данного фактора были рассчитаны коэффициенты, используя которые в результаты определения РЗЭ можно ввести соответствующие поправки. При этом экспериментально определенные поправочные коэффициенты будут справедливы только для данных условий облучения проб. Следует отметить, что это влияние не может быть рассчитано теоретически так как зависит от спектрального состава нейтронов в зоне облучения.

СД-189

Особые трудности связаны с анализом проб Туганского месторождения, что обусловлено, прежде всего, наличием в данных объектах значительных количеств циркония (роль титана в проведении анализа не значительна) и хрома, изотопы которых обладают длительным периодом полураспада и создают значительные помехи при проведении гамма-спектрометрических измерений.

Для регистрации излучения аналитических гамма-линий использованы планарный германиевый и германий-литиевый детекторы. В докладе в качестве образцов сравнения использованы стандарты СТА-FFA – I и СТА-АС – I.

В докладе приведены результаты анализа проб различного состава, а также приведен их минералогический состав, значительно влияющий на технологию.

Литература:

1. Нейтронно-активационное определение редкоземельных элементов, тория и скандия в горных породах, рудах и минералах. Методические указания. - М.: НСАМ, 1984.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА
«ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА, ^{199}Tl »**

В.С. Скуридин

НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете, Томск

В НИИ ЯФ при ТПУ, начиная с 1985 г., было организовано собственное производство КЖР на базе исследовательского реактора ИРТ-Т и циклотрона Р-7М с целью обеспечения потребностей медучреждений г. Томска. Здесь был создан ряд оригинальных безотходных технологий с учетом особенностей производства КЖР на облучательных установках средней мощности. На реакторе ИРТ-Т был запущен один из первых отечественных экстракционных генераторов технеция-99м, с которого осуществляются поставки раствора натрия пертехнетата, $^{99\text{m}}\text{Tc}$ непосредственно в клиники города. Параллельно на циклотроне впервые в стране были изготовлены и апробированы в НИИ кардиологии ТНЦ СО РАМН радиофармпрепараты на основе таллия-199: «Таллия хлорид, ^{199}Tl » и «Диэтилдителиокарбамат, ^{199}Tl ».

«Диэтилдителиокарбамат, ^{199}Tl » (ДДК, ^{199}Tl) – новый отечественный препарат на основе короткоживущего радионуклида таллия-199 предназначен для диагностики нарушений кровоснабжения головного мозга. Реагентами для его получения являются растворы натрия диэтилдителиокарбамата тригидрата и таллия хлорида, ^{199}Tl (ВФС 42-1956-95). Для его аттестации в Государственных комитетах Минздрава РФ и последующего внедрения в практическое здравоохранение был разработан комплекс методик определения качественного и количественного состава всех его компонентов, а также методика определения его радиохимической чистоты (степени связывания с радиоактивной меткой).

При создании методики качественного определения анионных групп ДДК – были исследованы цветные реакции с различными катионами металлов. Для количественного определения ДДК $\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ был применен метод потенциометрического титрования в процессе взаимодействия ионов диэтилдителиокарбамата с ионами ртути (II). Этот же метод был применен для определения Cl^- -ионов. Относительная погрешность определения составляла 4%. Радиохимическую чистоту препарата определяли методом восходящей тонкослойной хроматографии на бумаге. В качестве растворителя использовали очищенный дистилляцией метилэтилкетон, в котором не связанные молекулами ДДК ионы $^{199}\text{Tl}^+$ не перемещаются с фронтом растворителя, а задерживаются на линии старта. Величина РХЧ после окончания реакции изотопного обмена не превышала 5 %.

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ В КОМПОНЕНТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩИХ РАЙОНОВ****М.Ю. Гузняева, Ю.П. Туров***Институт химии нефти СО РАН
634021, Томск, факс: (3822)-258457, e-mail: tur@ipc.tsc.ru*

Загрязнение природной среды нефтью и нефтепродуктами - наиболее актуальная экологическая проблема конца XX в. Нефтяные загрязняющие вещества обнаруживаются повсюду и повсеместно: в открытых водоемах, почвах, подземных водоносных горизонтах, в воздухе, составляя основную часть общего органического загрязнения окружающей среды.

Химическая природа нефтяных систем, поведение и конечная судьба нефтяных загрязнений в окружающей среде определяется их многокомпонентным составом и физико-химическими свойствами углеводородов и других химических соединений, входящих в состав нефти.

Вариабельность состава образцов различных нефтей и неустойчивость нефтяных систем под действием внешних физико-химических факторов определяют множество путей и механизмов диссипации компонентов нефтяного загрязнения в окружающей среде.

Большинство аналитических методов определения нефтепродуктов (как суммарного содержания нефтяных углеводородов) зачастую малоинформативны и мало пригодны для оценки нефтяного загрязнения и прогнозирования его воздействия на окружающую среду. Для анализа такого рода загрязнений требуются более надежные и высокоинформативные методы, например, хроматографические, которые дают более детальную информацию о составе нефтяного загрязнения и всех возможных продуктах разложения и трансформации исходных загрязняющих веществ. С использованием хроматографических методов можно наблюдать процессы миграции и распространения этих веществ в компонентах окружающей среды и получать не только количественную оценку нефтяного загрязнения, но и идентифицировать источники загрязнения.

Такая информация необходима и полезна в решении задач мониторинга и контроля за состоянием компонентов окружающей среды, прогнозирования последствий нефтяного загрязнения во времени и изменений экологической обстановки.

В этом случае характеристика образцов нефтяного загрязнения включает не только суммарную оценку содержания нефтяных углеводородов, но и молекулярно-массовые распределения различных классов соединений, содержания индивидуальных химических веществ, изомерный состав и др.

В данной работе рассмотрены вопросы, связанные с получением информации, необходимой для прогноза последствий нефтяного загрязнения и влияния его на различные компоненты природной среды - воды, почвы и грунты, растительный покров, о

распределении различных классов нефтяного загрязнения и продуктов его деструкции по различным компонентам окружающей среды. Изложены некоторые результаты исследований техногенных органических примесей в природных водах, почвах и грунтах хромато-масс-спектрометрическим методом (ГХ/МС). Анализ компонентов окружающей среды проводился в нефтедобывающих районах Томской области, в бассейне реки Томь и прилегающих регионах среднего течения реки Обь. При исследовании нефтяного загрязнения анализировались также остатки буровых растворов нефтяных амбаров - мест локализации загрязняющих веществ в результате бурения, обустройства и эксплуатации нефтяных скважин.

Распределение группового состава представителей ряда n-парафинов и других классов нефтяных загрязнителей по различным компонентам окружающей среды, находящимся в контакте - воде, остаткам бурового раствора на дне амбара и торфу на некотором удалении от амбара отражает основные пути миграции загрязняющих веществ.

Так, например, содержание n-парафинов C₁₀:C₂₀ в остатках бурового раствора превышает в десять раз их концентрацию в торфе и в тысячу раз в воде, составляя 100 мг/кг, 10 мг/кг и 0.1 мг/л, соответственно. Концентрация же карбоновых кислот в остатках бурового раствора, образцах торфа и воды составляет 0.15 мг/кг, 1000 мг/кг и 10 мг/л, соответственно.

Рассмотрение молекулярно-массовых распределений n-парафинов в образцах грунта старого выветренного загрязнения (1978 г.) на расстояниях 10 и 50 м от нефтяного амбара и картины усредненного фонового почвенного загрязнения (на расстоянии 300-500 м от мест локальных загрязнений и без следов случайных разливов) позволило проследить пространственное распространение нефтяного загрязнения под действием естественных природно-климатических факторов. Содержание n-парафинов в 10 м от амбара почти на порядок выше, чем в 50 м, но даже на 50-метровом расстоянии от нефтяного амбара содержание n-парафинов в 3-5 раз превышает фоновое.

Применение ГХ/МС методов позволило нам обнаружить остатки деградированного нефтяного загрязнения с большими сроками выветривания (разливы нефти 1975 и 1994 г.г.). Анализ молекулярно-массовых распределений n-парафинов показал, что их содержание в образце нефтяного загрязнения 1975 г. почти в 80 раз меньше по сравнению с недавним, но, тем не менее, последствия нефтяного загрязнения 20-летней давности надежно идентифицируются. Этот факт свидетельствует о том, что даже за столь долгий период (более 20 лет) почвенный покров не очистился от последствий техногенного загрязнения.

Таким образом, результаты детальных анализов и исследования состава нефтяных загрязнений, путей миграции и распространения, процессов трансформации, окисления и деградации различных классов загрязняющих веществ нефтяного происхождения дают возможность получения долговременного прогноза геохимических и экологических последствий крупных нефтяных разливов.

АНАЛИЗ СУБМИКРОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ, АЭРОЗОЛЬНЫХ И ГАЗОВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ФОТОАКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ**Г.И. Скубневская, А.Н. Анкилов, Г.Г. Дульцева, С.Н. Дубцов***Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск 630090, E-mail: skubnev@ns.kinetics.nsc.ru*

В природоохранных и экологических задачах часто встает вопрос об анализе наиболее токсичных компонент – продуктов разложения многих фотоактивных соединений на солнечном свете. Так называемое вторичное загрязнение атмосферы продуктами химической трансформации химических соединений в атмосфере зачастую оказывается намного более токсичным, чем исходные примеси, хотя концентрации вторичных примесей намного ниже и встает вопрос о специальных методах анализа таких частиц. В работе показано использование оригинальных разработок авторов и традиционных методик со специальной пробоподготовкой для анализа субмикронных аэрозолей, их химического состава, а также газофазных короткоживущих и стабильных продуктов фотохимических превращений.

Такие соединения как сульфоновые кислоты, продукты фототрансформации бензальдегида, ацетальдегида, триэтиламина, формальдегида в сочетании с другими сопутствующими газами (кислород, азот, гелий, аргон, озон) определяются на уровне миллиардных долей по объему и около 0,001-00000000001 грамма в образце в зависимости от вида соединения и выбранного метода анализа.

Литература

1. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. // Журн.эколог.химии. 1994. Т.3 С.29
2. Дубцов С.Н., Дульцев Е.Н., Дульцева Г.Г., Скубневская Г.И. //Химич.физика. 1999. Т.18. №9. С.22

**АНАЛИЗ КАДМИЯ И ЕГО КОМПЛЕКСОВ
С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ****Ю.Ю. Дубинина, Г.Г. Дульцева, Г.И. Скубневская***Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск*

Кадмий является одним из самых токсичных тяжелых металлов, а природные механизмы его детоксикации до сих пор не известны. В условиях растущего антропогенного загрязнения биосферы тяжелыми металлами становится необходимым изучить химические формы, в которых тяжелые металлы осуществляют свои биогеохимические циклы. Для кадмия характерно образование комплексов с азот-, кислород- и серусодержащими лигандами. В данной работе методами УФ, ИК, ЯМР спектроскопии и хроматографии изучены реакции комплексообразования кадмия с фенолами, флавоноидами, тиолами и некоторыми другими родственными биологически активными лигандами. Выполнен анализ общего содержания кадмия в растительных тканях фотоколориметрическим методом в виде дитизоната. Для проверки применимости методики выполнен масс-спектрометрический анализ этих же образцов. Получены согласующиеся результаты.

Проведено хроматографическое разделение экстракта ткани пшеницы (*Triticum durum*), выращенной на богатой кадмием почве. Выделена группа соединений, образующих комплексы с кадмием. Показана перспективность метода ВЭЖХ для изучения реакционной способности кадмия в биологических объектах.

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

1714

BY

JOHN

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

РЕКЛАМА

Фирма **SHIMADZU**, являясь одним из мировых лидеров по производству аналитического оборудования, уверенно входит в пятёрку ведущих мировых производителей.

Фирма **Shimadzu** производит и поставляет весь спектр аналитического оборудования: газовые хроматографы, газовые хроматомасс-спектрометры, высокоэффективные жидкостные хроматографы, жидкостные хроматомасс-спектрометры, спектрофотометры всех видов - от видимого до рентгеновского и инфракрасного диапазона длин волн, атомно-абсорбционные, флуоресцентные, тонкослойные сканеры и другие, оборудование для элементного, термального и физико-механического анализа материалов и многое другое.

Другим важным направлением для фирмы Shimadzu является производство медицинского оборудования: рентгеновские и ультразвуковые аппараты, компьютерные томографы и т.д.

Фирма **Shimadzu** была основана ещё в 1875 году как фирма по производству физико-химических приборов. На протяжении всей своей истории фирма разрабатывала и внедряла наиболее передовые приборы и методы. В 1896 году, всего через год после того, как Рентген открыл свои знаменитые лучи, сын основателя фирмы Гензо Шимадзу произвёл первую в Японии рентгеновскую съёмку, а в 1909 фирма Shimadzu первой в Японии начала выпуск медицинских рентгеновских аппаратов. В 1934 году впервые в Японии был разработан спектрограф. Затем последовали первые в Японии электронный микроскоп, эмиссионный спектрометр, газовый хроматограф и многое другое.

В настоящее время Shimadzu является мировой корпорацией, в которой работают около 7000 человек. **Shimadzu** имеет заводы, научно-исследовательские центры, сервисно-маркетинговые отделения и бюро во всех частях света. Европейское отделение фирмы Shimadzu находится в Германии (г.Дуйсбург), представительство в странах СНГ - в Москве, дилерство - в Новосибирске.

Мы всегда будем рады ответить на любые Ваши вопросы:

в Германии:

Dr. P. Golov
Shimadzu Deutschland GmbH
Tel.: +49-203-7687221
Fax: +49-203-7687286
E-mail: golov@shimadzu.de

*Наше обещание -
гарантия для Вас*



в Новосибирске:

д-р Д.А. Арендарский
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Тел.: 383 2 39 73 04
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: dimar@catalysis.nsk.su
д-р М.П. Перельройзен
НПП "ЭкоНова"
Тел./Факс: 383 2 34 33 21
E-mail: econova@mail.ru

Internet: <http://www.shimadzu.com>, <http://www.shimadzu.de>

ПРОДУКЦИЯ "ШИМАДЗУ", ПОСТАВЛЯЕМАЯ В ЕВРОПУ

АНАЛИТИЧЕСКИЕ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ:

- ◆ Спектрофотометры в УФ-видимом диапазоне, инфракрасные спектрофотометры с преобразованием Фурье, атомно-абсорбционные спектрофотометры, спектрофлуориметры, тонкослойные сканнеры, клинические лабораторные спектрофотометры
- ◆ Газовые хроматографы, жидкостные хроматографы, газовые хроматомасс-спектрометры, жидкостные хроматомасс-спектрометры, анализаторы общего органического углерода и азота
- ◆ Дифференциальные термоаналитические системы, дифференциальные сканирующие калориметрические системы, термогравиметрические системы, термомеханические аналитические системы

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ И ПРИЁМОЧНОГО КОНТРОЛЯ:

Универсальные испытательные установки, установки для испытаний на сжатие и разрыв, измерители твёрдости и микротвёрдости

МЕДИЦИНСКИЕ СИСТЕМЫ И ОБОРУДОВАНИЕ:

- установки магнито-резонансного изображения
- рентгеновские томографы
- диагностическая рентгеновская аппаратура
- ангиографические системы
- ядерно-физическая медицинская аппаратура
- ультразвуковые диагностические приборы
- другое медицинское оборудование

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ОТ ПЕРВООТКРЫВАТЕЛЕЙ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ



Атомно-абсорбционные спектрометры

SOLAAR M - устанавливает новый стандарт возможностей в атомно-абсорбционной спектроскопии.

Одновременное размещение и пламенного, и электротермического атомизаторов в оптической системе прибора в оптимальном положении.

Новая Эшелле оптика с непревзойденными пределами обнаружения и чувствительностью.

Универсальный выбор систем учета неселективного поглощения: Zeeman или с дейтериевым корректором Quadline, или их комбинация.

Телевидение электротермического атомизатора для наблюдения процессов внутри графитовой кюветы в реальном времени.



Безукоризненное качество изготовления оборудования. Первая из производителей атомно-абсорбционного оборудования аккредитованная фирма.

Атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой ICP

IRIS Advantage - прибор, создавший новое поколение эмиссионных спектрометров с ICP - индуктивно-связанной плазмой. С момента своего появления в 1993 году остается самым популярным ICP спектрометром.

Единственный в мире ICP спектрометр, оснащенный уникальным полупроводниковым CID детектором.

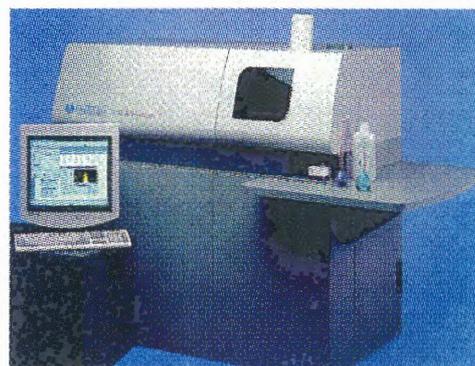
Высокое разрешение. Пределы обнаружения элементов на уровне мкг/л и ниже.

Регистрация фона рядом с аналитической линией в реальном времени.

Одновременная регистрация неограниченного числа лучших аналитических линий каждого элемента в любой анализируемой матрице.

Точность, сходимость и воспроизводимость результатов определения макросодержаний - на уровне гравиметрического анализа.

Выбор способа наблюдения плазменного разряда - радиальный и/или аксиальный.



Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

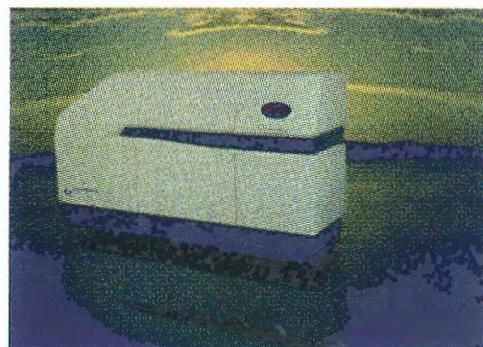
VGPQExCell - квадрупольный масс-спектрометр с самым высоким соотношением сигнал/шум и пределами обнаружения элементов на уровне нг/л и ниже.

Для селективного подавления многих полиатомных влияний могут быть использованы "холодная плазма и/или технология столкновений".

АХИОМ - компактный ICP-MS спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой.

Возможность изменения величины разрешения от 400 до 10000 при уникально высоком пропускании ионного пучка.

Мультиколлекторный вариант спектрометра (Axiom MC) обеспечивает высокоточное определение изотопных соотношений (Sr около 0.003% отн.).



Все оборудование имеет сертификат Госстандарта РФ

INTERTECH Corporation

Адреса и телефоны представительств:

Atkinson, USA

Тел.: (603) 893-9566, fax: (603) 893-9279

e-mail: intertech@intertech.mv.com

Москва

Тел.: (095)939-3205, 939-3206, факс: (095)932-7861

e-mail: intertech.msk@g23.relcom.ru

Екатеринбург

Тел.: (901)950-5785

e-mail: intural@sky.ru

Красноярск

Тел.: (3912)36-14-90, факс: (3912)66-6786

e-mail: inkra@online.ru

Новосибирск

Тел./факс: (3832) 33-53-15

e-mail: intertech@online.nsk.su

Алматы, Казахстан

Тел./факс: (3272)33-4231

e-mail: spek@intertech.almaty.kz

Донецк, Украина

Тел./факс: (062)337-2456, Тел.: (0622)90-0699, 91-6324

e-mail: intdon@intertech.donetsk.ua

Киев

Тел./факс: (044)295-6181

e-mail: intertech@alex-ua.com

Компания Intertech Corporation - спонсор 6-ой конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока"

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АНАЛИЗА

Nicolet

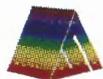
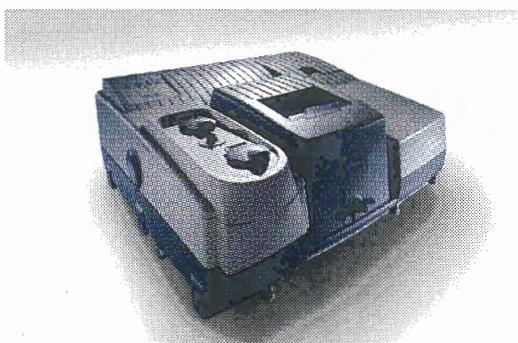
ИК-Фурье спектрометры

AVATAR 320, 360 и 360N - универсальные, надежные и недорогие приборы для проведения рутинных анализов в средней и ближней ИК области спектра.

Высокая воспроизводимость результатов и простота обслуживания прибора гарантированы интерферометром с динамической юстировкой и оптикой "pinned-in-place".

NEXUS - модельный ряд спектрометров исследовательского класса, работающих в любом спектральном диапазоне от УФ до дальней ИК области спектра.

Модель Nexus 870 позволяет проводить уникальные эксперименты по изучению структуры полимеров, ориентации молекул, кинетических высокоскоростных и фотохимических реакций с использованием режимов Step Scan, Dual Channel, Rapid Scan и Time Resolved Spectroscopy.



Spectronic
Unicam

УФ/Вид. - спектрофотометры

HELLIOS - включает семь моделей приборов, работающих в видимой или УФ/видимой области спектра.

Сочетание высоких характеристик, надежности и умеренной стоимости делает приборы серии HELIOS идеальным выбором для большинства лабораторий, которые решают задачи с регистрацией и обработкой спектров, количественным многокомпонентным анализом и кинетическими исследованиями.

Все приборы имеют встроенное программное обеспечение или управляются с компьютера.

UV300/500 - включает в себя девять моделей приборов, которые удовлетворяют самым высоким требованиям точности, правильности и надежности результатов при решении научно-исследовательских задач и выполнении особо точных анализов.

Приборы управляются со встроенной клавиатуры или с помощью 32-битного программного обеспечения Vision 32 для Windows 95/98/NT.



UNICAM

Специализированные хроматографические системы

На базе хроматографа **ProGC** выпускаются специализированные системы для типовых промышленных анализов:

природного газа, легких углеводородов (ASTM D 2163), высокочистых этилена, пропилена, He, Ar, O₂, H₂, N₂, CO₂ и др. газов в трансформаторных маслах.

Каждая система комплектуется необходимым оборудованием для пробоотбора, калибровки, системой обработки данных на базе PC или интегратора, а также калибруется и тестируется на заводе-изготовителе.



Все оборудование имеет сертификат Госстандарта РФ

INTERTECH Corporation

Адреса и телефоны представительств:

Atkinson, USA

Тел.: (603) 893-9566, fax: (603) 893-9279
e-mail: intertech@intertech.mv.com

Москва

Тел.: (095)939-3205, 939-3206, факс: (095)932-7861
e-mail: intertech.msk@g23.relcom.ru

Екатеринбург

Тел.: (901)950-5785
e-mail: intural@sky.ru

Красноярск

Тел.: (3912)36-14-90, факс: (3912)66-6786
e-mail: inkra@online.ru

Новосибирск

Тел./факс: (3832) 33-53-15
e-mail: intertech@online.nsk.su

Алматы, Казахстан

Тел./факс: (3272)33-4231
e-mail: spek@intertech.almaty.kz

Донецк, Украина

Тел./факс: (062)337-2456, тел.: (0622)90-0699, 91-6324
e-mail: intdon@intertech.donetsk.ua

Киев

Тел./факс: (044)295-6181
e-mail: intertech@alex-ua.com

Компания Intertech Corporation - спонсор 6-ой конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока"

ПРОЕКТИРОВАНИЕ, РЕКОНСТРУКЦИЯ, СТРОИТЕЛЬСТВО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ И ЗАВОДСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

- ◆ химия
- ◆ нефтехимия
- ◆ металлургия
- ◆ горное дело
- ◆ медицина
- ◆ машиностроение
- ◆ криминалистика
- ◆ фармацевтика
- ◆ автомобилестроение
- ◆ пищевая промышленность
- ◆ экология



ОБЩЕЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Оборудование для пробоподготовки фирмы FRITSCH

- измельчение любых материалов от твердо-хрупких до мягко-эластичных;
- измерение гранулометрического распределения;
- деление и питание;



Оборудование для электрохимических методов анализа фирмы ORION

- pH-метры и ионометры;
- ионоселективные электроды;
- кондуктометры;
- оксиметры;
- потенциометрические титраторы;
- кулометрические и волуметрические титраторы воды по Фишеру;



Микроволновые системы пробоподготовки

для ускорения процессов разложения, сушки, озонения и т.д.



Оснащение разнопрофильных лабораторий

мебелью, вытяжными шкафами, общелабораторным оборудованием (весы, центрифуги, сушильные шкафы, муфельные печи, микроскопы, лабораторная посуда).

Более 80000 наименований по каталогам Fisher Scientific и VWR.

Адреса и телефоны представительств:

Atkinson, USA

Тел.: (603) 893-9566, fax: (603) 893-9279
e-mail: intertech@intertech.mv.com

Москва

Тел.: (095)939-3205, 939-3206, факс: (095)932-7861
e-mail: intertech.msk@g23.relcom.ru

Екатеринбург

Тел.: (901)950-5785
e-mail: intural@sky.ru

Красноярск

Тел.: (3912)36-14-90, факс: (3912)66-6786
e-mail: inkra@online.ru

Новосибирск

Тел./факс: (3832) 33-53-15
e-mail: intertech@online.nsk.su

Алматы, Казахстан

Тел./факс: (3272)33-4231
e-mail: spek@intertech.almaty.kz

Донецк, Украина

Тел./факс: (062)337-2456, тел.: (0622)90-0699, 91-6324
e-mail: intdon@intertech.donetsk.ua

Киев

Тел./факс: (044)295-6181
e-mail: intertech@alex-ua.com



Agilent Technologies

Innovating the HP Way

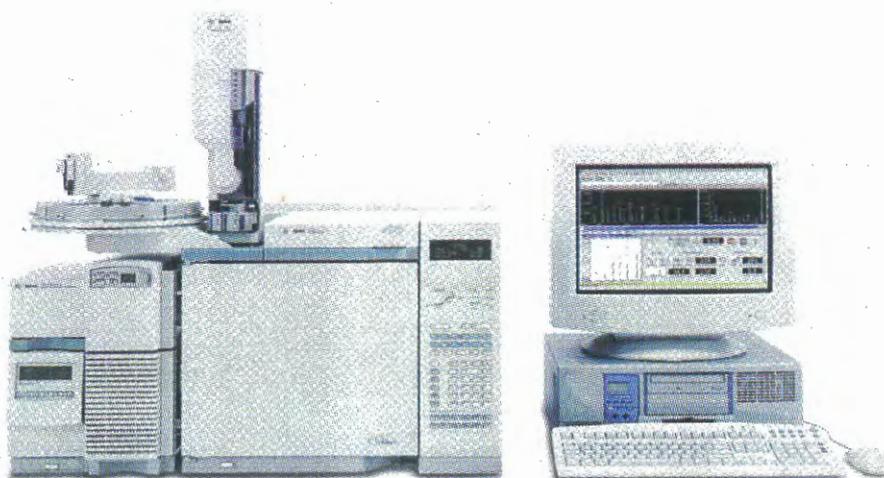


Интерлаб Москва: новые приборы и решения

Компания *InterLab GmbH* - эксклюзивный поставщик оборудования для химического анализа, производимого фирмой *Agilent Technologies (Hewlett-Packard)*. Наиболее популярными приборами в России являются газовые хроматографы моделей *Agilent 6850* и *6890Plus*, высокоэффективный жидкостной хроматограф модели *1100*, автоматизированная система для капиллярного электрофореза, хромато-масс-спектрометрическая система *Agilent 5973N*, анализатор индуктивно-связанной плазмы - масс-спектрометр *Agilent ICP-MS серию 7500*.

Интерлаб также предлагает высокотехнологичное оборудование следующих ведущих мировых производителей и известных фирм:

- ◆ *Tekmar-Dohrmann* - разнообразные парофазные пробоотборники и термодесорберы;
- ◆ *Bio-Rad Laboratories - GmbH* ИК-Фурье-спектрофотометры;
- ◆ *Analytical Controls* - современные решения для анализа бензинов, продуктов газо- и нефтепереработки, группового состава нефтепродуктов;
- ◆ *H. JURGENS & Co. GmbH* - лабораторное оборудование по Каталогу 2000 г.;
- ◆ *Barringer Europe* - экспресс-анализаторы взрывчатых веществ и наркотиков, отличающиеся высочайшей чувствительностью и селективностью;
- ◆ *Alltech Associates, Inc.* - большой выбор необходимых материалов для повседневной работы.



Со склада Москве и под заказ мы предлагаем широкий выбор колонок для газовой хроматографии марки **J&W**, лидера в области разработок и производства капиллярных колонок, и колонки марки **Zorbax** для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

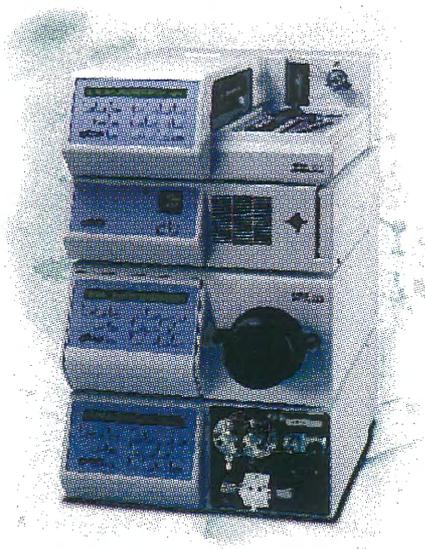
Наши адреса и телефоны:

InterLab Analysetechnik Handels GmbH
Bahnhofstr. 23 A 2232 Deutsch Wagram
Vienna-Austria
Tel: 02247-700611
fax: 02247-700617

Московское представительство
Россия 101472 Москва Вадковский пер., 1
тел.: (095) 973-2033, -2034, -2035, 755-7760,
факс: (095) 755-7761
E-mail: interlab@apg.ru
<http://www.apg.ru>

Фирма BIO-TEK Instruments (США) специализируется на производстве оборудования для лабораторных исследований с 1968 года. Одним из приоритетных направлений ее деятельности является разработка и производство систем для фотометрических исследований. Высокое качество оборудования BIO-TEK подтверждено сертификатом ISO 9001.

Системы для высокоэффективной жидкостной хроматографии HPLC 500



HPLC 500 - универсальная система как для научных исследований, так и для рутинных задач, выполняемых лабораториями различного профиля.

Модули системы:

Насосы - изократические, двойного градиента, тройного градиента, смешивание на стороне высокого и низкого давления.

Детекторы - УФ/видимого диапазона, диодные матрицы, рефрактометрический, электрохимический, спектрофлуориметрический.

Автосамплеры - с фиксированным и программируемым объемом дозирования, широкий диапазон объемов, в том числе для микрохроматографии.

Программное обеспечение - от простых интеграционных программ до систем управления хроматографическими лабораториями.

Дополнительные модули и принадлежности - термостаты, дегазаторы, инжекторы, колонки и др.

Спектрофотометры UVILITE, UVIKON XS, XL, XLplus



Спектральный диапазон 190-1100 нм.

Превосходные технические характеристики

(точность, линейность, разрешение, стабильность, скорость сканирования).

Широкий модельный ряд - возможность выбора оптимального инструмента для Ваших исследований.

Цифровые технологии передачи и обработки данных.

Широкий выбор принадлежностей (автоматические держатели кювет, термостатирование кювет, измерения образцов различной плотности, измерения в проточном режиме).

Приборы для исследований в планшетном формате

- Приборы для иммуноферментного анализа - автоматические фотометры и промыватели ELx800, ELx808, ELx50, ELx405.
- Спектрофотометры для планшетов серии Power Wave, MicroQuant.
- Комбинированные ридеры серий FL600, FLx800 для измерения флуоресценции, люминесценции и абсорбции в планшетах.

МАЭС-10

Многоканальный Анализатор Атомно-Эмиссионных Спектров

Предназначен для анализа элементного состава вещества путем одновременной многоканальной регистрации и компьютерной обработки атомно-эмиссионных спектров. Анализатор МАЭС-10 устанавливается вместо фотокассет на спектрографы (ИСП-30, ДФС-13, ДФС-8, PGS-2 и др.) и вместо ФЭУ на квантометры отечественного (ДФС-10, ДФС-36, ДФС-41, МФС-8 и др.) и иностранного производства, применяемые в установках атомно-эмиссионного анализа.

МАЭС – инструмент для разработки аналитических методик.

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 Роуланда или по поверхности любой формы.

Технические параметры:

Тип детектора	Линейка фотодиодов
Количество фотодиодных линеек	8x2560
Спектральный диапазон чувствительности	200-1100 нм
Длина фоточувствительной зоны	250 мм
Ширина фоточувствительной зоны	1000 мкм
Количество фотодиодов	20*480
Шаг структуры фотодиодной линейки	12,5 мкм
Динамический диапазон (без накопления)	30*000
Время экспозиции	не ограничено
Габаритные размеры МАЭС-10	60x100x270 мм
Габаритные размеры блока питания	100x100x200 мм
Вес МАЭС-10	1.6 кг
Вес блока питания	3.2 кг
Питание от сети	220 В, 50 Гц
Вынос анализатора от компьютера	до 100 м

Программный пакет "Атом" работает в среде Windows-95,98,2000,NT в диалоговом режиме и предоставляет аналитику широкий круг возможностей: визуализация и измерение интенсивности спектральных линий, построение градуировочных графиков, расчет концентрации элементов в пробах, метрологическая оценка и статистическая обработка результатов измерений, вывод результатов анализа на печать. Программный пакет включает базу данных спектрально-аналитической информации, которая может пополняться в процессе работы.

МАЭС объединяет в себе все преимущества фотопластинок и фотоэлектронных умножителей и избавлена от их недостатков.

Основные преимущества:

по сравнению с фотопластинкой:

- ♦ прямое фотоэлектрическое преобразование спектра;
- ♦ широкий диапазон спектральной чувствительности;
- ♦ широкий динамический диапазон;
- ♦ прямой ввод в компьютер и автоматическая обработка спектральной информации;
- ♦ простота ведения базы данных и архивов;
- ♦ отсутствие технологии химической обработки;
- ♦ мгновенное получение результата;
- ♦ отсутствие ошибок ручной обработки.

по сравнению с ФЭУ:

- ♦ высокая квантовая чувствительность (до 95%);
- ♦ широкий динамический диапазон (до 10^8);
- ♦ отсутствие ограничений на количество линий;
- ♦ возможность анализа формы линии;
- ♦ учет фона под линией;
- ♦ автоматическая калибровка спектра по установленным реперным линиям;
- ♦ твердотельная технология, надежность;
- ♦ компактность и малый вес.

МАЭС позволяет провести коренное обновление стандартного спектроаналитического оборудования с минимальными затратами.

Оставьте рутинный труд компьютеру, используйте МАЭС!



ООО "ВМК-Оптоэлектроника"

Россия, 630090, г. Новосибирск-90, пр. Лаврентьева, 3

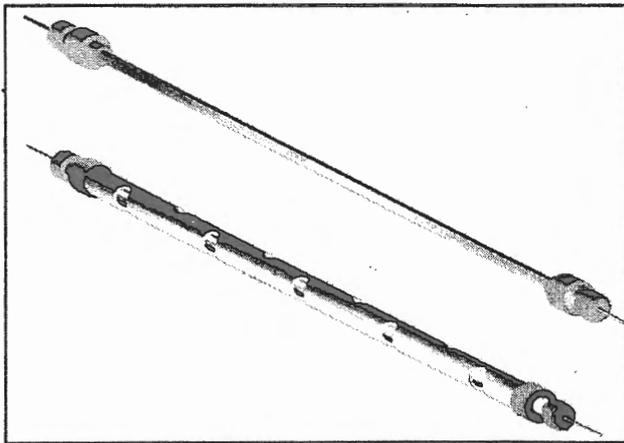
Тел: (3832) 33-33-91, 33-27-79; факс: (3832) 33-33-91.

E-mail: root@vmk.iae.nsk.su, WWW (FTP): vmk.iae.nsk.su



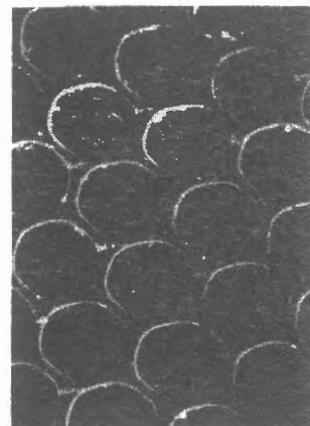
ПОПИКАПИПЛЯРНЫЕ КОПОНКИ ДЛЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ПКК)

Пакет капилляров малого диаметра с иммобилизованными фазами для экспрессного разделения смесей органических соединений, которые могут быть элюированы методом газо-жидкостной хроматографии. Применение ПКК возможно в отечественных и зарубежных хроматографах с насадочными или капиллярными колонками после несложного переустройства систем ввода пробы и регистрации сигнала детектора.



ХАРАКТЕРИСТИКА ПАКЕТА

Длина	200 -1000 мм
Диаметр	2 - 5 мм
Количество капилляров	1200 шт
Диаметр капилляров	20 – 40 мкм
Эффективность колонки	до 20000 теор.тарелок/м
Типы НЖФ	– все используемые в современной капиллярной хроматографии



ПРЕИМУЩЕСТВА

- Ускорение процесса хроматографического разделения в 40-60 раз по сравнению с насадочными колонками
- Возможность элюирования термически лабильных соединений, анализ которых затруднен методом газовой хроматографии
- Возможность использования колонок для сверхкритической флюидной хроматографии

Зарубежные аналоги отсутствуют

Разработка защищена патентом России

Организовано мелкосерийное производство (150-160 ПКК/год).

КОММЕРЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

- ◆ **Поставка изделий на заказ**

Заявки направлять по адресу: ИК СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 5,
Новосибирск, 630090, Россия, телефон: (3832) 34 37 60,
телефакс: (3832) 34 30 56, e-mail: vlad@catalysis.nsk.su

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

Frederic Ford
INTERTECH Corporation
3 Commerce Drive, Suite 301, Atkinson,
NH 03811 USA
Телефон: +1 603 893 95 66
Факс: +1 603 893 95 66
E-mail: intertech@intertech.mv.com

Matthew Grodowski
INTERTECH Corporation
3 Commerce Drive, Suite 301, Atkinson,
NH 03811 USA
Телефон: +1 603 893 95 66
Факс: +1 603 893 95 66
E-mail: intertech@intertech.mv.com

Bert Steinhoff
Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Straße 6-10
D-47269 Duisburg Germany
Телефон: +49 203 7687 0
Факс: +49 203 766 625
E-mail: bs@shimadzu.de

Volkmar Schulz
Technisches Büro Shimadzu, Jena
Max-Steenbeck- Straße 21
D-07745 Jena Germany
Телефон: +49 03641/62 36 24
Факс: +49 03641/62 36 30
E-mail: TBJVS@t-online.de

Аветисян Надежда Николаевна
Рубцовский индустриальный институт
ул. Полевая, 216, 658214 Рубцовск
Телефон: 385 57 4 55 22
Факс: 385 57 3-54 22
E-mail: rii@inst.rubtsovsk.ru

Азарова Ирина Николаевна
Лимнологический институт СО РАН
а/я 4199, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 70
Факс: 395 2 46 04 05
E-mail: hplc@lin.irk.ru

Азарова Ольга Павловна
Омский государственный технический
университет
пр. Мира, 11, 644050 Омск
Телефон: 381 2 65 98 11
Факс: 381 2 65 26 98
E-mail: root@omgtu.omскеlecom.ru

Айсуева Татьяна Санжаевна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1 А, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46-55-79
Факс: 395 2 46-40-50
E-mail: aisu@igc.irk.ru

Акенеев Юрий Анварович
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382-2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: micro@lab506.chtd.tpu.edu.ru

Аккалиева Шолпан Алибековна
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 63 94
E-mail: nauryz@Chem.iatp.kz

Амирова Зарема Канзафаровна
Башкирский республиканский научно-
исследовательский экологический центр
Государственного комитета Республики
Башкортостан по охране окружающей среды
пр. Октября, 147, 450075 Уфа
Телефон: 347 2 31 07 81, 347 2 31 35 03
Факс: 437 2 31 35 03
E-mail: ecocnt@diaspro.com

Андреев Анатолий Васильевич
Государственный научно-исследовательский и
проектный институт редкометаллической
промышленности (ГИРЕДМЕТ)
Б. Толмачевский пер., 5, 109017 Москва
Телефон: 095 135 40 61
Факс: 095 135 40 61
E-mail: ava@sci.lebedev.ru

Анисимова Любовь Сергеевна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382-2 41 58 60
Факс: 382-2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Анкудинова Лариса Николаевна
Сибирский химический комбинат, Завод
разделения изотопов
ул. Курчатова, 1, 636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 49 068
Факс: 382 2 77 14 21

Анкудинов Сергей Михайлович
Сибирский химический комбинат, Завод
разделения изотопов
ул. Курчатова, 1, 636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 49 068
Факс: 382 2 77 14 21

Аношин Геннадий Никитович
Объединенный институт геологии, геофизики и
минералогии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 27 28
Факс: 383 2 33 27 92
E-mail: anosh@uiggm.nsc.ru

Антипов Александр Борисович
Институт оптического мониторинга СО РАН
пр. Академический, 10/3, 634055 Томск
Телефон: 382 2 25 99 23
Факс: 382 2 25 89 50
E-mail: kabanov@iom.tsc.ru

Арендарский Дмитрий Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 39 73 04
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: dimar@catalysis.nsk.su

Архипов Сергей Алексеевич
Новосибирская государственная
медицинская академия
Красный проспект, 52, 630091 Новосибирск
Телефон: 383 2 25-88-87

Балбекина Наталья Геннадьевна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1а, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 18 37
Факс: 395 2 46 40 50
E-mail: psi@igc.irk.ru

Балдин Михаил Николаевич
Конструкторско-технологический институт
геофизического и экологического
приборостроения СО РАН
пр. Академика Коптюга, 3/6,
630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 27 11
Факс: 383 2 33 29 04
E-mail: majak@uiggm.nsc.ru

Барам Григорий Иосифович
Лимнологический институт СО РАН
а/я 4199, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 70
Факс: 395 2 46 04 05
E-mail: baram@mail.ru

Баскин Захар Лейзерович
Государственный педагогический университет
ул. Ленина, 111, 610002 Киров
Телефон: 833 61 3 11 21

Баталова Валентина Николаевна
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 43 10
E-mail: mikl@xf.tsu.ru

Беднаржевский Сергей Станиславович
Институт нелинейных измерений РАН,
Сибирское отделение
Университетский пр., 2, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 48 62 49
Факс: 383 2 48 62 49
E-mail: vostok_kcb@online.nsk.su

Бейзель Нина Федоровна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 19 65
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: beisel@che.nsk.su

Беклемишев Михаил Константинович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 119899 Москва, ГСП-3
Телефон: 095 939 54 68
Факс: 095 932 88 46
E-mail: mkb@analyt.chem.msu.ru

Беликова Алина Сергеевна
Лимнологический институт СО РАН
а/я 4199, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 70
Факс: 395 2 46 04 05
E-mail: hplc@lin.irk.ru

Белов Андрей Борисович
Вариан Гезельшафт м.б.Х.
Хлебный пер., 19А, 121069 Москва
Телефон: 095 937 4280
Факс: 095 937 4281
E-mail: varian@glas.apc.org

Белолипцева Галина Михайловна
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
Астраханская, 83, 410026 Саратов
Телефон: 845 2 51 64 11
E-mail: ShtykovSN@info.sgu.ru

Белых Л.И.
Иркутский государственный университет,
НИИ биологии при ИГУ
а/я 24, 664003 Иркутск
Факс: 395 2 34 52 07
E-mail: root@bio.isu.runnet.ru

Беляев Александр Вячеславович
INTERTECH Corporation, Красноярское
представительство
ул. Гладкова, 6, 12 этаж, 660012 Красноярск
Телефон: 391 2 36 14 90
Факс: 391 2 66 67 86
E-mail: inkra@online.ru

Беляев Андрей Владимирович
Московская Государственная Академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
пр. Вернадского, 86, 117571 Москва
Телефон: 095 434 8102
Факс: 095 434 8444
E-mail: tetran@deol.ru

Беляев Сергей Николаевич
Представительство ЛЕСО на Урале
Красноармейская, 9, 620219 Екатеринбург
Телефон: 343 2 55 25 29
Факс: 343 2 56 16 43
E-mail: lecoural@etel.ru

Березиков Николай Александрович
Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов
пр. Ленина, 8, 620014 Екатеринбург
Телефон: 343 2 58 07 21
Факс: 343 2 58 07 21
E-mail: sergienkon@mail.ru

Бессарабова И.М.
Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
E-mail: chemics@chem.iatp.kz

Богданова Татьяна Фоминична
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 3 832 34 46 45
Факс: 383 2 34 47 52
E-mail: bogd@nioch.nsc.ru

Борисова Наталья Владимировна
Кемеровский государственный университет
ул. Красная, 6, 650043 Кемерово
Телефон: 384 2 23 06 05
Факс: 384 2 23 38 85
E-mail: tramp@kemsu.ru

Брянский Борис Яковлевич
Омский государственный педагогический университет
наб. Тухачевского, 14, Омск
Телефон: 381 2 23 13 22
E-mail: ipcenter@omsk.edu

Букарь Виктор Петрович
Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция
Института минералогии, геохимии и кристаллов редких элементов РАН и ЕПР
140192 пл. Малышево, Раменский р-он,
Московской обл.
Телефон: 096 46 4 11 41
Факс: 096 46 4 14 53

Булавченко Александр Иванович
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 39 13 49
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: bulavch@che.nsk.su

Бурмистров Юрий Миланович
Институт ядерных исследований РАН
ул. Онежская, 47-134, 125413 Москва
Телефон: 095 135 4061
Факс: 095 135 4061
E-mail: ava@sci.lebedev.ru

Буряков Игорь Александрович
Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения СО РАН
пр. Академика Коптюга, 3/6,
630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 27 11
Факс: 383 2 33 29 04
E-mail: majak@uiggm.nsc.ru

Бухбиндер Георгий Львович
INTERTECH Corporation,
Красноярское представительство
ул. Гладкова, 6, 12 этаж, 660012 Красноярск
Телефон: 391 2 36 14 90, 383 2 33 53 15
Факс: 391 2 66 67 86
E-mail: inkra@online.ru, intertech@nsu.ru

Валл Галина Адриановна
ВостСибНИИГГиМС
ул. Декабрьских событий, 29, 664026 Иркутск
Телефон: 395 2 34 40 47
E-mail: vall@irk.ru

Васильева Ирина Евгеньевна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1А, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 18 37
Факс: 395 2 46 40 50
E-mail: vasira@igc.irk.ru

Вершинин Вячеслав Исаакович
Омский государственный университет
пр. Мира 55а, 644077 Омск
Телефон: 381 2 64 24 85
Факс: 381 2 64 12 01
E-mail: vershin@univer.omsk.su

Владимирова Людмила Иосифовна
НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета
бульв. Гагарина, 20, 664003 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 60
Факс: 395 2 33 21 40
E-mail: vlad@chen.isu.ru

Власов Анатолий Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: a.vlasov@catalysis.nsk.su

Волкова Нина Федоровна
ГУП ПО «Новосибирский приборный завод»
Отдел охраны труда, 630049 Новосибирск
Телефон: 383 2 28 33 46
Факс: 383 2 26 94 22
E-mail: volkov@krf.ref.nstu.ru

Галдина Наталья Вячеславовна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 30 12 59
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: gald@che.nsk.su

Галеева Алина К.
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 19 30
Факс: 327 2 92 37 31

Галимов Равиль Васильевич
Новосибирская Региональная научно-
общественная организация "Естественная
эндоэкология человека и животных"
а/я 45, 630559 Кольцово, Новосибирской обл.
Телефон: 383 2 46 33 65
Факс: 383 2 46 33 65

Гаранин Виктор Геннадьевич
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 19 65
Факс: 3832 34-44-89
E-mail: vs@che.nsk.su

Генина Елена Юрьевна
Институт оптического мониторинга СО РАН
пр. Академический, 10/3, 634055 Томск
Телефон: 382 2 25 99 23
Факс: 382 2 25 89 50
E-mail: kabanov@iom.tsc.ru

Герасимов Павел Александрович
Объединенный институт геологии, геофизики и
минералогии СО РАН
ул. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 39 64 48
Факс: 383 2 33 27 92
E-mail: pasha@uiggm.nsc.ru

Герасимова Альбина Ивановна
Кузбасский государственный технический
университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 23 05 76
Факс: 384 2 36 16 87

Глухов Геннадий Георгиевич
НИИ ядерной физики при ТПУ
пр. Ленина, 2а, 634050 Томск
Телефон: 382 2 78 28 25
Факс: 382 2 78 23 49
E-mail: vva@npi.tpu.ru

Глызина Ольга Юрьевна
Лимнологический институт СО РАН
ул. Улан-Баторская, 3, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 70
Факс: 395 2 46 04 05
E-mail: hplc@lin.irk.ru

Голов Павел
Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Straße 6-10
D-47269 Duisburg Germany
Телефон: +49 203 76 87 221
Факс: +49 203 76 87 680
E-mail: golov@shimadzu.de

Головацкий Юрий Артемович
Институт оптического мониторинга
СО РАН
пр. Академический, 10/3, 634055 Томск
Телефон: 382 2 25 99 23
Факс: 382 2 25 89 50
E-mail: kabanov@iom.tsc.ru

Головина Валентина Владимировна
Институт химии и химической технологии
СО РАН
ул. К. Маркса, 42, 660049 Красноярск
Телефон: 391 2 23 86 48
Факс: 391 2 23 86 58
E-mail: cnv@icct.krsk.infotel.ru

Головнев Николай Николаевич
Красноярский государственный университет
пр. Свободный 79, 660041 Красноярск
Телефон: 391 2 44 53 31
Факс: 391 2 44 86 25
E-mail: complex@krasu.Ru

Голубцов Итен Вячеславович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 119899 Москва, ГСП-3
Телефон: 095 939 3186
Факс: 095 751 5018
E-mail: YAS@radio.chem.msu.ru

Гончаров Владимир Борисович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 36 79
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: gvb@catalysis.nsk.su

Горюнова Светлана Михайловна
Казанский государственный технологический
университет
ул. К. Маркса, 68, 420112 Казань
Телефон: 843 2 36 61 90
E-mail: gsm@kstu.ru

Гражданников Александр Евгеньевич
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 17 49
Факс: 383 2 34 47 52
E-mail: benzol@nioch.nsc.ru

Гребенщикова Марина Александровна
Восточно-Сибирский государственный
технологический университет
ул. Ключевская, 40-а; 670013 Улан-Удэ
Телефон: 301 22 37 33 74
Факс: 301 22 33 37 06
E-mail: tanganov@rambler.ru

Григорьева Тамара Николаевна
Объединенный институт геологии, геофизики и
минералогии СО РАН
ул. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 29 03
Факс: 383 2 33 27 92
E-mail: moroz@uiggm.nsc.ru

Грузнов Владимир Матвеевич
Конструкторско-технологический институт
геофизического и экологического
приборостроения СО РАН
пр. Академика Коптюга, 3/6,
630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 27 11
Факс: 383 2 33 29 04
E-mail: majak@uiggm.nsc.ru

Гузьяева Марина Юрьевна
Институт химии нефти СО РАН
Академический пр., 3, 634055 Томск
Телефон: 382 2 25 95 97
Факс: 382 2 25 84 57
E-mail: tur@ipc.tsc.ru

Гусакова Наталья Николаевна
Саратовский государственный аграрный
университет им. Н.И. Вавилова
Театральная пл.1, 410600 Саратов
Телефон: 845 2 26 09 70
Факс: 845 2 26 61 70
E-mail: agm@ssau.saratov.ru

Гуськова Валентина Петровна
Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности
Бульвар Строителей, 47, 650060 Кемерово
Телефон: 284 2 73-41 03
Факс: 284 2 73 41 03
E-mail: tmm@mail.kemtipp.ru

Данилова Дарья Анатольевна
Уральский государственный технический
университет
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург
Телефон: 343 2 75 44 36
Факс: 343 2 75 01 96
E-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Демидова Марина Геннадьевна
Институт неорганической химии
СО РАН
пр. Лаврентьева 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 32 48
Факс: 383 2 34 44 59
E-mail: demidova@che.nsk.su

Демидов Вячеслав Петрович
АО «Новосибирский завод конденсаторов»
ул. Богдана Хмельницкого, 94,
630110 Новосибирск
Телефон: 383 2 76 33 02
Факс: 383 2 76 33 02

Дерендяев Борис Григорьевич
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 32 51
Факс: 383 2 34 47 52
E-mail: der@nioch.nsc.ru

Дзеранова Клара Борисовна
Северо-Осетинский государственный
университет им. К.Л. Хетагурова
ул. Ватутина, 46, 362025 РСО-Алания,
Владикавказ
Телефон: 867 2 33 00 00
Факс: 867 2 74 31 91
E-mail: chemistry@nosu.ru

Домбровская Маргарита Адамовна
Уральский государственный технический
университет
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург
Телефон: 343 2 75 44 36
Факс: 343 2 75 01 96
E-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Дорофеева Светлана Владимировна
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
ул. Астраханская, 83, СГУ, I корпус,
410026 Саратов
Телефон: 845 2 51 64 11
E-mail: ShtykovSN@info.sgu.ru

Дудинский Владимир Федорович
Лимнологический институт СО РАН
а/я 4199, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 70
Факс: 395 2 46 04 05
E-mail: hplc@lin.irk.ru

Дуймакаев Шамиль Исакович
Ростовский государственный университет
ул. Зорге 5, 344090 Ростов-на-Дону
E-mail: gorizont@rsd.ru

Дуккардт Л.Н.
Пятигорская государственная фармацевтическая академия
ул. Калинина, 11, 357532 Пятигорск
Телефон: 865 33 94 474
Факс: 865 33 93 116
E-mail: pgfa@megalog.ru

Дычко Константин Александрович
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 39 93, 382 2 42 38 21
Факс: 382 2 42 39 93
E-mail: dk@xf.tsu.tomsk.su

Евдокимов Константин Юрьевич
Вариан Гезельшафт м.б.Х.
Хлебный пер., 19А, 121069 Москва
Телефон: 095 937 4280
Факс: 095 937 4281
E-mail: varian@glas.apc.org

Евтеев Андрей Владимирович
ООО "Биолайн"
Пироговская наб., 21, Бизнес-центр "Нобель",
194044 Санкт-Петербург
Телефон: 812 320 4949
Факс: 812 320 4940
E-mail: main@bioline.ru

Екельчик Ирина Владимировна
Томский государственный университет
пр. Ленина, 36, 634050 Томск
Телефон: 383 2 42 43 10
E-mail: mgm@xf.tsu.ru

Ермакова Надежда Александровна
Тюменский государственный университет
ул. Семакова, 10, 625003 Тюмень
Телефон: 3452 46 29 80
Факс: 3452 46 19 30
E-mail: nermacova@tsu. tmn. Ru

Ефименко Александр Павлович
ООО СИБЕРТЕХ
ул. Русская, 43, 630058 Новосибирск
Телефон: 383 2 39 94 03
Факс: 383 2 39 94 03
E-mail: root@sibertech.nsk.su

Ефремов Владимир Михайлович
Сибирский химический комбинат,
Радиохимический завод
ул. Курчатова, 1, 636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 69 398
Факс: 382 42 77 14 21

Жалсараев Батоболот Жалсараевич
Геологический институт СО РАН
ул. Сахьяновой, 6а, 670047 Улан-Удэ
Телефон: 301 23 34 645
Факс: 301 23 36 024
E-mail: angin@burnet.ru

Жейвот Валентина Ивановна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 37 64
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: val@catalysis.nsk.su

Живописцев Виктор Петрович
Пермский государственный университет
ул. Букирева, 15, 614600 Пермь
Телефон: 342 2 39 65 54
Факс: 342 2 33 39 83
E-mail: toropov@psu.ru

Жиляева Татьяна Валерьевна
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1, 664003 Иркутск
E-mail: GUZUK@mail.ru

Жуков Сергей Рюрикович
Фирма PerkinElmer
ул. Косыгина 19, 117334 Москва
Телефон: 095 935 8888
Факс: 095 564 8787
E-mail: shevchtn@eur.perkin-elmer.com

Журавская Эмилия Емельяновна
НИИ терапии СО РАМН
Владимировский спуск, 2а, 630003 Новосибирск
Телефон: 383 2 29 32 51
Факс: 383 2 29 32 51
E-mail: root@itr.nsu.ru

Зайков Александр Анатольевич
Производственное объединение
«Электрохимический завод», ЦЗЛ
663690, Зеленогорск, Красноярского края
Телефон: 391 69 2 22 22, доп. 9 41 27
Факс: 391 69 2 12 62
E-mail: mgg2@ecp.kts.ru

Заккас Наталья Павловна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Факс: 3832 344489
E-mail: shelp@che.nsk.su

Залетина Марина Михайловна
Эколого-аналитическая ассоциация
"Экоаналитика"
Ленинские горы, МГУ, 119899 Москва, ГСП-3
Телефон: 095 939 5564
Факс: 095 939 4675
E-mail: julia@analyt.chem.msu.ru

Замараева Людмила Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 27 58
Факс: 383 2 34 27 58
E-mail: fund@catalysis.nsk.su

Замулина Татьяна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 12 97
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: zam@catalysis.nsk.su

Заславец Виталий Дмитриевич
Бийский олеумный завод
659315 Бийск
Телефон: 385 4 23 13 39

Захарова Эльза Арминовна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Захарчук Нина Федоровна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 19 65
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: saprykin@che.nsk.su

Заякина Светлана Борисовна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 35 68
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: krug@che.nsk.su

Зирка Александр Анатольевич
ОАО Институт "Гидроцветмет"
Зеленая Горка, 1, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 32 43 34
Факс: 383 2 32 00 33

Золотов Юрий Александрович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 119899 Москва, ГСП-3
Телефон: 095 939 5564, 236 53 27
Факс: 095 939 46 75, 095 952 34 20
E-mail: zolotov@analyt.chem.msu.ru

Иванов Александр Вадимович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 119899 Москва, ГСП-3
Телефон: 095 939 44 16
E-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru

Иванов Юрий Алексеевич
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 55 25
Факс: 382 2 41 55 25

Иванов Юрий Игоревич
Кемеровский государственный университет
Ленинградский пр., 5а, 650065 Кемерово
Телефон: 384 2 23 35 27
Факс: 384 2 23 38 85
E-mail: sensor@kemsu.ru

Иванова Наталья Александровна
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
ул. Астраханская, 83, 410026 Саратов
Телефон: 845 2 51 69 57
E-mail: KleninVJ@info.sgu.ru

Иголинская Наталья Михайловна
Кузбасский технический университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 26 30 07
Факс: 384 2 36 16 87

Ильичева Инна Борисовна
ОАО «Сибнефть», Омский НПЗ
644040, Омск-40
Телефон: 381 2 22 44 52
Факс: 381 2 22 44 52

Ильюша Татьяна Григорьевна
Красноярский завод цветных металлов
Транспортный проезд 1, 660027 Красноярск
Телефон: 391 2 62 94 14
Факс: 391 2 62 94 14
E-mail: info@knfmp.ru

Исаев Рауль Нигматович
Алтайский государственный университет
ул. Димитрова, 66, 656099 Барнаул
Телефон: 385 2 41 67 07
Факс: 385 2 22 28 75
E-mail: markin@chemwood.dcn-asu.ru

Исмагилов Муслим Салимович
ОАО Центр новых технологий глубокой
переработки углей и сертификации "Уголь-С"
а/я 2309, 650044 Кемерово
Телефон: 384 2 36 08 26
Факс: 384 2 25 08 95
E-mail: muslim@coal-c.ru

Калашников Дмитрий Владимирович
Омский государственный университет
пр. Мира, 55-а, 644077 Омск
Факс: 381 2 64 12 01
E-mail: dvkcorp@mail.ru

Калугина С.М.
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
E-mail: chemics@chem.iatp.kz

Калякин Сергей Николаевич
Институт химии и химической технологии
СО РАН
ул. К. Маркса, 42, 660049 Красноярск
Телефон: 391 2 27 38 51
Факс: 391 2 23 86 58
E-mail: Kalyakina@mail.ru

Калякина Ольга Петровна
Красноярский государственный университет
пр. Свободный, 79, 660041 Красноярск
Телефон: 391 2 44 55 31
Факс: 391 244 34 87
E-mail: Kalyakina@mail.ru

Капитонов Альберт Николаевич
Аналитический центр ЯНЦ СО РАН
ул. Октябрьская, 1, 677891 Якутск
Телефон: 411 2 44 66 65
Факс: 411 2 44 66 65

Карачева Ирина Николаевна
Завод «Саянская фольга» ОАО ОКСА
а/я 275, 655600 Саяногорск, Республика Хакасия
Телефон: 390 42 7 37 50
Факс: 390 42 2 36 01
E-mail: kulagin@sayan.sibal.ru

Касьянова Ольга Викторовна
Кузбасский государственный технический
университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 23 10 06
Факс: 384 2 36 16 87
E-mail: bev@kuzstu.ac.ru

Качин Сергей Васильевич
Красноярский государственный университет
пр. Свободный, 79, 660041 Красноярск
Телефон: 391 2 44 55 31
Факс: 391 2 44 34 87
E-mail: kachin@lan.krasu.ru

Кашулина Татьяна Григорьевна
Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. В.И. Тананаева
Кольского научного центра
Академгородок, ул. Ферсмана 26а,
184200 Апатиты
Телефон: 815-55 79 304
E-mail: lab32@chemy.kolasc.net.ru

Кировская Ираида Алексеевна
Омский государственный технический
университет
пр. Мира, 11, 644050 Омск
Телефон: 381 2 65 98 11
Факс: 381 2 65-26-98
E-mail: root@omgtu.omsktelecom.ru

Кирюхина Елена Дмитриевна
Лимнологический институт СО РАН
а/я 4199, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 70
Факс: 395 2 46 04 05
E-mail: hplc@lin.irk.ru

Киселева Маина Александровна
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 43 10
Факс: 382 2 42 39 93
E-mail: mikl@xf.tsu.ru

Князева Елена Петровна
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 3822 -424040
E-mail: mgm@xf.tsu.tomsk.su

Ковальская Галина Александровна
Институт химической кинетики и горения
СО РАН
Институтская ул., 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 34 99
E-mail: kovalska@ns.kinetics.nsc.ru

Ковековдова Лидия Тихоновна
Тихоокеанский научно-исследовательский
рыбохозяйственный центр
туп. Шевченко, 4, 690600 Владивосток
Факс: 423 2 25 77 36
E-mail: ROOT@TINRO.MARINE.SU

Кожанова Людмила Алексеевна
Лимнологический институт СО РАН, ЗАО
Институт хроматографии "ЭкоНова"
а/я 4199 664033 Иркутск а/я 512
Телефон: 383 2 34 43 66
Факс: 383 2 34 33 21
E-mail: kozhanova@econova.nsk.su

Кожевников Игорь Викторович
Чувашский государственный университет
Московский пр. 15, 428015 Чебоксары
Телефон: 835 2 49 87 01
Факс: 835 2 42 80 90
E-mail: kiv@chuvsu.ru

Козель Наталия Анатольевна
Красноярский государственный университет
пр. Свободный, 79, 660041 Красноярск
Телефон: 391 2 44 55 31
Факс: 391 2 44 34 87
E-mail: n_kozel@mail.ru

Кокочкин Василий Васильевич
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 30 12 59
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: Olga@che.nsk.su

Колмогоров Юрий Петрович
Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 23 07

Колобкова Любовь Александровна
ОАО «Новосибирский завод редких металлов»
ул. Демьяна Бедного, 73, 630005 Новосибирск
Телефон: 383 2 24 86 96, доп. 3 32
Факс: 383 2 24 59 31

Компанцева Евгения Владимировна
Пятигорская государственная фармацевтическая академия
ул. Калинина, 11, 357532 Пятигорск
Телефон: 865 33 94 474
Факс: 865 33 93 116
E-mail: pgfa@megalog.ru

Конакбаева Элла Галиевна
Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 92 18 32
Факс: 327 2 92 37 31

Корда Тамара Макаровна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 19 65
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: korda@che.nsk.su

Коренман Яков Израильевич
Воронежская государственная технологическая академия
пр. Революции, 19, 394000 Воронеж
Телефон: 073 2 55 7 62
Факс: 073 2 55 42 67
E-mail: post@vgta.vrn.ru

Коробецкий Игорь Андреевич
ОАО Центр новых технологий глубокой переработки углей и сертификации "Уголь-С" а/я 2309, 650044, Кемерово
Телефон: 384 2 36 08 26
Факс: 384 2 25 08 95
E-mail: kia@coal-c.ru

Косарев Антон Валериевич
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
ул. Астраханская, 83, СГУ, 410026 Саратов
E-mail: step00@mail.ru

Костенко Ольга Васильевна
Кузбасский государственный технический университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 23 10 06
Факс: 384 2 36 16 87
E-mail: bev@kuzstu.ac.ru

Кошчева Ольга Сергеевна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 30 12 59
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: Olga@che.nsk.su

Краснопевцева Галина Борисовна
Центр Госсанэпиднадзора в Новосибирской области
ул. Челоскинцев, 7а, 630132 Новосибирск
Телефон: 383 2 20 24 10
Факс: 383 2 20 28 75
E-mail: oblsun@obladm.nso.su

Крестьянинов Павел Алексеевич
НИИ Химии при ННГУ
пр. Гагарина, 23/5, 603600 Н.Новгород
Телефон: 831 2 65 73 62
Факс: 831 2 35 64 80
E-mail: nto@ichem.unn.runnet.ru

Круглов Эдуард Александрович
Башкирский республиканский научно-исследовательский экологический центр Государственного комитета Республики Башкортостан по охране окружающей среды
пр. Октября, 147, 450075 Уфа
Телефон: 347 2 31 07 81
Факс: 437 2 31 35 03
E-mail: ecocnt@diaspro.com

Крылов Валентин Алексеевич
Институт химии высоко чистых веществ РАН
ул. Тропинина, 49, 603600 Н.Новгород
Телефон: 831 2 66 83 37
Факс: 831 2 66 86 66
E-mail: krylov@hp.nnov.su

Крылов Евгений Викторович
Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения СО РАН
пр. Академика Коптюга, 3/6, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 30 12
E-mail: ekr@uiggm.nsc.ru

Куванчева Акмарал Мухамбетовна
Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 19 30
Факс: 327 2 92 37 31
E-mail: loya2@mail.ru

Кудреева Лейла Кадирсизовна
Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 19 30
Факс: 327 2 92 37 31
E-mail: loya@inbox.ru

Кудрин Виктор Ефимович
Специализированная инспекция
государственного
экологического контроля и анализа
Госкомэкологии Новосибирской области
Красный пр., 82, 630091 Новосибирск
Отдел охраны труда, 630049 Новосибирск
Телефон: 383 2 15 06 41
Факс: 383 2 15 06 41
E-mail: kudrin@online.sinor.ru

Кузнецова Лариса Федоровна
Бийский олеумный завод
659315 Бийск
Телефон: 385 4 23 13 39

Кузнецова-Пименова Татьяна Владимировна
ЗАО «Редмет»
ул. Демьяна Бедного, 73, 630005 Новосибирск
Телефон: 383 2 24 34 91
Факс: 383 2 24 34 87

Кузьмин Михаил Иванович
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1 А 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 05 00
Факс: 395 2 46 40 50
E-mail: mikuzmin@igc.irk.ru

Куриленко Людмила Николаевна
Институт химии ДВО РАН
пр. Столетия Владивостока, 159,
690022 Владивосток
Телефон: 423 2 31 33 08
Факс: 423 2 31 18 89
E-mail: chemi@online.ru

Курневич Борис Алексеевич
АОЗТ «ЭКРОС»
пр. Димитрова, 4, 630004 Новосибирск
Телефон: 383 2 10 20 03
Факс: 383 2 10 08 66
E-mail: ekros@online.nsk.su

Курьшева Людмила Ивановна
ФГУП «Новосибирский аффинажный завод»
ул. Кирова, 103, 630008 Новосибирск
Телефон: 383 2 66 14 23
Факс: 383 2 66 10 71
E-mail: naz@online.sinor.ru

Кутвицкий Валентин Александрович
Московская Государственная Академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
просп. Вернадского, 86, 117571 Москва
Телефон: 095 434 8102
Факс: 095 434 8444
E-mail: tetran@deol.ru

Куценогий Константин Петрович
Институт химической кинетики и горения
СО РАН
Институтская ул., 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 48 64
Факс: 383 2 34 23 50
E-mail: koutsen@ns.kinetics.nsc.ru

Лебедев Константин Сергеевич
Новомосковский институт РХТУ
им. Д.И. Менделеева
ул. Садовского, 13, 301670 Новомосковск,
Тульская область
Телефон: 087 62 42 613
Факс: 087 62 47 871
E-mail: lekon@gala.net

Левенец Владимир Викторович
Национальный научный центр «Харьковский
физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, 61108 Украина, Харьков
Телефон: 057 2 40 42 22
Факс: 057 2 35 17 03
E-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

Леонова Галина Александровна
Объединенный институт геологии,
геофизики и минералогии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 23 07
E-mail: leonova@uiggm.nsc.ru

Лепихова Виктория Анатольевна
Южно-Российский государственный
технический университет
ул. Просвещения, 132,
346428 Новочеркасск, Ростовская область
Телефон: 863 52 55 327
E-mail: smspm@srstu.novoch.ru

Ли Наталья Геннадьевна
Институт биологических проблем
криолитозоны ЯНЦ СО РАН
пр. Ленина, 41, 677007 Якутск,
Республика Саха
Телефон: 411 2 44 47 94
E-mail: izyak@online.ru

Лисненко Дмитрий Георгиевич
Уральский государственный технический
университет
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург
Телефон: 343 2 75 44 36
Факс: 343 2 75 01 96
E-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Литвак Галина Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56

Ложникова Татьяна Владимировна
Омский государственный технический университет
пр. Мира, 11, 644050 Омск
Телефон: 381 2 65 98 11
Факс: 381 2 65 26 98
E-mail: root@omgtu.omскеlecom.ru

Лосев Владимир Николаевич
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
пр. Свободный, 79, 660041 Красноярск
Телефон: 391 2 44 56 59
Факс: 391 2 44 56 59
E-mail: siickristall@mail.ru

Лунев Михаил Иванович
Центральный НИИ агрохимического обслуживания сельского хозяйства ЦИНАО
ул. Прянишникова, 31-А, 127550 Москва
Телефон: 095 976 1981
Факс: 095 976 1981
E-mail: ecolan@garnet.ru

Луппу Владислав Борисович
Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения СО РАН
пр. Академика Коптюга, 3/6, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 27 11
Факс: 383 2 33 29 04
E-mail: majak@uiggm.nsc.ru

Любимов Михаил Владимирович
Вариан Гезельшафт м.б.Х.
Хлебный пер., 19А, 121069 Москва
Телефон: 095 937 4280
Факс: 095 937 4281
E-mail: varian@glas.apc.org

Любочко Владимир Александрович
Институт химии и химической технологии СО РАН
Академгородок, а/я 26802, 660036 Красноярск
Телефон: 391 2 43 95 23
E-mail: itp@krsk.infotel.ru

Лямина Галина Владимировна
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 63 39
E-mail: mgm@xf.tsu.ru

Макась Алексей Леонидович
Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения СО РАН
пр. Академика Коптюга, 3/6, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 30 32
Факс: 383 2 33 29 04
E-mail: glue@uiggm.nsc.ru

Малахов Владислав Вениаминович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 31 60
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: malakhov@catalysis.nsk.su

Малахова Ольга Васильевна
Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 19 30
E-mail: loya@inbox.ru

Малинин Геннадий Федорович
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 119899 Москва, ГСП-3
Телефон: 095 939 31 86
Факс: 095 751 50 18
E-mail: YAS@radio.chem.msu.ru

Малых Елена Анатольевна
Южно-Российский государственный технический университет
ул. Просвещения, 132, 346428 Новочеркасск, Ростовская область
Телефон: 863 52 55 32
E-mail: smspm@srstu.novoch.ru

Марьянов Борис Михайлович
Томский государственный университет
пр. Ленина, 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 43 10
E-mail: mgm@xf.tsu.ru

Матакова Рэма Нурлиевна
Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 63 94
E-mail: U_Maxa@mailkazsu.uni.sci.kz

Матасова Светлана Александровна
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 39 93
Факс: 382 2 42 39 93
E-mail: dk@xf.tsu.tomsk.su

Матвеева Татьяна Николаевна
Томский государственный университет
пр. Ленина, 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 38 21
Факс: 382 2 42 39 93
E-mail: mikl@xf.tsu.ru

Матиенко Екатерина Леонидовна
ИВМ ОмГАУ
644000 Омск
E-mail: she@occ.ru

Медведовская Инна Иосифовна
Омский государственный университет
пр. Мира 55а, 644077 Омск
Телефон: 381 2 22 29 46

Мезенцев Константин Владимирович
Кузбасский государственный технический университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 23 05 76
Факс: 384 2 36 16 87
E-mail: bev@kuzstu.ac.ru

Мельник Наталья Александровна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр
л. Ферсмана, 26а, 184200 Апатиты, Мурманской обл.
Телефон: 815 5 57 92 86
Факс: 815 5 57 64 25
E-mail: root@chemy.kolasc.net.ru

Мельников Николай Григорьевич
Институт оптического мониторинга СО РАН
пр. Академический, 10/3, 634055 Томск
Телефон: 382 2 25 88 29
Факс: 382 2 25 89 50
E-mail: kabanov@iom.tsc.ru

Мельничук Татьяна Анатольевна
ГНЦ РФ ОАО «Уральский институт металлов»
пр. Ленина 101, кор. 2, 620219
ГСП 174 Екатеринбург
Телефон: 343 2 75 76 44
Факс: 343 2 74 14 33
E-mail: uim@dialup.utk.ru

Метелев Александр Юрьевич
Институт химии ДВО РАН
пр. Столетия Владивостока, 159,
690022 Владивосток
Телефон: 423 2 311-655
E-mail: vcic@mail.primorye.ru

Мешалкин Юрий Петрович
Новосибирский государственный технический университет
пр. Карла Маркса, 20, 630092 Новосибирск
Телефон: 383 2 46 06 75
Факс: 383 2 22 74 40
E-mail: eldivypm@ref.nstu.ru

Михайленко Елена Леонидовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 37 67
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: milena@catalysis.nsk.su

Михайлова Лилия Константиновна
Сибирский химический комбинат, Научно-исследовательский и конструкторский институт НИКИ СХК
ул. Курчатова, 1, 636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 43 168
Факс: 382 2 77 14 21

Михеева Елена Валентиновна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Мовчан Наталья Ивановна
Казанский государственный технологический университет
ул. К. Маркса, 68, 420112 Казань
E-mail: umar@dionis-kstu.bancorp.ru

Молчанова Елена Ивановна
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, 1, 664003 Иркутск
Телефон: 395 2 46 45 04
E-mail: smagunova@mail.ru

Мороз Татьяна Николаевна
Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 29 03
Факс: 383 2 33 27 92
E-mail: moroz@uiggm.nsc.ru

Морозова Елена Николаевна
ООО "Биолайн"
ул. Ленина, 12, офис 611, 630099 Новосибирск
Телефон: 383 2 22 73 66
Факс: 383 2 11 94 47
E-mail: bioline@online.nsk.su

Мусабекова А.А.
Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
E-mail: chemics@chem.iatp.kz

Нагулин Юрий Семенович
ЦКБ "Фотон", Казанское оптико-механическое объединение
ул. Станционная, 2, 420075 Казань
Телефон: 843 2 74 14 91
Факс: 843 2 74 33 81
E-mail: photon@mi.ru

Назаров Борис Федорович
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 55 25
Факс: 382 2 41 55 25
E-mail: ta@mail.tomsknet.ru

Назимов Сергей Александрович
ОАО Центр новых технологий глубокой
переработки углей и сертификации "Уголь-С"
а/я 2309, 650044 Кемерово
Телефон: 3 842 36 08 26
Факс: 3 84 2 25 08 95
E-mail: sergey@coal-c.ru

Наумова Людмила Борисовна
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 43 10
E-mail: dk@xf.tsu.tomsk.su

Наурызбаев Михаил Касымович
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 92 00 08
Факс: 327 2 92-3731
E-mail: nauryz@chem.iatp.kz

Начинкин Алексей Александрович
ЗАО «МЕТА»
а/я 254, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 76 73
Факс: 383 2 33 87 17
E-mail: meta@meta.nsk.ru

Недашковский Александр Павлович
Тихоокеанский океанологический институт
ДВО РАН
ул. Балтийская, 3, 690041 Владивосток
Телефон: 423 2 31 30 80
Факс: 423 2 31 25 73
E-mail: pacific@online.marine.su

Неелова Ольга Владимировна
Северо-Осетинский государственный
университет им. К.Л. Хетагурова
ул. Ватутина, 46, 362025 РСО-Алания,
Владикавказ
Телефон: 867 2 33 00 00
Факс: 867 2 74 31 91
E-mail: chemistry@nosu.ru

Нелюбина Наталья Васильевна
Кемеровский государственный университет
ул. Красная, 6, 650099 Кемерово
Телефон: 384 2 23 38 85
Факс: 384 2 23 38 85
E-mail: eprlab@kemsu.ru

Нерадовская Нина Владимировна
Сибирский химический комбинат,
Сублиматный завод
ул. Курчатова, 1, 636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 47 009
Факс: 382 2 77 14 21

Нечепуренко Елена Викторовна
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 63 94
Факс: 327 2 63 65 91
E-mail: chemics@chem.iatp.kz

Низовский Александр Иванович
Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54, 644040 Омск
Телефон: 381 2 66 34 30
Факс: 381 2 64 61 50
E-mail: NIZ@incat.omsk.net.ru

Никуличева Ольга Николаевна
Новосибирский институт органической
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 15 54
Факс: 383 2 34 47 52
E-mail: olnik@nioch.nsc.ru

Ницкина Ольга Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 23 36
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

Нонко Наталья Владимировна
ЗАО «Алтайвитамины»
ул. Заводская, 69,
659325 Бийск, Алтайского края
Телефон: 385 4 22 87 17
Факс: 385 4 24 50 58

Нохрин Дмитрий Фокеевич
Тюменская государственная медицинская
академия
ул. Одесская, 50, 625023 Тюмень
Телефон: 3452 22 30 81
Факс: 3452 22 62 00

Обогрелова Светлана Александровна
Уральский государственный технический
университет
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург
Телефон: 343 2 75 93 95
Факс: 343 2 75 01 96
E-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Образовский Евгений Гелиевич
ОАО Институт "Гидроцветмет"
Зеленая Горка, 1, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 32 43 34
Факс: 383 2 32 00 33

Ондар Урана Владимировна
Иркутский государственный университет
ул. Лермонтова 126, Иркутск
E-mail: smagunova@mail.ru

Осадчий Виктор Львович
Кемеровская государственная
медицинская академия
ул. Ворошилова 22а, 650060 Кемерово
Телефон: 384 2 22 67 78
Факс: 384 2 73 48 56
E-mail: himprom@mail.kuzbass.net

Оспанова Гульжан Шаяздаровна
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби,
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 92 37 31
Факс: 3272 92 37 31
E-mail: ospanova@chem.iatp.kz

Охотников Владимир Борисович
ЗАО «МЕТА»
а/я 254, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 76 73
Факс: 383 2 33 87 17
E-mail: meta@meta.nsk.ru

Павлинский Гелий Вениаминович
НИИ прикладной физики Иркутского
государственного университета
бульв. Гагарина, 20, 664003 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 60
Факс: 395 2 33 21 40
E-mail: pavlinsky@chem.isu.ru

Павлова Альбина Николаевна
Центр стандартизации, метрологии и
сертификации
ул. Революции, 36, 630004 Новосибирск
Телефон: 383 2 76 33 02
Факс: 383 2 76 33 02
E-mail: ncsm@mail.cis.ru

Павлова Людмила Анатольевна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1 А 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 55 79
Факс: 395 2 46 40 50
E-mail: pavpla@igc.irk.ru

Пай Виктор Владимирович
Институт систем информатики СО РАН
пр. акад. Лаврентьева, 6, 630090 Новосибирск
Факс: 383 2 32 34 94

Пай Зинаида Петровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 17 46
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: zpai@catalysis.nsk.su

Пальчик Надежда Артемьевна
Аналитический центр Объединенного института
геологии, геофизики и минералогии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 29 03
Факс: 383 2 33 27 92
E-mail: nadezhda@uiggm.nsc.ru

Панежда Елена Владимировна
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1, 664000 Иркутск
Телефон: 382-2 27 60 41
E-mail: panezhda@mail.ru

Панкратов Алексей Николаевич
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
ул. Астраханская, 83, 410026 Саратов
Телефон: 845 2 51 64 11
Факс: 845 2 24 04 46
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

Панфилов Павел Владимирович
Омский государственный университет
пр. Мира 55а, 644077 Омск
E-mail: panfilov_pv@mail.ru

Папина Татьяна Савельевна
Институт водных и экологических
проблем СО РАН
ул. Папанинцев, 105, 656099 Барнаул
Телефон: 385 2 35 89 77
Факс: 3852 24 03 96
E-mail: papina@iwep.secna.ru

Парадина Людмила Филипповна
Лимнологический институт СО РАН
Улан-Баторская, 3, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 24 09
Факс: 395 2 46 69 51
E-mail: paradina@lin.irk.ru

Паршин Николай Степанович
ЗАО «Алтайвитамины»
ул. Заводская, 69,
659325 Бийск, Алтайского края
Телефон: 385 4 22 15 14
Факс: 385 4 24 50 58

Перельройзен Михаил Петрович
ЗАО Институт хроматографии "ЭкоНова"
пр. Акад. Лаврентьева, 8, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 33 21
Факс: 383 2 34 33 21
E-mail: esopova@mail.ru

Петров Борис Иосифович
Алтайский государственный университет
ул. Димитрова 66, 656099 Барнаул
Телефон: 385 2 22 85-61
Факс: 385 2 36 70 98
E-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru

Петров Лев Львович
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
а/я 4019, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 31 14 65
Факс: 3952 46-40-50
E-mail: petrov@igc.irk.ru

Петрова Наталья Ивановна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 19 65
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: petrova@che.nsk.su

Пивоварова Ирина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 18 78
Факс: 383 2 34 18 78
E-mail: pivo@catalysis.nsk.su

Пикула Нина Павловна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Пиоттух-Пелецкий Вадим Николаевич
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 46 45
Факс: 383 2 34 47 52
E-mail: piottukh@nioch.nsc.ru

Плескач Леонид Иванович
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай батыра, 95а, 480012 Алматы
E-mail: mburkit@nursat.kz

Подшивалов Вячеслав Викторович
INTERTECH Corporation, Красноярское
представительство
ул. Гладкова, 6, 12 этаж, 660012 Красноярск
Телефон: 391 2 36 14 90
Факс: 391 2 66 67 86
E-mail: inkra@online.ru

Покровский Леонид Михайлович
Новосибирский институт органической
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 341859
E-mail: pokrovsk@nioch.nsc.ru

Полунин Константин Евгеньевич
Институт физической химии РАН
Ленинский проспект 31, 117915 Москва
Телефон: 095 955 44 76
Факс: 095 952 53 08
E-mail: roldugin@serv1.phyche.ac.ru

Помозанова Любовь Ивановна
ВИНАП
ул. Петухова, 79, 630119 Новосибирск
Телефон: 383 2 42 83 68

Попов Александр Александрович
АО «НПО Химавтоматика»
ул. Сельскохозяйственная, 12а, 129226 Москва
Телефон: 095 181 6012

Попов Владимир Иванович
ООО "ВМК-Оптоэлектроника"
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 33 91
Факс: 383 2 33 33 91
E-mail: popov@vmk.iae.nsk.su

Попова Ольга Александровна
Сибирский химический комбинат,
Научно-исследовательский и конструкторский
институт НИКИ СХК
ул. Курчатова, 1, 636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 43 168
Факс: 382 2 77 14 21

Портной Александр Юрьевич
НИИ прикладной физики Иркутского
государственного университета
бульв. Гагарина, 20, 664003 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 60
Факс: 395 2 33 21 40

Потеряева Нина Федоровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 24 57
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: nina@catalysis.nsk.su

Почув Николай Михайлович
ARL-Baird-Hilger Analytical,
Сибирское региональное отделение
ООО «АРЛЕКС»
ул. Пасечная, 1, 630128 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 16 20
Факс: 383 2 33 38 96
E-mail: arlex@math.nsc.ru

Пупышев Александр Алексеевич
Уральский государственный
технический университет
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург
Телефон: 343 2 75 46 58
Факс: 343 2 75 01 96
E-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Пуресев Анатолий Иванович
Южно-Российский государственный
технический университет
ул. Просвещения, 132,
346428 Новочеркасск, Ростовская область
Телефон: 863 52 55 327
E-mail: smspm@srstu.novoch.ru

Разворотнева Людмила Ивановна
Объединенный институт геологии,
геофизики и минералогии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 29 03
Факс: 383 2 33 27 92
E-mail: moroz@uiggm.nsc.ru

Раздьяконова Галина Ивановна
Конструкторско-технологический институт
технического углерода СО РАН
ул. 5 Кордная, 29, 644018 Омск
Телефон: 381 2 56 02 07
Факс: 381 2 56 02 12
E-mail: post@itc.omsk.net.ru

Родченков Григорий Михайлович
Интерлаб Москва, аналитическое оборудование
Вадковский пер. 1, 101472 Москва
Телефон: 095 973 2033
Факс: 095 755 7761
E-mail: rodchenkov@aprg.ru

Роева Наталья Николаевна
Институт глобального климата и экологии
ул. Глебовская, 20-Б; 107258 Москва
Телефон: 095 160 08 40
Факс: 095 160 08 31
E-mail: gromov@gp.igce.msk.ru нет

Савченко Татьяна Ивановна
Институт химической кинетики
и горения СО РАН
Институтская ул., 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 34 99
E-mail: koutsen@ns.kinetics.nsc.ru

Сапрыкин Анатолий Ильич
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 19 65
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: saprykin@che.nsk.su

Сацук Эмма Николаевна
ОАО «Усольехимпром», ЦЗЛ
665462 Усолье-Сибирское, Иркутская обл.
Факс: 395 43 63 202

Севодин Павел Валерьевич
ЗАО «Алтайвитамины»
ул. Заводская, 69,
659325 Бийск, Алтайского края
Телефон: 385 4 22 87 17
Факс: 385 4 24 50 58

Сен Нина Ивановна
ОАО Институт "Гидроцветмет"
Зеленая Горка, 1, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 32 43 34
Факс: 383 2 32 00 33
E-mail: tolya_sen@mail.ru

Сенаторова Ольга Михайловна
УВКХ СО РАН, лаборатория по анализу
сточных вод
ул. Инженерная 8, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 32 85 40
Факс: 383 2 32 99 59

Сербиновский Михаил Юрьевич
Южно-Российский государственный
технический университет
ул. Просвещения, 132,
346428 Новочеркасск, Ростовская область
Телефон: 863 52 55 327
E-mail: smspm@srstu.novoch.ru

Серов Владимир Иванович
Сибирский химический комбинат,
Научно-исследовательский и конструкторский
институт НИКИ СХК
ул. Курчатова, 1, 636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 43 361
Факс: 382 2 77 14 21

Сидельников Владимир Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 37 60
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: Vlad@catalysis.nsk.su

Симоконь Михаил Витальевич
Тихоокеанский научно-исследовательский
рыбохозяйственный центр
туп. Шевченко, 4, 690600 Владивосток, ГСП
Факс: 423 2 25 77 36
E-mail: ROOT@TINRO.MARINE.SU

Синяков Владимир Дмитриевич
Научно-производственная фирма
ИНФРАСПАК-АНАЛИТ
а/я 6, 630003 Новосибирск
Телефон: 383 2 20 62 85
Факс: 383 2 20 70 01
E-mail: market_anion@online.nsk.su

Скворцова Лидия Николаевна
Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 43 10
E-mail: dk@xf.tsu.tomsk.su

Слепченко Галина Борисовна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Смагулова С.А.
Якутский государственный университет
ул. Белинского 58, Якутск
E-mail: a.v.malyshev@sci.yakutia.ru

Смагунова Антонина Никоновна
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, 1, 664003 Иркутск
Телефон: 395 2 46 74 52
E-mail: smagunova@mail.ru

Смирнова Антонина Ивановна
Институт химической кинетики
и горения СО РАН
Институтская ул., 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 34 99
E-mail: smirnova@ns.kinetics.nsc.ru

Смирнова Елена Вениаминовна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1а, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 18 37
Факс: 395 2 46 50 40
E-mail: smirn@igc.irk.ru

Сокольникова Юлия Владимировна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1А, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 18 37
Факс: 395 2 46 40 50
E-mail: jsokol@igc.irk.ru

Соловьёва Ольга Ильинична
Институт ветеринарной медицины ОмГАУ
ул. Октябрьская, 92, Омск-7
Телефон: 381 2 24 15 35
Факс: 381 2 23 55 67
E-mail: she@occ.ru

Солотчина Эмилия Павловна
Аналитический центр Объединенного института
геологии, геофизики и минералогии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 29 03
Факс: 383 2 33 27 92
E-mail: solot@uiggm.nsc.ru

Сорокин Николай Петрасович
Южно-Российский государственный
технический университет
ул. Просвещения, 132,
346428 Новочеркасск, Ростовская область
Телефон: 863 52 55 327
E-mail: smspm@srstu.novoch.ru

Спирidonов Алексей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 39 73 09
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: pub@catalysis.nsk.su

Старцева Людмила Яковлевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 12 97
Факс: 383 2 34 12 97
E-mail: star@catalysis.nsk.su

Стась Ирина Евгеньевна
Алтайский государственный университет
ул. Димитрова 66, 656099 Барнаул
Факс: 385 2 36 70 98
E-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru

Степанова Валентина Ивановна
Управление фармацевтической деятельности
администрации Новосибирской области
ул. Ленина, 9, 630099 Новосибирск
Телефон: 383 2 23 23 15
Факс: 383 2 10 05 82

Столяренко Александр Геннадьевич
Кузбасский государственный технический
университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 23 05 76
Факс: 384 2 36 16 87
E-mail: bev@kuzstu.ac.ru

Стожко Наталья Юрьевна
Уральский государственный экономический
университет, ООО НПВП «ИВА»
ул. 8 Марта, 62, 620219 Екатеринбург
Телефон: 343 2 22 24 15
Факс: 343 2 22 24 15
E-mail: sny@usue.ru

Ступин Дмитрий Юльевич
Санкт-Петербургский государственный
аграрный университет
2, Петербургское шоссе, Пушкин,
189620 Санкт-Петербург
E-mail: stoupine@ds2001.spb.edu

Суворова Людмила Филипповна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1 А, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 55 79
Факс: 395 2 46 40 50
E-mail: lsuvor@igc.irk.ru

Суриков Владимир Трофимович
Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91, 620219 Екатеринбург
Телефон: 343 2 49 35 69
Факс: 343 2 74 44 95
E-mail: analyt@ihim.uran.ru

Талдыкова Эльвира Алимовна
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
Телефон: 327 2 63 63 94
E-mail: nauryz@Chem.iatp.kz

Танганов Борис Бадмаевич
Восточно-Сибирский государственный
технологический университет
ул. Ключевская, 40-а; 670013 Улан-Удэ
Телефон: 301 22 37 33 74
Факс: 301 22 33 37 06
E-mail: tanganov@rambler.ru

Тевс Надежда Павловна
ЗАО «Редмет»
ул. Демьяна Бедного, 73, 630005 Новосибирск
Телефон: 383 2 24 34 91
Факс: 383 2 24 34 87

Темерев Сергей Васильевич
Институт водных и экологических проблем
СО РАН
ул. Папанинцев, 105, 656099 Барнаул
Телефон: 385 2 25 21 40
Факс: 385 2 24 03 96
E-mail: temerev@iwep.secna.ru

Терещенко Ольга Васильевна
НИИ высоких напряжений при Томском
политехническом университете
пр. Ленина, 2 а, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 39 22
Факс: 382 2 41 85 60
E-mail: admin@admin.hvri.tpu.edu.ru

Теряева Татьяна Николаевна
Кузбасский государственный технический
университет
ул. Весенняя 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 02 23 10 06
Факс: 384 02 36 16 87
E-mail: bev@kuzstu.ac.ru

Титюцких Светлана Сергеевна
Кузбасский государственный технический
университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 23 05 76
Факс: 384 2 36 16 87
E-mail: bev@kuzstu.ac.ru

Тихова Вера Дмитриевна
Новосибирский институт органической
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 15 54
Факс: 383 2 34 47 52
E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

Токтонов Алексей Валерьевич
Байкальский институт природопользования
БНЦ СО РАН
ул. Сахьяновой, 6; 670047 Улан-Удэ
Телефон: 301 22 33 02 58
Факс: 301 22 33-87-53
E-mail: tanganov@rambler.ru

Торопов Леонид Иванович
Пермский государственный университет
ул. Букирева, 15, 614600 Пермь
Телефон: 342 2 39 63 23
Факс: 342 2 33 39 63
E-mail: toropov@psu.ru

Торопов Олег Алексеевич
Южно-Российский государственный ул.
Просвещения, 132,
346428 Новочеркасск, Ростовская область
Телефон: 863 52 55 327
E-mail: smspm@srstu.novoch.ru

Третьякова Елена Ильинична
Институт водных и экологических
проблем СО РАН
ул. Папанинцев, 105, 656099 Барнаул
Телефон: 385 2 35 89 77
Факс: 385 2 24 03 96
E-mail: papina@iwep.secna.ru

Трещев Сергей Юрьевич
ГЕОХИ РАН
ул. Косыгина 19, 117975 Москва
Телефон: 095 939 7028
Факс: 095 938 2054
E-mail: sergey_treshev@mail.ru

Трубачев Алексей Владиславович
Институт прикладной механики УрО РАН
ул. Горького, 222, 426000 Ижевск
Телефон: 341 2 25 01 88
Факс: 341 2 43 17 13
E-mail: ipm@ipm.uni.udm.ru

Тузиков Федор Васильевич
Новосибирская Региональная научно-
общественная организация "Естественная
эндоэкология человека и животных"
а/я 45, 630559 Кольцово, Новосибирской обл.
E-mail: tfv@online.sinor.ru

Тузикова Наталья Александровна
Новосибирская Региональная научно-
общественная организация "Естественная
эндоэкология человека и животных"
а/я 45, 630559 Кольцово, Новосибирской обл.
E-mail: tfv@online.sinor.ru

Туров Юрий Прокопьевич
Институт химии нефти СО РАН
Академический пр., 3, 634055 Томск
Телефон: 382 2 25 95 97
Факс: 382 2 25 84 57
E-mail: tur@ipc.tsc.ru

Ускова Ирина Климентьевна
Кемеровский государственный университет
ул. Красная 6, 650043 Кемерово
Телефон: 384 2 23 06 05
Факс: 384 2 23 38 85
E-mail: tramp@kemsu.ru

Утенкова Татьяна Ивановна
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, 1, 664003 Иркутск
E-mail: GUZUK@mail.ru

Фадеева Валентина Павловна
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 48 56
Факс: 383 2 34 47 52
E-mail: fadeeva@nioch.nsc.ru

Федоров Вячеслав Иванович
Институт лазерной физики СО РАН
просп. акад. Лаврентьева 13/3,
630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33-24-92
Факс: 383 2 33-20-67
E-mail: fed@laser.nsc.ru

Федорова Галина Афанасьевна
Лимнологический институт СО РАН
а/я 4199, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 17 70
Факс: 395 2 46 04 05
E-mail: hplc@lin.irk.ru

Федорова Ирина Николаевна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1а, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 18 37
Факс: 395 2 46 50 40
E-mail: smirn@igc.irk.ru

Федорчук Виктория Анатольевна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Филимонов Владимир Николаевич
Новомосковский институт РХТУ
им. Д. И. Менделеева
ул. Дружбы, 8, 301670 Новомосковск,
Тульская обл.
Телефон: 087 62 4 26 13
E-mail: vampir@newmsk.tula.net

Филичкина Ольга Григорьевна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Фомичев Владислав Павлович
Институт теоретической и прикладной
механики СО РАН
ул. Институтская, 4, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 30 42 75
Факс: 383 2 34 22 68
E-mail: fomichev@itam.nsc.ru

Хайдаров Сергей Владимирович
Институт теоретической и прикладной
механики СО РАН
ул. Институтская, 4, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 30 42 75
Факс: 383 2 34 22 68
E-mail: serega@itam.nsc.ru

Халфина Полина Даниловна
Кемеровский государственный университет
ул. Красная, 6, 650043 Кемерово
Телефон: 384 2 23 06 05
Факс: 3842 23-38-85
E-mail: tramp@kemsu.ru

Храмова Елена Петровна
Центральный сибирский ботанический сад
СО РАН
ул. Золотогоринская, 101, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 39 54 68
E-mail: root@botgard.nsc.ru

Царев Владимир Ильич
Дальневосточный государственный университет
ул. Суханова 8, 690600 Владивосток
Телефон: 423 2 26 07 06
Факс: 423 2 25 72 00
E-mail: lasspec@ifit.phys.dvgu.ru

Цыганкова Наталья Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 24 57
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: nina@catalysis.nsk.su

Чанкина Ольга Васильевна
Институт химической кинетики
и горения СО РАН
Институтская ул., 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 34 99
Факс: 383 2 34 23 50
E-mail: koutsen@ns.kinetics.nsc.ru

Чеботарев Виктор Константинович
Алтайский государственный университет
ул. Димитрова 66, , 656099 Барнаул
Телефон: 385 2 22 85 61
Факс: 385 2 36 70 98
E-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru

Черемпей Елена Геннадьевна
Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, 634034 Томск
Телефон: 382 2 41 58 60
Факс: 382 2 41 58 60
E-mail: microlab@tpu.ru

Черкасова Ольга Павловна
Институт лазерной физики СО РАН
просп. акад. Лаврентьева 13/3,
630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 24 92
Факс: 383 2 33 20 67
E-mail: fed@laser.nsc.ru

Черкасова Татьяна Григорьевна
Кузбасский государственный технический
университет
ул. Весенняя, 28, 650026 Кемерово
Телефон: 384 2 23 05 76
Факс: 384 2 36 16 87
E-mail: bev@kuzstu.ac.ru

Черновьянц Маргарита Сергеевна
Ростовский государственный университет
ул. Зорге, 7, 344090 Ростов-на-Дону
Телефон: 863 2 22 39 72
E-mail: chernov@chemfak.rsu.ru

Чернышева Ирина Юрьевна
ЗАО «Редмет»
аб./я 248, 630005 Новосибирск
Телефон: 383 2 24 86 95
Факс: 383 2 24 34 87
E-mail: orel@novocom.nsk.su

Чингужанова Шынар Маликовна
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы.
Телефон: 327 2 63 19 30
Факс: 327 2 92 37 31

Чиркова Галина Дмитриевна
Казахский государственный национальный
университет им. аль-Фараби
ул. Карасай батыра, 95а, 480012 Алматы
E-mail: mburkit@nursat.kz

Чувилина Ирина Владимировна
Институт химии и химической технологии
СО РАН
ул. К. Маркса, 42, 660049 Красноярск
Телефон: 391 2 23 95 00
Факс: 391 2 23 86 58
E-mail: chem@krsk.infotel.Ru

Чудинов Дмитрий Григорьевич
ЗАО «Редмет»
ул. Демьяна Бедного, 73, 630005 Новосибирск
Телефон: 383 2 24 34 91
Факс: 383 2 24 34 87

Чумаков Валентин Григорьевич
Институт химии и химической технологии
СО РАН
ул. К. Маркса, 42, 660049 Красноярск
Телефон: 391 2 23 95 00
Факс: 391 2 23 86 58
E-mail: chem@krsk.infotel.Ru

Шабанова Елена Владимировна
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1А, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 18 37
Факс: 395 2 46 4 050
E-mail: shev@igc.irk.ru

Шабанова Лариса Николаевна
ОАО Институт "Гидроцветмет"
Зеленая Горка, 1, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 32 43 33
Факс: 383 2 32 00 33
E-mail: natasha@laverna.nsk.su

Шабанович Светлана Валентиновна
АОЗТ «ЭКРОС»
пр. Димитрова, 4, 630004 Новосибирск
Телефон: 383 2 10 20 03
Факс: 383 2 10 08 66
E-mail: ekros@online.nsk.su

Шамовский Григорий Гансович
ЗАО Институт хроматографии "ЭкоНова"
пр. Акад. Лаврентьева, 8, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 43 66
Факс: 383 2 34 33 21
E-mail: root@econova.nsk.su

Шарипова Н.С.

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а, 480012 Алматы
E-mail: chemics@chem.iatp.kz

Шафринский Юрий Степанович

Институт нелинейных измерений РАН,
Сибирское отделение
Университетский пр., 2, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 48 62 49
Факс: 383 2 48 62 49
E-mail: vostok_kcb@online.nsk.su

Шелковников Владимир Витальевич

Томский государственный университет
пр. Ленина 36, 634050 Томск
Телефон: 382 2 42 43 10
E-mail: shvv@ido.tsu.ru

Шелпакова Ирина Рудольфовна

Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 19 65
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: shelp@che.nsk.su, krug@che.nsk.su

Шеховцова Татьяна Николаевна

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 119899 Москва, ГСП-3
Телефон: 095 030 3346
Факс: 095 939 4675
E-mail: shekhov@analyt.chem.msu.ru

Шишмарев Алексей Тихонович

Конструкторско-технологический институт
геофизического и экологического
приборостроения СО РАН
пр. Академика Коптюга, 3/6,
630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 33 27 11
Факс: 383 2 33 29 04
E-mail: majak@uiggm.nsc.ru

Шорина Галина Николаевна

Новосибирская государственная медицинская
академия
Красный проспект, 52, 630091 Новосибирск
Телефон: 393 2 25 88 87
E-mail: fed@laser.nsc.ru

Шорохов Александр Александрович

Сибирский химический комбинат,
Химико-металлургический завод
636000 Северск, Томской обл.
Телефон: 382 42 23 250
Факс: 382 2 77 14 21

Шпорт Валентина Иннокентьевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 34 23 36
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

Шрайбман Галина Николаевна

Кемеровский государственный университет
ул. Красная, 6, 650043 Кемерово
Телефон: 384 2 23 06 05
Факс: 3842 23-38-85
E-mail: tramp@kemsu.ru

Шубина Софья Борисовна

ГНЦ РФ ОАО «Уральский институт металлов»
пр. Ленина 101, кор. 2, 620219
ГСП 174 Екатеринбург
Телефон: 343 2 75 76 44
Факс: 343 2 74 14 33
E-mail: uim@dialup.utk.ru

Шуваева Ольга Васильевна

Институт неорганической химии
СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск
Телефон: 383 2 30 12 59
Факс: 383 2 34 44 89
E-mail: Olga@che.nsk.su

Шудриков Евгений Сергеевич

ОАО Центр новых технологий глубокой
переработки углей и сертификации "Уголь-С"
ул. Гравийная, 40, а/я 2309, 650044 Кемерово
Телефон: 384 2 36 08 26
Факс: 384 2 25 08 95
E-mail: evgeniy@coal-c.ru

Шумилова Марина Анатольевна

Институт прикладной механики УрО РАН,
Удмуртский госуниверситет
ул. Горького, 222, 426000 Ижевск
Телефон: 341 2 25 01 88
Факс: 341 2 43 17 13
E-mail: ipm@ipm.uni.udm.ru

Щербакова Людмила Владимировна

Алтайский государственный университет
ул. Димитрова 66, 656099 Барнаул
Телефон: 385 2 22 85 61
Факс: 385 2 36 70 98
E-mail: iljina@chemwood.dcn-asu.ru

Эпов Владимир Николаевич

Лимнологический институт СО РАН
ул. Уланбаторская, 3, 664033 Иркутск
Телефон: 395 2 46 05 02
Факс: 395 2 46 69 51
E-mail: info@lin.irk.ru

Якобсон Григорий Семенович
Президиум Сибирского отделения
Российской академии медицинских наук
ул. Тимакова, 2, 630117 Новосибирск
Телефон: 382 2 32 31 65
Факс: 382 2 32 48 91
E-mail: yakobs@cyber.ma.nsc.ru

Янченко Михаил Юрьевич
Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91, 620219 ГСП-145
Екатеринбург
Телефон: 343 2 49 33 04
E-mail: Yanchenko@ihim.uran.ru

Яшин Яков Иванович
Научно-технический центр "Хроматография"
научно-производственного объединения
«Химавтоматика»
ул. Сельскохозяйственная, 12А, 129226 Москва
Телефон: 095 181 53 27
Факс: 095 187 18 18
E-mail: yashinchrom@comail.ru

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ*

Frederic Ford	9	Гончаров Владимир Борисович	258
Аветисян Надежда Николаевна	319	Горюнова Светлана Михайловна	125
Азарова Ирина Николаевна	179	Гражданников Александр Евгеньевич	183, 374
Азарова Ольга Павловна	413	Гребенщикова Марина Александровна	361
Айсуюева Татьяна Санжаевна	241	Григорьева Тамара Николаевна	409, 421, 424
Акенева Юрий Анварович	61, 141	Грузнов Владимир Матвеевич	34, 171, 441
Аккалиева Шолпан Алибековна	204	Гузьяева Марина Юрьевна	174, 448
Амирова Зарема Канзафаровна	402	Гусакова Наталия Николаевна	323
Андреев Анатолий Васильевич	137	Гуськова Валентина Петровна	375
Анисимова Любовь Сергеевна	141, 367	Данилова Дарья Анатольевна	294
Аношин Геннадий Никитович	33, 254, 263, 418	Демидова Марина Геннадьевна	91
Антипов Александр Борисович	157, 242, 368	Дерендяев Борис Григорьевич	12, 320
Архипов Сергей Алексеевич	381, 400	Дзеранова Клара Борисовна	376
Балбекина Наталья Геннадьевна	245, 304	Домбровская Маргарита Адамовна	32, 275
Барам Григорий Иосифович	10, 127, 179, 180, 181, 184, 390	Дорофеева Светлана Владимировна	203
Баскин Захар Лейзерович	171, 441	Дубинина Юлия Юрьевна	451
Баталова Валентина Николаевна	168, 404	Дудинский Владимир Федорович	184
Беднаржевский Сергей Станиславович	29	Дуймакаев Шамиль Исакович	261
Бейзель Нина Федоровна	142, 166	Дуккардт Л.Н.	377
Беклемишев Михаил Константинович	47	Дычко Константин Александрович	144, 378, 385
Беликова Алина Сергеевна	180	Екельчик Ирина Владимировна	221
Белов Андрей Борисович	159	Ермакова Надежда Александровна	111
Белолипцева Галина Михайловна	371	Ефименко Александр Павлович	185
Белых Л.И.	161	Жалсараев Батоболот Жалсараевич	262
Беляев Александр Вячеславович	27	Жейвот Валентина Ивановна	48
Беляев Андрей Владимирович	247	Живописцев Виктор Петрович	114
Бессарабова И.М.	205	Жиляева Татьяна Валерьевна	115
Богданова Татьяна Фоминична	320	Журавская Эмилия Емельяновна	379
Борисова Наталья Владимировна	72, 237	Заксас Наталья Павловна	93
Брянский Борис Яковлевич	206	Залетина Марина Михайловна	163
Букарь Виктор Петрович	106, 244	Захарова Эльза Арминовна	145, 208
Булавченко Александр Иванович	122	Захарчук Нина Федоровна	146, 220
Бухбиндер Георгий Львович	28	Заякина Светлана Борисовна	263
Валл Галина Адриановна	249	Зирка Александр Анатольевич	43, 316
Васильева Ирина Евгеньевна	77, 104, 315, 360	Золотов Юрий Александрович	7
Вершинин Вячеслав Исаакович	13, 326	Иванов Александр Вадимович	202
Владимирова Людмила Иосифовна	251	Иванов Юрий Алексеевич	112
Власов Анатолий Александрович	21	Иванов Юрий Игоревич	209
Галдина Наталья Вячеславовна	253	Иванова Наталья Александровна	415
Галева Алина К.	218, 399	Исаев Рауль Нигматович	186
Галимов Равиль Васильевич	313	Исмагилов Муслим Салимович	332, 334
Гаранин Виктор Геннадьевич	79	Калашников Дмитрий Владимирович	324, 326
Генина Елена Юрьевна	157, 242, 368	Калугина С.М.	211
Герасимов Павел Александрович	254, 263	Калякин Сергей Николаевич	49
Герасимова Альбина Ивановна	372	Калякина Ольга Петровна	51
Глухов Геннадий Георгиевич	442, 444, 445	Капитонов Альберт Николаевич	303, 411
Глызина Ольга Юрьевна	181	Касьянова Ольга Викторовна	328
Головацкий Юрий Артемович	242, 368	Качин Сергей Васильевич	51, 330
Головина Валентина Владимировна	405, 407	Кашулина Татьяна Григорьевна	265
Головнев Николай Николаевич	373	Кировская Ираида Алексеевна	164, 413
Голубцов Итен Вячеславович	256, 257, 276	Кирюхина Елена Дмитриевна	127
		Киселева Маина Александровна	187

* В авторский указатель включены только участники конференции - авторы докладов.

Князева Елена Петровна	67	Мовчан Наталья Ивановна	223
Ковальская Галина Александровна	379, 387, 395	Молчанова Елена Ивановна	84, 285, 286
Ковековдова Лидия Тихоновна	95	Мороз Татьяна Николаевна	409, 421
Кожанова Людмила Алексеевна	150	Мусабекова А.А.	224
Кожевников Игорь Викторович	213	Нагулин Юрий Семенович	106, 244
Козель Наталия Анатольевна	51	Назаров Борис Федорович	225
Кокоркин Василий Васильевич	166, 437	Назимов Сергей Александрович	336
Колмогоров Юрий Петрович	266	Наумова Людмила Борисовна	193, 195
Компанцева Евгения Владимировна	380	Наурызбаев Михаил Касымович	344
Конакбаева Элла Галиевна	215	Недашковский Александр Павлович	423
Корда Тамара Макаровна	142, 293, 440	Неелова Ольга Владимировна	287, 376
Коренман Яков Израильевич	322, 341, 353	Нелюбина Наталья Васильевна	343
Коробецкий Игорь Андреевич	268, 270, 332, 334	Нечепуренко Елена Викторовна	226
Косарев Антон Валериевич	338	Низовский Александр Иванович	258
Костенко Ольга Васильевна	339	Никуличева Ольга Николаевна	40, 196
Кошечева Ольга Сергеевна	439, 440	Нохрин Дмитрий Фокеевич	386
Крестьянинов Павел Алексеевич	170	Обогрелова Светлана Александровна	296
Круглов Эдуард Александрович	36, 402, 416	Образовский Евгений Гелиевич	288
Крылов Валентин Алексеевич	54	Ондар Урана Владимировна	84, 86, 285
Крылов Евгений Викторович	55	Осадчий Виктор Львович	197, 198, 199
Кувачева Акмарал Мухамбетовна	216	Оспанова Гульжан Шаяздаровна	344
Кудреева Лейла Кадирсизовна	217	Павлинский Гелий Вениаминович	99, 251, 290
Кузьмин Михаил Иванович	432	Павлова Людмила Анатольевна	291
Куриленко Людмила Николаевна	128	Пай Виктор Владимирович	227
Кутвицкий Валентин Александрович	272, 342	Пай Зинаида Петровна	227
Куценогий Константин Петрович	379, 387, 395	Пальчик Надежда Артемьевна	424
Лебедев Константин Сергеевич	129	Панежда Елена Владимировна	53
Левенец Владимир Викторович	274	Панкратов Алексей Николаевич	135, 356, 358
Леонова Галина Александровна	418	Панфилов Павел Владимирович	326
Лепихова Виктория Анатольевна	301	Папина Татьяна Савельевна	435
Ли Наталья Геннадьевна	149	Парадина Людмила Филипповна	426
Лисиенко Дмитрий Георгиевич	32, 275	Петров Борис Иосифович	118, 230
Литвак Галина Сергеевна	188	Петров Лев Львович	25, 101, 426
Ложникова Татьяна Владимировна	413	Петрова Наталья Ивановна	293
Лосев Владимир Николаевич	57, 189, 190, 191	Пикула Нина Павловна	68
Лунев Михаил Иванович	420	Пиоттух-Пелецкий Вадим Николаевич	12, 131, 320, 345
Любимов Михаил Владимирович	81	Плескач Леонид Иванович	19, 89, 347
Любочко Владимир Александрович	83	Покровский Леонид Михайлович	200
Лямина Галина Владимировна	67	Полунин Константин Евгеньевич	152
Макась Алексей Леонидович	192	Попов Александр Александрович	272
Малахов Владислав Вениаминович	21	Портной Александр Юрьевич	99
Малахова Ольга Васильевна	383	Пупышев Александр Алексеевич	15, 294, 296, 298
Малинин Геннадий Федорович	276	Пуресев Анатолий Иванович	301
Малых Елена Анатольевна	301	Разворотнева Людмила Ивановна	409
Марьянов Борис Михайлович	221	Раздьяконова Галина Ивановна	349, 351
Матакова Рэма Нурлиевна	212	Роева Наталья Николаевна	428, 429
Матасова Светлана Александровна	385	Савченко Татьяна Ивановна	387
Матвеева Татьяна Николаевна	201	Сапрыкин Анатолий Ильич	33, 91, 254
Медведовская Инна Иосифовна	13	Сен Нина Ивановна	430
Мезенцев Константин Владимирович	121, 365	Сербиновский Михаил Юрьевич	301
Мельник Наталья Александровна	278, 280	Сидельников Владимир Николаевич	14
Мельников Николай Григорьевич	157	Симоконь Михаил Витальевич	95
Мельничук Татьяна Анатольевна	31	Скворцова Лидия Николаевна	168, 240
Метелев Александр Юрьевич	97, 282	Скубневская Галина Иннокентьевна	450
Мешалкин Юрий Петрович	38, 284	Слепченко Галина Борисовна	68, 231
Михеева Елена Валентиновна	367	Смагулова С.А.	303

Смагунова Антонина Никоновна	84, 86, 161, 285, 286, 290	Шафринский Юрий Степанович	29
Смирнова Антонина Ивановна	387	Шелковников Владимир Витальевич	240
Смирнова Елена Вениаминовна	101, 245, 304	Шелпакова Ирина Рудольфовна	79, 93
Сокольникова Юлия Владимировна	360	Шеховцова Татьяна Николаевна	17
Соловьёва Ольга Ильинична	389	Шишмарев Алексей Тихонович	34
Солотчина Эмилия Павловна	432	Шорина Галина Николаевна	381, 400
Сорокин Николай Петрасович	301	Шрайбман Галина Николаевна	134, 343
Стась Ирина Евгеньевна	232	Шубина Софья Борисовна	31
Столяренко Александр Геннадьевич	121	Шуваева Ольга Васильевна	41, 166, 437, 439, 440
Стожко Наталья Юрьевна	70, 220	Шудриков Евгений Сергеевич	268, 270
Ступин Дмитрий Юльевич	354	Шумилова Марина Анатольевна	235
Суворова Людмила Филипповна	306	Щербакова Людмила Владимировна	230
Суриков Владимир Трофимович	308	Эпов Владимир Николаевич	104, 426
Талдыкова Эльвира Алимовна	233	Янченко Михаил Юрьевич	65, 318
Танганов Борис Бадмаевич	132, 361		
Темерев Сергей Васильевич	433, 434		
Терещенко Ольга Васильевна	23		
Теряева Татьяна Николаевна	328, 339		
Титюцких Светлана Сергеевна	365		
Тихова Вера Дмитриевна	40, 120, 196		
Токтонов Алексей Валерьевич	132		
Торопов Леонид Иванович	310		
Торопов Олег Алексеевич	301		
Третьякова Елена Ильинична	433, 434, 435		
Трещев Сергей Юрьевич	87, 311		
Трубачев Алексей Владиславович	235		
Тузиков Федор Васильевич	313		
Тузикова Наталья Александровна	313		
Туров Юрий Прокопьевич	174, 363, 448		
Ускова Ирина Климентьевна	236		
Утенкова Татьяна Ивановна	259		
Фадеева Валентина Павловна	40, 120, 196		
Федоров Вячеслав Иванович	38, 142, 397, 398		
Федорова Галина Афанасьевна	180, 390		
Федорова Ирина Николаевна	101		
Федорчук Виктория Анатольевна	63		
Филимонов Владимир Николаевич	391, 393		
Филичкина Ольга Григорьевна	63, 145, 208, 394		
Фомичев Владислав Павлович	430		
Хайдаров Сергей Владимирович	430		
Халфина Полина Даниловна	72, 237		
Храмова Елена Петровна	395		
Царев Владимир Ильич	248		
Чанкина Ольга Васильевна	379, 387, 395		
Чеботарев Виктор Константинович	230, 238		
Черемпей Елена Геннадьевна	231		
Черкасова Ольга Павловна	397, 398		
Черкасова Татьяна Григорьевна	121, 365		
Черновьянц Маргарита Сергеевна	366		
Чингужанова Шынар Маликовна	219		
Чиркова Галина Дмитриевна	19, 89, 347		
Чувиллина Ирина Владимировна	103		
Чумаков Валентин Григорьевич	103		
Шабанова Елена Владимировна	315		
Шабанова Лариса Николаевна	43, 316, 430		
Шамовский Григорий Гансович	116		
Шарипова Н.С.	73		

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
ПЛ-1 Ю.А. Золотов АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ПОРОГЕ XXI ВЕКА.....	7
Презентационный доклад Frederic Ford THERMO INSTRUMENTS SYSTEMS- МИРОВОЙ ЛИДЕР В АНАЛИТИЧЕСКОМ ПРИБОРОСТРОЕНИИ	9
ПЛ-2 Г.И. Барам ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	10
ПЛ-3 Б.Г. Дерендяев, В.Н. Пиоттух-Пелецкий АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ НА ОСНОВЕ БАЗ ДАННЫХ «МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТР-ФРАГМЕНТНЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЯ»	12
ПЛ-4 В.И. Вершинин, Н.Б. Ильичева, И.И. Медведовская, О.В. Соколова, В.А. Топчий НАДЕЖНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ: ВЫБОР КРИТЕРИЕВ.....	13
ПЛ-5 В.Н. Сидельников, Ю.В. Патрушев ПРИНЦИПЫ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	14
ПЛ-6 А.А. Пупышев ИЗУЧЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СОВРЕМЕННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	15
ПЛ-7 Т.Н. Шеховцова, Н.А. Багирова, И.А. Веселова, Л.Е. Гришина, С.В. Мугинова, И.Ф. Долманова НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ФЕРМЕНТАТИВНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА	17
ПЛ-8 Л.И. Плескач, Г.Д. Чиркова ПРЕИМУЩЕСТВА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАСТВОРЕНИЯ ПРОБ В РЕЖИМЕ ON-LINE	19

ПЛ-9

В.В. Малахов, А.А. Власов, Н.Н. Болдырева, Л.С. Довлитова
НОВЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ БЕЗЭТАЛОННЫХ
СТЕХИОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА..... 21

ПЛ-10

А.Г. Терещенко, О.В. Терещенко, В.В. Соколов, Р.Ш. Юнусов
ПРОГРАММНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ..... 23

ПЛ-11

Л.Л. Петров
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ В
ГЕОХИМИИ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ..... 25

Презентационный доклад

А.В. Беляев
СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ. ПРИБОРЫ КОМПАНИИ
NICOLET INSTRUMENT CORPORATION..... 27

Презентационный доклад

Г.Л. Бухбиндер
НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРОВ TJA SOLUTIONS (TJA, VG, UNICAM)
- ДЛЯ АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА 28

ПЛ-12

Ю.С. Шафринский, С.С. Беднаржевский
СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ. 29

ПЛ-13

С.Б. Шубина, М.Е. Трофимова, Т.Д. Мельничук, А.А. Бальчугов
СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ..... 31

ПЛ-14

Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, В.Н. Музгин
ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СОСТАВА ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, АТТЕСТУЕМЫХ РАСЧЕТНЫМ
СПОСОБОМ..... 32

ПЛ-15

А.И. Сапрыкин, Г.Н. Аношин
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИНДУКТИВНО-
СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В АНАЛИЗЕ
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ 33

ПЛ-16

В.М. Грузнов, В.Г. Филоненко, А.Т. Шишмарев
ЭКСПРЕССНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДЛЯ МАССОВЫХ
АНАЛИЗОВ 34

ПЛ-17
Э.А. Круглов
ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ И ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СУПЕРЭКОТОКСИКАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, ПИЩЕВОМ СЫРЬЕ
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 36

ПЛ-18
В.И. Федоров, Ю.П. Мешалкин
ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ.
РАСШИРЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ 38

ПЛ-19
В.П. Фадеева, О.Н. Никуличева, В.Д. Тихова
ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД В ИССЛЕДОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ 40

ПЛ-20
О.В. Шуваева
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ
МЕТОДОМ ВЭЖХ С ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ 41

ПЛ-21
А.А. Зирка, Л.Н. Шабанова
ПРОГРАММНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА 43

Секция I. МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИИ И СОРБЦИИ

УД-1-1
**М.К. Беклемишев, Ю.Ю. Петрова, Т.А. Стоян, А.Л. Капанадзе,
И.Ф. Долманова**
СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 47

УД-1-2
В.И. Жейвот
ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ 48

УД-1-3
С.Н. Калякин, В.И. Кузьмин
ПРИМЕНЕНИЕ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ В ИОННОЙ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 49

УД-1-4
С.В. Качин, О.П. Калякина, О.Н. Кононова, А.Г. Холмогоров, Н.А. Козель
СОРБЦИОННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИОНИТОВ С
РЕГУЛИРУЕМОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ 51

УД-1-5
**А.И. Кириллов, Е.В. Панежда, Ю.Н. Пожидаев, Л.И. Белоусова,
Н.Н. Власова, М.Г. Воронков**
СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, УРАНА (VI) И
ВАНАДИЯ (V) КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ 53

УД-1-6
В.А. Крылов, О.В. Столяров, Е.А. Тихонова, О.Ю Чернова, А.К. Чернятин
ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ С ФОТОИОНИЗАЦИОННЫМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ..... 54

УД-1-7
Е.В. Крылов
МОДЕЛЬ РАБОТЫ ДРЕЙФ-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА
ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 55

УД-1-8
В.Н. Лосев
ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ
ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ..... 57

Секция II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

УД-II-1
Ю.А. Акенеев, С.В. Романенко
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОДОВ:
ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ..... 61

УД-II-2
Л.С. Анисимова, В.Ф. Слипченко, О.Г. Филичкина, В.А. Федорчук
ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 63

УД-II-3
**Л.Ю. Булдакова, В.Г. Харчук, А.Б. Шишмаков, Е.Г. Ковалева,
Л.С. Молочников, Л.А. Петров, М.Ю. Янченко**
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ,
СОРБИРОВАННОЙ НА КСЕРОГЕЛЯХ TiO₂ ИЛИ SiO₂ 65

УД-II-4
Г.М. Мокроусов, Е.П. Князева, Г.В. Лямина, А.А. Зайцева
НЕРАЗРУШАЮЩИЙ ЭКСПРЕССНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ
МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ
ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ 67

УД-II-5 Н.П. Пикула, Г.Б. Слепченко, Т.И. Шукина, Л.П. Земан, В.М. Пичугина НОВЫЕ ГОСТ НА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И РТУТИ.....	68
УД-II-6 Н.Ю. Стожко, Ж.В. Шалыгина, Х.З. Брайнина ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	70
УД-II-7 П.Д. Халфина, Н.В. Борисова, Е.А. Маркевич ИНВЕРСИОННО – ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ	72
УД-II-8 Н.С. Шарипова, В.А. Захаров, П.П. Гладышев ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАНОЛА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	73

Секция III. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

УД-III-1 И.Е. Васильева ДУГОВОЙ АЭА ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ КАК ЭКСПЕРТНАЯ СИСТЕМА	77
УД-III-2 В.Г. Гаранин, И.Р. Шелпакова ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВЫЧИТАНИЯ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ, В ВИРТУАЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ	79
УД-III-3 М.В. Любимов СОВРЕМЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ СО СЛОЖНОЙ МАТРИЦЕЙ.....	81
УД-III-4 В.А. Любченко ЭФФЕКТ СЕЛЕКТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ ЗОЛОТА В НЕРАВНОВЕСНОЙ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ КТР	83
УД-III-5 У.В. Ондар, Н.В. Вашукевич, Е.А. Шитенкова, А.С. Мальцев, Е.И. Молчанова, А.Н. Смагунова РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ГУМАТАХ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ.....	84

УД-III-6

А.Н. Смагунова, У.В. Ондар, В.Н. Никитина

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ФОНА В
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ
ИЗЛУЧАТЕЛЯ 86

УД-III-7

С.Ю. Трещёв, Н.В. Чекалин, О. Ахнер

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ/АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В
ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ ПЕРЕМЕННОГО ДАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ
АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ..... 87

УД-III-8

Г.Д. Чиркова, Л.И. Плескач

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ
ИЗБИРАТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ПОТОКЕ 89

УД-III-9

М.Г. Демидова, А.И. Сапрыкин, В.Г. Торгов, Н.К. Калиш, Е.П. Чебыкин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ УРАНА И ТОРИЯ МЕТОДОМ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ СОВМЕСТНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ 91

УД-III-10

Н.П. Заксас, И.Р. Шелпакова, В.А. Герасимов

УНИВЕРСАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В
ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ АЭС НА
ПЛАЗМОТРОНЕ 93

УД-III-11

Л.Т. Ковековдова, М.В. Симоконь

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО И РЕНТГЕНО-
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
МОНИТОРИНГА МОРСКОЙ СРЕДЫ 95

УД-III-12

А.Ю. Метелев, В.В. Иваненко, В.Н. Кустов

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОВЫХ РУД..... 97

УД-III-13

Г.В. Павлинский, А.Ю. Портной

СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК С
ЗАЗЕМЛЕННЫМ КАТОДОМ 99

УД-III-14

Е.В. Смирнова, Г.П. Сандиминова, И.Н. Федорова, Л.Л. Петров

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБ ПРИ МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ .101

УД-III-15

И.В. Чувилина, В.Г. Чумаков, В.И. Кузьмин

К ВОПРОСУ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ
МАЛОЙ МАССЫ.....103

УД-III-16

В.Н. Эпов, И.Е. Васильева, В.И. Ложкин

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ АНАЛИЗЕ СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ
ВОД МЕТОДОМ ИСП-МС (НА ПРИМЕРЕ ВОДЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ)104

УД-III-17

**В.П. Букарь, А.Е. Луговой, Ю.С. Нагулин, К.Ю. Нагулин,
Л.Р. Саломатина**

ПРИНЦИП СОЗДАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ-АНАЛИТИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЭКОГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ106

Секция IV. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

УД-IV-1

Н.А. Ермакова, Л.А. Волкова

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ111

УД-IV-2

Ю.А. Иванов

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
С УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ В РУТИННОМ АНАЛИЗЕ112

УД-IV-3

В.П. Живописцев, А.С. Арамелев, Т.Б. Соснина

О ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКРАТНОГО ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
МЕТОДОВ АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ114

УД-IV-4

Т.В. Жиляева, Н.Н. Гончарова, Г.М. Шпейзер

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЯХ115

УД-IV-5

Н.И. Комарова, Ю.В. Кононова, Г.Г. Шамовский

КАПИЛЛЯРНАЯ ПСЕВДОХРОМАТОГРАФИЯ - ВАРИАНТ
КОЛИЧЕСТВЕННОЙ МИКРОСПЕКТРОФОТОМЕТРИИ.....116

УД-IV-6

Б.И. Петров, Л.С. Егорова, Н.Е. Вайгант, Ю.Г. Шаравина

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ С
ТИОПИРИНОМ В ВОДНОЙ РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ,
СОДЕРЖАЩЕЙ ТРИХЛОРУКСУСНУЮ И ОРТОФОСФОРНУЮ КИСЛОТЫ...118

УД-IV-7

В.Д. Тихова, М.М. Шакиров, В.П. Фадеева, М.И. Дергачева
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ
КИСЛОТ ПОЧВ АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМ120

УД-IV-8

Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев, А.Г. Столяренко
ТИОЦИАНАТОХРОМАТНЫЕ (III) КОМПЛЕКСЫ В АНАЛИЗЕ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ121

УД-IV-9

А.И. Булавченко, Т.Ю. Подлипская, Е.К. Батищева, А.Ф. Батищев,
В.Г. Торгов
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ И
ГИДРОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТРУКТУРНО-
ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ122

УД-IV-10

С.М. Горюнова, М.И. Евгенийев
ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРАЗИНА И 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА.....125

УД-IV-11

Е.Д. Кирюхина, Г.И. Барам, А.Г. Горшков
БАЗА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ С УФ-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ.....127

УД-IV-12

Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапташ
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ И
ПРАКТИКА ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ128

УД-IV-13

К.С. Лебедев, И.И. Строков, И.В. Гриценко, С.П. Киранский,
С.Г. Молодцов
ХимАрт - МУЛЬТИСПЕКТРАЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РЕШЕНИЯ
СТРУКТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ129

УД-IV-14

В.Н. Пиотух-Пелецкий, О.Н. Шарапова, Т.А. Корнакова
О ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРА СОЕДИНЕНИЯ НА
ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БД ПО ИК СПЕКТРОСКОПИИ131

УД-IV-15

Б.Б. Танганов, А.В. Токтонов, Н.В. Сячинова, Д.М. Могнонов,
Ж.П. Мазуревская, Л.В. Шойжилова, С.О. Богоева
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК
ПРЕДПОЛИМЕРОВ КЛАССА ПОЛИАМИДИНОВ.....132

УД-IV-16

Г.Н. Шрайбман, О.В. Кургина, И.И. Топчай
О ПРОБОПОДГОТОВКЕ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ И РАСТЕНИЙ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА.....134

УД-IV-17

А.Н. Панкратов, А.Е. Щавлев, И.М. Учаева
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРЕДСКАЗАНИЮ
СЕЛЕКТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕДОКС-РЕАГЕНТОВ135

УД-IV-18

А.В. Андреев, Ю.А. Карпов, С.А. Макаров
РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НГ – АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ137

**Секция V. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В БИОЛОГИИ,
МЕДИЦИНЕ, ФАРМАКОЛОГИИ**

УД-V-1

Л.С. Анисимова, Ю.А. Акенеев, В.Ф. Слипченко
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНОВЫХ
АНТИБИОТИКОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ
ПРЕПАРАТАХ.....141

УД-V-2

Н.Ф. Бейзель, Т.М. Корда, В.И. Федоров
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
В КЛИНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ.....142

УД-V-3

К.А. Дычко, В.В. Хасанов, Т.Т. Куряева, Г.Л. Рыжова
ВЭЖХ и ГЖХ АНАЛИЗ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРИМЕСЕЙ В ВАКЦИНЕ
ВИРУСА ПРОТИВ КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА144

УД-V-4

Э.А. Захарова, О.Г. Филичкина
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ
ОБЪЕКТАХ.....145

УД-V-5

**Н.Ф. Захарчук, Г.С. Солдатова, Н.С. Борисова, О.В. Инжеватова,
Х.З. Брайнина**
РОЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ
АНТИОКСИДАНТНОГО СТАТУСА ОРГАНИЗМА.....146

УД-V-6

С.С. Иванова, А.А. Алексеев, Е.Л. Каймук, В.Л. Осаковский, Н.Г. Ли
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ
ПРИРОДНЫХ КРИОПРОТЕКТОРОВ, ВЫРАБАТЫВАЕМЫХ
НАСЕКОМЫМИ ЯКУТИИ.....149

УД-V-7
Л.А. Кожанова
ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФА “Миличром А-02” ДЛЯ АНАЛИЗА
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРЕПАРАТАХ ИЗ ПРИРОДНОГО
СЫРЬЯ150

УД-V-8
К.Е. Полунин, А.В. Ларин, И.А. Полунина
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО ТРАНС-
РЕСВЕРАТРОЛА152

Секция VI. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УД-VI-1
А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Н.Г. Мельников, Г.В. Кашкан, Н.А. Озерова
РТУТНЫЙ МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....157

УД-VI-2
А.Б. Белов
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....159

УД-VI-3
**Л.И. Белых, Е.Н. Коржова, Ю.М. Малых, А.Н. Киреева, Э.Э. Пензина,
А.Н. Смагунова**
КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В ОРГАНИЗОВАННЫХ
ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....161

УД-VI-4
М.М. Залетина, А.И. Иванова, Е.К. Иванова, Е.В. Рыбакова
СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ
ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ.....163

УД-VI-5
И.А. Кировская
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ АНАЛИЗ И КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....164

УД-VI-6
**В.В. Коковкин, О.В. Шуваева, Н.Ф. Бейзель, В.Ф. Рапута, С.В. Морозов,
А.Л. Власенко**
КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРЕСТНОСТЕЙ АВТОТРАСС166

УД-VI-7
Л.Н. Скворцова, В.Н. Баталова, О.А. Азарова
ИОНООБМЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕЛЕНА(IV) ПРИ АНАЛИЗЕ
ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИВА168

УД-VI-8

А.А. Туманов, П.А. Крестьянинов

БИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С УЧЕТОМ ИХ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ НА ИНДИКАТОРНЫЙ ОРГАНИЗМ.....170

УД-VI-9

З.Л. Баскин, В.М. Грузнов, М.Н. Балдин

ПРОМЫШЛЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ПРИМЕСЕЙ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВОЗДУХ171

УД-VI-10

Ю.П. Туров, М.Ю. Гузньева

ПРИНЦИПЫ РЕГИОНАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....174

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ177

Секция I. МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИИ И СОРБЦИИ

СД-1

И.Н. Азарова, Г.И. Барам, А.Г. Горшков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИС(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФТАЛАТА В ВОДНЫХ ПРОБАХ МЕТОДОМ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ВЭЖХ179

СД-2

А.С. Беликова, Г.А. Федорова, Г.И. Барам

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI), ЖЕЛЕЗА (III), НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) МЕТОДОМ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ВЭЖХ В ВИДЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОВ180

СД-3

О.Ю. Глызина, Г.И. Барам

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ЭНДОСИМБИОНТОВ БАЙКАЛЬСКИХ ГУБОК МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ181

СД-4

А.Е. Гражданников, В.Н. Кобрина, Л.М. Карнатовская*

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ183

СД-5

В.Ф. Дудинский, А.Л. Верещагин, Л.П. Голобокова, Г.И. Барам, М.А. Грачев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ В УФ ОБЛАСТИ АНИОНОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ184

СД-6

А.П. Ефименко, А.А. Морозов, Г.Б. Краснопевцева
ПРИМЕНЕНИЕ ПОРТАТИВНОГО ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА ЭХО
ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ВОЗДУХЕ
РАБОЧЕЙ ЗОНЫ185

СД-7

Р.Н. Исаев
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЬВАТОХРОМИИ ПРИ АНАЛИЗЕ
МАЛЕИНИМИДОВ186

СД-8

М.А. Киселева, Е.Н. Гусева
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИЗКООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ
АН-МЗ, АН-106, АН-108, АН-511187

СД-9

Г.С. Литвак, В.М. Бубенщикова
МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИИ НОВЫХ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ188

СД-10

В.Н. Лосев, В.Н. Барцев, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЯ,
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕРКАПТО-ГРУППАМИ189

СД-11

В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук
ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО
МЕРКАПТО-ГРУППАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ190

СД-12

В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк
СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА,
ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В МЕДНЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ВОЛОКОН ВИОН191

СД-13

А.П. Макась, М.Л. Трошков
ЭКСПРЕССНЫЙ ОТБОР И ВВОД ПРОБЫ В СКОРОСТНОМ
ГХ/МС АНАЛИЗЕ192

СД-14

Л.Б. Наумова
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II)
И КАДМИЯ НА ТОРФАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА193

СД-15

Л.Б. Наумова, Л.А. Бобкова, Л.В. Пухальская

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ШИВАЮЩЕГО АГЕНТА И ЕГО КОЛИЧЕСТВА НА МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Т193

СД-16

О.Н. Никуличева, В.Д. Тихова, В.П. Фадеева

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ196

СД-17

В.Л. Осадчий, А.М. Мирошников, Н.Н. Ушакова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИКОЛЕЙ И ИХ ЭФИРОВ197

СД-18

В.Л. Осадчий, А.М. Мирошников, Н.Н. Ушакова

ВЛИЯНИЕ ОКСИЭТИЛЬНЫХ ГРУПП НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ МОНОЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ198

СД-19

В.Л. Осадчий, А.М. Мирошников, Т.В. Мирошникова, Н.Н. Ушакова

КОЭФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ В АЛКИЛОВЫХ ЭФИРАХ ГЛИКОЛЕЙ И ИХ СМЕСЯХ С ГЛИКОЛЯМИ.....199

СД-20

Л.М. Покровский, А.В. Ткачев

ИЗУЧЕНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ200

СД-21

Ю.Г. Слижов, Т.Н. Матвеева, А.Г. Лосев

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМБИНИРОВАННОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ (II)201

СД-22

А.Б. Тессман, А.В. Иванов

КОЭФИЦИЕНТЫ АНИОННОГО ОБМЕНА $K(Cl,A)$ НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ПРИВИТЫМИ ОЛИГОЭТИЛЕНАМИНАМИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МОДЕЛИРОВАНИИ ВНУТРЕННИХ ГРАДИЕНТОВ pH.....202

СД-23

С.Н. Штыков, Е.Г. Сумина, С.В. Дорофеева

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ВЭЖХ.....203

Секция II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

СД-24

Ш.А. Аккалиева, А. Козыбаев, Д.К. Мендалиева

РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЯ КАДМИЯ НА РТУТНОМ СТАЦИОНАРНОМ
ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛАМИНА И
ТРИМЕТИЛАМИНА204

СД-25

И.М. Бессарабова, В.А. Захаров

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО
ЭЛЕКТРОДА.....205

СД-26

Б.Я. Брянский

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИКОВЫХ ТОКОВ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ
ЦИНКА И ОЛОВА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ206

СД-27

Э.А. Захарова, О.Г. Филичкина

АНАЛИЗ УГЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ.....208

СД-28

Ю.И. Иванов, И.К. Килина

О СПОСОБЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ
ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....209

СД-29

С.М. Калугина, В.А. Захаров, М.А. Илющенко

СРАВНЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
СТАЦИОНАРНОГО И РАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ211

СД-30

Ж.Т. Кенжеханова, Р.Н. Матакова, Г.Л. Бадавамова

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЕВРОПИЯ НА
ТВЁРДОПАСТОВОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ212

СД-31

И.В. Кожевников, И.В. Васильева

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С ДВУМЯ
РАЗНОПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ.....213

СД-32

Э.Г. Конакбаева, А.Н. Нефедов, А.М. Тастанова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА В СЛОЖНЫХ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СРЕДАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ ИОНОВ
ЦИНКА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С
ЦИНКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ.....215

СД-33 <u>А.М. Куванчева, Э.Р. Ишкенов, А.П. Курбатов</u> ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	216
СД-34 <u>Л.К. Кудреева, Э.Р. Ишкенов, А.П. Курбатов</u> АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРЕ.....	217
СД-35 <u>А.П. Курбатов, А.К. Галеева, А.Н. Шолакова, О.Ю. Моисеевич</u> НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ.....	218
СД-36 <u>С.А. Левицкая, Ш.М. Чингужанова</u> ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МЕТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ (Ga).....	219
СД-37 <u>Н.А. Малахова, Н.Ю. Стожко, Н.Ф. Захарчук³, Х.З. Брайнина</u> ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.....	220
СД-38 <u>Б.М. Марьянов, И.В. Екельчик</u> ЛИНЕЙНЫЙ РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ ОБРАТИМОЙ РЕДОКСИПАРЫ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНЫХ ДОБАВОК	221
СД-39 <u>Н.И. Мовчан, Н.Н. Умарова, Р.А. Юсупов, В.Ф. Сопин, Т.Т. Зинкичева</u> ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА.....	223
СД-40 <u>А.А. Мусабеева, В.А. Захаров</u> ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА (II) С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА.....	224
СД-41 <u>Б.Ф. Назаров, Е.Е. Иванова, А.В. Заичко, Г.Н. Носкова</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В РУТИННОМ АНАЛИЗЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.....	225
СД-42 <u>Е.В. Нечепуренко</u> РАСЧЕТ МГНОВЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА.....	226

СД-43 <u>В.В. Пай, З.П. Пай</u> МЕТОД АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ.....	227
СД-44 <u>Б.И. Петров, Л.В. Щербакова, В.К. Чеботарев</u> ПРИМЕНЕНИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ	230
СД-45 <u>Г.Б. Слепченко, В.А. Десятов, Г.Т. Вилисов, Е.Г. Черемпей</u> ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР СТА	231
СД-46 <u>И.Е. Стась, Е.А. Лейтес, Б.П. Шипунов, В.А. Ермолина</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИОЛОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ	232
СД-47 <u>Э.А. Талдыкова, А. Козыбаев, Д.К. Мендалиева</u> ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ РЬ(II) В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПАВ	233
СД-48 <u>А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева</u> ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ УРАНА (VI) В СИЛЬНО-СОЛЬВАТИРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	235
СД-49 <u>И.К. Ускова, О.Н. Булгакова, О.В. Попович</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ.....	236
СД-50 <u>П.Д. Халфина, Н.В. Борисова, С.Г. Бычкова</u> ЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА КАК ДАТЧИК В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	237
СД-51 <u>В.К. Чеботарев, Н.В. Невская, Ю.К. Краев, Л.В. Щербакова, Т.В. Парнева, А. Мосунов</u> ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИЛКСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ	238
СД-52 <u>В.В. Шелковников, Л.Н. Скворцова, Н.В. Глушневская</u> ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ В НЕФЕЛИНОВЫХ ПОРОДАХ ПОСЛЕ ИОНООБМЕННОГО ОТДЕЛЕНИЯ ОСНОВЫ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	240

Секция III. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

СД-53

Т.С. Айсуева, Т.Н. Гуничева

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ НА ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОЧВ241

СД-54

А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Ю.А. Головацкий

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РТУТНОГО МОНИТОРИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗАТОРА242

СД-55

**В.П. Букарь, Ю.С. Нагулин, К.Ю. Нагулин, Л.Р. Саломатина,
А.Е. Луговой**

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПРИБОРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ЦЕЛЬЮ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОГРАММЫ МГХК И ГЕОЭКОЛОГИЯ РОССИИ244

СД-56

Н.Г. Балбекина, С.И. Прокопчук, Е.В. Смирнова

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ245

СД-57

А.В. Беляев, В.А. Кутвицкий, Д.В. Дробот

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА247

СД-58

Д.А. Большаков, И.А. Нагорный, В.И. Царев

ЛАЗЕРНАЯ ИСКРОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД248

СД-59

Г.А. Валл

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ249

СД-60

Л.И. Владимирова, Г.В. Павлинский

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБЛИЖЕННОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИ ОБОСНОВАННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ОТ СОСТАВА АНАЛИЗИРУЕМОГО МАТЕРИАЛА251

СД-61 <u>Н.В. Галдина</u>, О.В. Шуваева, А.И. Сапрыкин, В.А. Герасимов ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД В ПОЛОМ КАТОДЕ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.....	253
СД-62 <u>П.А. Герасимов</u>, А.И. Сапрыкин, Г.Н. Аношин, Н.П. Голованова, В.Г. Цимбалист ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО- СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS).....	254
СД-63 <u>И.В. Голубцов</u>, Т.И. Шурупова, М.В. Короленко РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ.....	256
СД-64 <u>И.В. Голубцов</u>, Т.И. Шурупова ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	257
СД-65 <u>В.Б. Гончаров</u>, <u>А.И. Низовский</u> АНАЛИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ РФЭС.....	258
СД-66 <u>Н.Н. Гончарова</u>, <u>Т.И. Утенкова</u>, Г.Б. Недвецкая, Е.Ф. Рохина СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЧВ, РАСТЕНИЙ И БИОПРОБ В БИОМОНИТОРИНГЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....	259
СД-67 <u>Ш.И. Дуймакаев</u>, А.А. Вершинин, Т.Г. Дуймакаева РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ РЕГРЕССИОННЫХ УРАВНЕНИЙ СВЯЗИ.....	261
СД-68 <u>Б.Ж. Жалсараев</u> РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД НА СПЕКТРОМЕТРЕ VRA-30 И НА ПОЛЯРИЗАЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ.....	262
СД-69 <u>С.Б. Заякина</u>, Г.Н. Аношин, П.А. Герасимов, А.Н. Путьмаков ОРИГИНАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО И ИНТЕГРАЛЬНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ.....	263

СД-70

Т.Г. Кашулина, Г.В. Короткова, Н.В. Серба, В.С. Басков
АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА И ТАНТАЛА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ БОРИДОВ ТАНТАЛА.....265

СД-71

Ю.П. Колмогоров, В.А. Трунова, И.Г. Григорьева, А.А. Антонов
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ EDXRF ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОРОИДАЛЬНЫХ ФОКУСИРУЮЩИХ СИСТЕМ ИЗ
ВЫСОКООРИЕНТИРУЕМОГО ПИРОГРАФИТА (HOPG).....266

СД-72

И.А. Коробецкий, Е.С. Шудриков
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА ФОТОАКУСТИЧЕСКИЕ ИК-СПЕКТРЫ
УГЛЕЙ268

СД-73

И.А. Коробецкий, Е.С. Шудриков, О.А. Богачева
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДИК ИК-
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ
МЕХАНОДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ.....270

СД-74

В.А. Кутвицкий, А.А. Попов, В.А. Бузановский
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ
СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....272

СД-75

В.В. Левенец, А.П. Омельник, В.А. Запорожченко, А.А. Щур
УСТАНОВКА ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА
СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С $Z > 57$ 274

СД-76

Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, С.А. Трепачев
АНАЛИЗ ЗАКИСИ-ОКИСИ УРАНА - МАТРИЧНОГО МАТЕРИАЛА
ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА.....275

СД-77

Г.Ф. Малинин, Ю.А. Приселков, И.В. Голубцов
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ИСПАРЕНИЯ
СЕРЕБРА ИЗ ТРОЙНОГО СПЛАВА СЕРЕБРО + 1 ат.% МЕДИ + 1 ат.%
ПАЛЛАДИЯ.....276

СД-78

Н.А. Мельник
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ.....278

СД-79

Н.А. Мельник, П.Н. Корнилов

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА АНАЛИЗА280

СД-80

А.Ю. Метелев, В.В. Иваненко, В.Н. Кустов, Т.Г. Бабешко

РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА
В ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОВОЙ РУДЫ282

СД-81

Ю.П. Мешалкин, Ф.А. Майоров

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИГНАЛА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНЫХ КРИВЫХ ПРИ
АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ284

СД-82

Е.И. Молчанова, У.В. Ондар, А.Н. Смагунова

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
(РФА) ОБРАЗЦОВ ПОЧВ ШИРОКОПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА БЕЗ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ285

СД-83

Е.И. Молчанова, А.Н. Смагунова, Н.Г. Апрельков

ОСОБЕННОСТИ УЧЕТА ЗАВИСИМОСТИ α -КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТ
СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ286

СД-84

О.В. Неёлова, Ю.П. Сергиенко, Ф.Х. Чехоев, Э.Г. Балагезян

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА
МАРКИ СКТН В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОЧИСТКИ287

СД-85

Е.Г. Образовский

ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННАЯ РЕНГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ МЕТОДИКА
АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ
НИЗКОЙ АКТИВНОСТИ288

СД-86

Г.В. Павлинский, А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, О. Болормаа, Д. Дорж

ОЦЕНКА И УЧЕТ ЭФФЕКТОВ МЕЖЭЛЕМЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ НА СПЕКТРОМЕТРАХ С
ГЕОМЕТРИЕЙ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ (РФА-ПВО)
ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ290

СД-87

Л.А. Павлова, В.П. Самусиков

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА
НИЗКОЙ ПРОБНОСТИ291

СД-88

Н.И. Петрова, Т.М. Корда, И.И. Новоселов, С.В. Коренев
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО
И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ОКСИДА ГЕРМАНИЯ293

СД-89

А.А. Пупышев, Д.А. Данилова
РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ МЕТОДА
АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-
СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ294

СД-90

А.А. Пупышев, С.А. Обогрелова
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МАТРИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ296

СД-91

А.А. Пупышев, Е.В. Семенова
ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В ПЛАЗМЕ ИНДУКТИВНО-
СВЯЗАННОГО РАЗРЯДА298

СД-92

А.А. Пупышев, Е.В. Семенова
СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ АТОМОВ, ОДНО- И ДВУКРАТНО
ЗАРЯЖЕННЫХ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ300

СД-93

А.И. Пуресев, О.А. Торопов, М.Ю. Сербиновский, В.А. Лепихова,
Е.А. Малых, Н.П. Сорокин
ОПЕРАТИВНЫЙ КОМПЬЮТЕРНЫЙ АКУСТИЧЕСКИЙ
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ301

СД-94

С.А. Смагулова, А.Н. Капитонов, А.А. Алексеев, Т.Г. Асекритова
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ В
АЛМАЗАХ303

СД-95

Е.В. Смирнова, Г.П. Сандиминова, В.И. Ложкин, Н.Г. Балбекина
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ ПРИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: ВЫБОР
АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗОТОПОВ304

СД-96

Л.Ф. Суворова
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО
МИКРОАНАЛИЗА РЕДКОМЕТАЛЬНО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МИНЕРАЛОВ306

СД-97 <u>В.Т. Суриков, Н.И. Москаленко, А.Б. Салюев</u> АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПЛАВОВ $ZrCl_4-KAlCl_4$ и $ZrCl_4-NaCl$ МЕТОДАМИ ICP-AES и ICP-MS	308
СД-98 Л.И. Торопов КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К АТОМНО-ЭМИССИОННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ	310
СД-99 <u>С.Ю. Трещёв, Н.В. Чекалин, У. Акснер</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РУБИДИЯ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДУЛИРОВАННОГО ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ ДИОДНОГО ЛАЗЕРА.....	311
СД-100 <u>Ф.В. Тузиков, В.Г. Самоляжко, Н.А. Тузикова, Р.В. Галимов</u> НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА - НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МУРР	313
СД-101 <u>Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева, А.Ф. Гизетдинова</u> ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРЯМОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ЗОЛОТА В УГЛЕРОДИСТОМ ВЕЩЕСТВЕ	315
СД-102 Л.Н. Шабанова, <u>А.А. Зирка</u> АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОПЫТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО ПРОДУКТА	316
СД-103 <u>М.Ю. Янченко, М.А. Уймин, А.Ю. Коробейников</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МЕХАНИЧЕСКИ СПЛАВЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ Cu-Fe и Cu-Co МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	318
Секция IV. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	
СД-104 <u>Н.Н. Аветисян, С.Д. Терентьев, В.К. Чеботарев</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ЭЛЕКТРОЛИТНО- ПЛАЗМЕННОМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОКРЫТИЯХ.....	319
СД-105 <u>Т.Ф. Богданова, Л.И. Макаров, В.Н. Пиоттух-Пелецкий, Б.Г. Дерендяев</u> КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУР КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ ИНФОРМАЦИОННОГО ПОИСКА.....	320

СД-106

И.В. Ватутина, Я.И. Коренман, А.Т. Алымова
ЭКСТРАКЦИОННО-СОРБЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И
ГВАЯКОЛА В СИСТЕМАХ С КРАУН-ЭФИРОМ322

СД-107

Н.Н. Гусакова, С.К. Сударушкин, Л.А. Грибов
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ АНИЛИНА И ЕГО НИТРО-,
КАРБОКСИ-, МЕТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ.....323

СД-108

Д.В. Калашников
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ324

СД-109

Д.В. Калашников, В.И. Вершинин, П.В. Панфилов
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВИДА КРИВЫХ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
НИЗКОДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ326

СД-110

О.В. Касьянова, Т.Н. Теряева
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ОХРЫ328

СД-111

**С.В. Качин, Н.В. Белоусова, Л.Т. Антонова, Е.В. Колотвина,
С.Д. Кирик, Н.В. Мазняк**
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЖИДКИХ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА330

СД-112

И.А. Коробецкий, М.С. Исмагилов
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ
МЕТОДОМ ДОБАВОК НА АВТОМАТИЧЕСКОМ КАЛОРИМЕТРЕ332

СД-113

И.А. Коробецкий, М.С. Исмагилов
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО
АНАЛИЗАТОРА TGA-501 ФИРМЫ LECO ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА УГЛЕЙ334

СД-114

И.А. Коробецкий, С.А. Назимов
УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
КОМПОНЕНТОВ В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ336

СД-115 <u>А.В. Косарев, Г.В. Мельников</u> ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА РЕАГЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБМЕНА В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ	338
СД-116 <u>О.В. Костенко, Т.Н. Теряева</u> ДИСПЕРСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	339
СД-117 <u>Ж.Ю. Кочетова, Я.И. Коренман, Т.А. Кучменко</u> СОЗДАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ ДИЭТИЛАМИНА.....	341
СД-118 <u>В.А. Кутвицкий, Д.Х. Мохаммед, О.В. Сорокина, М.А. Гольдштрах, Л.Д. Исхакова</u> ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ.....	342
СД-119 <u>Н.В. Нелюбина, Г.Н. Шрайбман</u> ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С РЕАГЕНТОМ ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ В ВАРИАНТЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ.....	343
СД-120 <u>Г.Ш. Оспанова, М.К. Наурызбаев</u> АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО БЛАГОРОДНЫЕ И ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ	344
СД-121 <u>В.Н. Пиоттух-Пелецкий, В.Е. Машков</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПРОВЕРКИ СООТВЕТСТВИЯ СПЕКТРА СТРУКТУРЕ.....	345
СД-122 <u>Л.И. Плескач, Г.Д. Чиркова</u> ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРЕННОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА КИНЕТИКУ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	347
СД-123 <u>Г.И. Раздьяконова, Е.В. Ладыгина, Ю.В. Раздьяконов</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЯ <i>OT</i> В ПРИСУТСТВИИ ЛИТНОСУЛЬФОНАТОВ	349

СД-124

Г.И. Раздьяконова, Е.В. Ладыгина, Ю.В. Раздьяконов
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО рН УГЛЕРОДНЫХ
СОРБЕНТОВ351

СД-125

Н.Ю. Страшила, Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман
РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНЫХ ПЬЕЗОДАТЧИКОВ НА ПАРЫ АНИЛИНА
МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА353

СД-126

Д.Ю. Ступин, Д.В. Лачкова, Ю.К. Гусев
СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(VI) - ФЕРРАТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ И ЭКОХИМИИ354

СД-127

А.Н. Панкратов, Д.В. Мызников
ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ АТОМНЫХ ГРУПП В ЛИНЕЙНЫХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ *AB INITIO*
РАССМОТРЕНИЕ В СВЕТЕ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ356

СД-128

А.Н. Панкратов, А.А. Щербаков, А.В. Шалабай, М.Л. Семаков,
Л.Ф. Щербакова
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЕ
ТРОПОЛОНА - ПРЕКУРСОРА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ358

СД-129

Ю.В. Сокольников, И.Е. Васильева
СПОСОБЫ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА360

СД-130

Б.Б. Танганов, М.А. Гребенщикова, Д.М. Балданова, М.М. Балданов
ПРИМЕНИМОСТЬ ДИССИПАТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРОВ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ361

СД-131

Ю.П. Туров
АДАПТИВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПРИ МНОГОКАНАЛЬНОМ
ДЕТЕКТИРОВАНИИ СИГНАЛОВ363

СД-132

Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев, С.С. Титюцких
НОВЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ, КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ
АНАЛИЗА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ365

СД-133

М.С. Черновьянц, А.И. Пыщев, В.Е. Гольева, Е.Б. Подгорная
АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИОДГАЛОГЕНИДОВ -
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ АКТИВНОГО ИОДА366

**Секция V. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В БИОЛОГИИ,
МЕДИЦИНЕ, ФАРМАКОЛОГИИ**

СД-134

Л.С. Анисимова, Е.В. Михеева
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В₁ И В₂
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И КОРМАХ.....367

СД-135

А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Ю.А. Головацкий
АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ДЛЯ КЛИНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И
ПРОГНОЗА ОТРАВЛЕНИЯ ЛЮДЕЙ РТУТЬЮ368

СД-136

Г.М. Белолипецва, С.Н. Штыков, Р.В. Канельская
О ВЛИЯНИИ ПРОКСАНОЛОВ НА ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИСТАМИНА С О-ФТАЛЕВЫМ АЛЬДЕГИДОМ.....371

СД-137

А.И. Герасимова, П.А. Герасимов
АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ – ПОЛУПРОДУКТОВ ВИТАМИНА Е.....372

СД-138

Н.Н. Головнев, О.С. Романова, И.И. Головнева, Н.Ю. Васильева
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В
СТРЕПТОМИЦИН-СУЛЬФАТЕ373

СД-139

А.Е. Гражданников, Н.А. Панкрушина, О.П. Шерemet
АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ КОРНЕЙ БОРЦА СЕВЕРНОГО.....374

СД-140

В.П. Гуськова, Л.С. Сизова
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ В МЯСНЫХ ПРОДУКТАХ.....375

СД-141

К.Б. Дзеранова, О.В. Неелова, А.С. Макеев, Н.И. Калоев
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ
ОБЪЕКТОВ376

СД-142

Л.Н. Дуккардт, С.Н. Степанюк, Н.В. Благоразумная, И.Я. Куль
ЭКСТРАКЦИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ ХИНОТИЛИНА.....377

СД-143

**К.А. Дычко, В.В. Хасанов, Т.Т. Куряева, Г.Л. Рыжова, Л.Е. Подоплека,
Е.Г. Осипова**

СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА И ВЭЖХ
ДЛЯ ИНДИКАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ АНТИГЕНА ВИРУСА
КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА378

СД-144

**Э.Я. Журавская, К.П. Куценогий, Г.А. Ковальская, О.В. Чанкина,
Н.А. Андрушина**

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КРОВИ У БОЛЬНЫХ НЕКОТОРЫМИ
ЗАБОЛЕВАНИЯМИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ379

СД-145

**Е.В. Компанцева, В.Г. Беликов, С.Г. Тираспольская, Т.И. Максименко,
С.Н. Степанюк, И.П. Ремезова**

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ АНАЛИЗА МАЗИ, СОДЕРЖАЩЕЙ
САЛИЦИЛОВУЮ И БЕНЗОЙНУЮ КИСЛОТЫ380

СД-146

Е.И. Краснова, С.А. Архипов, Г.Н. Шорина

ЗНАЧЕНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА АКТИВНОСТИ
НЕЙТРОФИЛОВ КРОВИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
ТЕЧЕНИЯ ВОСПАЛЕНИЯ У БОЛЬНЫХ РОЖЕЙ381

СД-147

О.В. Малахова, Э.Р. Ишкенов, В.А. Светов

ПРИМЕНЕНИЕ НЕВОДНЫХ СРЕД ДЛЯ АНАЛИЗА
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ И БАВ383

СД-148

С.А. Матасова, Г.Л. Рыжова, К.А. Дычко, К.К. Козлов, В.В. Хасанов

ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ385

СД-149

Д.Ф. Нохрин, Е.Ю. Жарская

ПРИМЕНЕНИЕ САЛИЦИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) ДЛЯ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ОСНОВАНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ386

СД-150

**Т.И. Савченко, О.В. Чанкина, Г.А. Ковальская, К.П. Куценогий,
А.И. Смирнова**

МЕТОД РФА СИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
БИСУБСТРАТОВ, БИМИНЕРАЛЬНЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ
ЧЕЛОВЕКА, ЖИВОТНЫХ И ОБЪЕКТОВ ПИЩЕВОЙ ЦЕПИ387

СД-151 О.И. Соловьёва ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАЛИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПРОДУКТОВ	389
СД-152 Г.А. Федорова, М.А. Грачев, Г.И. Барам, О.П. Толмачева, Е.В. Урсуленко, С.В. Горбачева, Л.А. Кузьмина ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ВЭЖХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАРМАКОКИНЕТИКИ МЕТОТРЕКСАТА В РЕЖИМЕ МОНИТОРИНГА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАЦИЕНТОВ.....	390
СД-153 В.Н. Филимонов, О.В. Замуруев, Л.Н. Балятинская, И.Ф. Колосова, Л.В. Денисова СВЯЗЬ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРА БИНАРНОЙ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ С ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В УСЛОВИЯХ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ	391
СД-154 В.Н. Филимонов, Л.В. Денисова, Л.Н. Балятинская, И.Ф. Колосова, О.В. Замуруев ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ НА НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ В РЕЖИМЕ ОФ ВЭЖХ.....	393
СД-155 О.Г. Филичкина, Л.П. Земан КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОСУДЫ НА СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ	394
СД-156 Е.П. Храмова, К.П. Куценогий, Г.А. Ковальская, О.В. Чанкина ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА <i>PENTAPHYLLOIDES</i> <i>FRUTICOSA</i> (L.) O.SCHWARZ.....	395
СД-157 О.П. Черкасова, В.И. Федоров ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРТИКОСТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	397
СД-158 О.П. Черкасова, В.И. Федоров ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КЛЮЧЕВЫХ ФЕРМЕНТОВ РЕНИН- АНГИОТЕНЗИННОЙ СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	398

СД-159
А.Н. Шолакова, А.Н. Нефедов, А.К. Галеева
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В КРОВИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ399

СД-160
Г.Н. Шорина, С.А. Архипов, С.В. Позднякова
ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ИНДУКТОРОВ ФАГОЦИТОЗА В
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ
ЛЕЙКОЦИТОВ КРОВИ.....400

Секция VI. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

СД-161
З.К. Амирова, Э.А. Круглов
ИЗУЧЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СУПЕРТОКСИКАНТАМИ КРУПНЫХ
ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕГИОНОВ. СТРАТЕГИЯ И
ТАКТИКА ИССЛЕДОВАНИЙ402

СД-162
В.Н. Баталова, Е.А. Мухина
ВЫБОР УСЛОВИЙ ИВ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ Cr(6+) В СТОЧНЫХ И
ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ404

СД-163
В.В. Головина, А.О. Еремина, М.Л. Щипко
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДЕ ЗОЛОШЛАКООТВАЛА
БЕРЕЗОВСКОЙ ГРЭС-1405

СД-164
В.В. Головина, А.О. Еремина, М.Л. Щипко, С.Ю. Головин
ОЦЕНКА РЕКИ БЕРЕША В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ
ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОТОКА
В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЭК407

СД-165
Т.Н. Григорьева, Т.Н. Мороз, Л.И. Разворотнева
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КВАРЦЕ ПРИ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ409

СД-166
А.Н. Капитонов, А.В. Колмогоров, Е.С. Оконешникова, А.А. Алексеева,
А.С. Шарина
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ ОЗЕРА «БАЛЫКТАХ»
РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ).....411

СД-167
И.А. Кировская, Т.В. Ложникова, О.П. Азарова
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПЕРАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ И
КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА413

СД-168

В.И. Кленин, Н.А. Иванова

**АНАЛИЗ ТЕРРАГЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ
МЕТОДОМ СПЕКТРА МУТНОСТИ415**

СД-169

Э.А. Круглов, Р.Р. Халилов

**ДЕВИАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ИЗОТОПНЫХ СООТНОШЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ –
МЕТОД УСТАНОВЛЕНИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....416**

СД-170

Г.А. Леонова, Н.В. Андросова, В.Д. Страховенко, Г.Н. Аношин

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ОЗЕР АЛТАЙСКОГО КРАЯ418**

СД-171

М.И. Лунёв, Л.Г. Кретьова

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАЗЦОВ С АТТЕСТОВАННЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ
КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ ПРОДУКЦИИ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ420**

СД-172

Т.Н. Мороз, Т.Н. Григорьева, Ф.П. Леснов, А.Г. Полозов, В.П. Лютое

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА421**

СД-173

А.П. Недашковский

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Сd ВО ЛЬДУ АМУРСКОГО ЗАЛИВА
(ЯПОНСКОЕ МОРЕ)423**

СД-174

Н.А. Пальчик, В.Н. Столповская, Т.Н. Григорьева, И.В. Леонова,

С.С. Шкуратов

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЯДА БИОМИНЕРАЛОВ
МОЧЕВЫХ И ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ И ИХ ПРИРОДНЫХ АНАЛОГОВ424**

СД-175

Л.Ф. Парадина, А.Н. Сутурин, Л.Л. Петров, В.Н. Эпов

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ
МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА
ВОДЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ.....426**

СД-176

Н.Н. Роева

**ВЫСОКОИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ ВОДАХ428**

СД-177

Н.Н. Роева, В.В. Исправникова

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИОННЫХ ФОРМ ХРОМА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ В РАЙОНАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ429

СД-178

Н.И. Сен, В.П. Фомичев, С.В. Хайдаров, Л.Н. Шабанова

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗА ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ПО ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОФИЛЯ430

СД-179

Э.П. Солотчина, А.Н. Василевский, М.И. Кузьмин

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ.....432

СД-180

С.В. Темерев, В.П. Галахов, А.Н. Эйрих, Е.И. Третьякова

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ – ИНДИКАТОРЫ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕДНИКОВ АЛТАЯ433

СД-181

С.В. Темерев, В.П. Галахов, Е.И. Третьякова, А.Н. Эйрих

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СНЕГОВОГО СТОКА В БЕССТОЧНОЙ ОБЛАСТИ ОБЬ – ИРТЫШСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ434

СД-182

Е.И. Третьякова, Т.С. Папина

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОЙ ФРАКЦИИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА БИОДОСТУПНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....435

СД-183

О.В. Шуваева, В.В. Коковкин, В.Ф. Рапута

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИНАМИКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АЭРОЗОЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СНЕЖНОГО ПОКРОВА.....437

СД-184

О.В. Шуваева, О.С. Кощеева

ПРИМЕНЕНИЕ ПОСТ-КОЛОНОЧНЫХ РЕАКЦИЙ В ВЭЖХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....439

СД-185

О.В. Шуваева, О.С. Кощеева, Т.М. Корда

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ.....440

СД-186	
<u>З.Л. Баскин</u>, В.М. Грузнов, М.Н. Балдин	
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ДИАПАЗОНЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ.....	441
СД-187	
Г.Г. Глухов	
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НА ИЯР НИИ ЯФ ПРИ ТПУ	442
СД-188	
<u>В.Г. Меркулов</u>, Г.Г. Глухов	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ИРИДИЯ В ПРОДУКТАХ И ПОЛУПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАН-ЦИРКОНИЕВОГО СЫРЬЯ	444
СД-189	
Г.Г. Глухов, <u>В.Г. Меркулов</u>, В.И. Резчиков	
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ	445
СД-190	
В.С. Скуридин	
РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА «ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА, ¹⁹⁹ Tl».....	447
СД-191	
М.Ю. Гузняева, <u>Ю.П. Туров</u>	
ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ В КОМПОНЕНТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩИХ РАЙОНОВ	448
СД-191	
<u>Г.И. Скубневская</u>, А.Н. Анкилов, Г.Г. Дульцева, С.Н. Дубцов	
АНАЛИЗ СУБМИКРОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ, АЭРОЗОЛЬНЫХ И ГАЗОВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ФОТОАКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ	450
СД-191	
<u>Ю.Ю. Дубинина</u> , Г.Г. Дульцева, Г.И. Скубневская	
АНАЛИЗ КАДМИЯ И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ	451
РЕКЛАМА.....	453
СПИСОК УЧАСТНИКОВ.....	473
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	495
СОДЕРЖАНИЕ	498

**VI КОНФЕРЕНЦИЯ
"АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА - 2000"**

**Сборник тезисов докладов
Под общей редакцией д.х.н. В.В. Малахова**

Составители: Т.В. Замулина
Е.Л. Михайленко

Компьютерная обработка: Н.А. Цыганкова
Обложка: Н.Ф. Потеряева

Сканирование и обработка А.А. Спиридонов
ИК СО РАН 2019

При подготовке рекламы Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН использовались материалы, предоставленные лабораторией координации и экспертизы разработок Института

Подписано в печать 2.11.2000
Печ.л. 66,5

Заказ № 199

Формат 60x84/8
Тираж 350

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5