

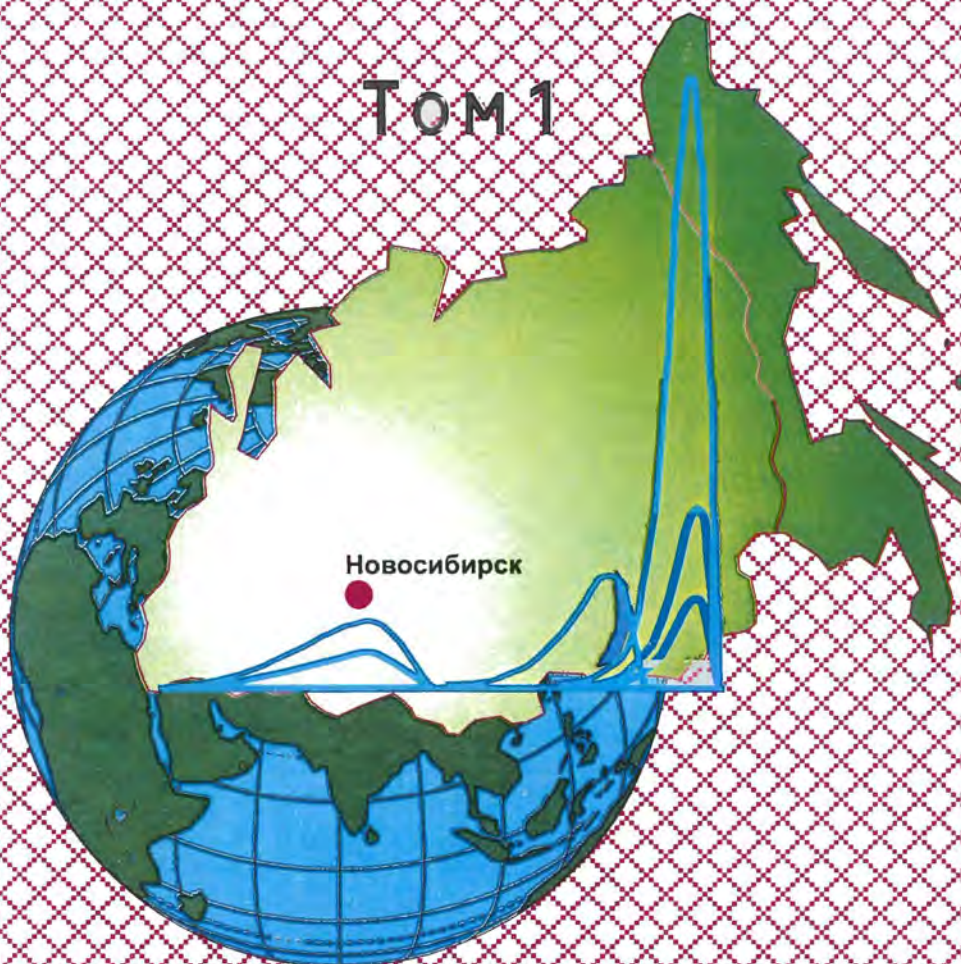
Российская Академия наук
Научный совет по аналитической химии РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН



VII Конференция АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Том 1



Новосибирск 2004

Загрузить/посмотреть Том 2

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

**VII КОНФЕРЕНЦИЯ
"АНАЛИТИКА СИБИРИ
И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА - 2004"**

11-16 октября, 2004
НОВОСИБИРСК

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск - 2004

Генеральный спонсор конференции:

Фирма Шимадзу (Shimadzu)



Спонсор конференции:

ООО "ВМК-Оптоэлектроника"



Организаторы конференции благодарят
за финансовую поддержку

**РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**



© Институт катализа СО РАН, 2004

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

акад. Ю.А. Золотов	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН	Москва
акад. В.Н. Пармон д.г.-м.н. Г.Н. Аношин	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН	Новосибирск Новосибирск
д.х.н. В.И. Вершинин д.т.н. В.М. Грузнов	Омский государственный университет КТИ геофизического и экологического приборостроения	Омск Новосибирск
д.х.н. Б.Г. Дерендяев [†]	Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН	Новосибирск
к.х.н. В.И. Жейвот д.х.н. М.С. Захаров к.х.н. А.Н. Капитонов д.х.н. Ю.А. Карбаинов к.х.н. Л.Н. Корсун к.х.н. С.В. Качин д.х.н. Л.Г. Лавренова к.х.н. Д.Ф. Макаров д.х.н. В.В. Малахов д.х.н. Л.Л. Петров д.х.н. Б.И. Петров к.х.н. Е.Ф. Радаев д.х.н. В.Н. Сидельников д.б.н. В.И. Федоров д.х.н. И.Р. Шелпакова	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Тюменский государственный университет Аналитический центр ЯНЦ СО РАН Томский политехнический университет Институт естественных наук БФ СО РАН Красноярский государственный университет Новосибирский государственный университет АО «Норильский комбинат» Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН Алтайский государственный университет Дальневосточный государственный университет Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Институт лазерной физики СО РАН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН	Новосибирск Тюмень Якутск Томск Улан-Удэ Красноярск Новосибирск Норильск Новосибирск Иркутск Барнаул Владивосток Новосибирск Новосибирск Новосибирск
к.х.н. О.В. Шуваева	Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН	Новосибирск

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

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

Заместители председателя:

д.т.н. А.И. Сапрыкин Институт неорганической химии им. А.В. Николаева 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 им. А.В. Николаева 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

к.х.н. В.Д. Тихова Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

д.х.н. Л.Н. Шабанова[†] АО «Институт ГИДРОЦВЕТМЕТ», Новосибирск

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАЗ ДАННЫХ ПО ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СПЕКТРО-СТРУКТУРНЫХ ЗАДАЧ

В.Н. Пиоттух-Пелецкий, Б.Г. Дерендяев

*Новосибирский институт органической химии СО РАН, 630090, Новосибирск,
просп. Лаврентьева, 9, тел. (3832)344645, e-mail: piottukh@nioch.nsc.ru*

Установление строения органических соединений методами молекулярной спектроскопии стало обычной практикой химиков. Однако, возможности метода могут быть значительно расширены на основе использования баз данных (БД), содержащих информацию о спектральных и структурных характеристиках соединений. При этом подразумевается не элементарное обнаружение спектра исследуемого соединения в БД и вывод соответствующей структуры, а гораздо более серьёзный анализ, базирующийся на двух основных предпосылках:

- отбираемым при поиске в БД ИК спектрам, не совпадающим с искомым, но достаточно похожим на него, соответствуют соединения со структурой, достаточно близкой к структуре анализируемого соединения.
- анализ полного фрагментного состава структур, отобранных при поиске по спектру, позволяет достаточно надёжно определять большое число (более 10000) фрагментов исследуемых по ИК спектрам органических соединений.

Корректность этих предпосылок показана в серии исследований, проведённых в течение последних 8 лет, причём описанные возможности проверены не только на ИК, но и на масс-спектрах. Основанием для данного исследования послужило наблюдение, сделанное ещё в начале 80-х годов при использовании БД по ИК спектроскопии для установления строения органических соединений. Было обнаружено, что при поиске спектральных аналогов выявляются достаточно тонкие взаимосвязи «спектр-структура», обычно не отражаемые в корреляционных таблицах. Разработанное впоследствии представление структур органических соединений в виде полных наборов структурных фрагментов позволило воспользоваться этим наблюдением для решения практических задач аналитической химии органических соединений. Следует отметить, что данная задача в принципе не решается без применения компьютера – как разбиение структур на фрагменты, так и поиск ближайших спектральных аналогов и анализ фрагментных составов отобранных структур – стали возможны лишь при активном использовании компьютеров. Рассматриваются примеры решения задач установления строения органических соединений и обсуждаются перспективы использования предложенного метода при анализе органических соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32374).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БАЗ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Г.И. Барам, И.Н. Азарова

Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, а/я 4199, baram@lin.irk.ru

Бурный прогресс всех видов человеческой деятельности, начавшийся во второй половине XX века, существенно усложнил задачи, стоящие перед аналитической химией, т.к. «химизация» общества ввела в обращение тысячи полезных и опасных веществ. Если еще недавно главным для аналитика был вопрос: «Как определить в образце вещество X (вещества $X_1, X_2 \dots$) из списка, содержащего 10-20 названий?» – то сейчас речь уже идет о списках, включающих в себя сотни соединений. Это касается и обеспечения безопасности окружающей среды, продуктов питания, питьевой воды и лекарств, и успешной борьбы с незаконным оборотом наркотиков, и решения проблем современной медицины.

Два следствия расширения списков определяемых веществ очевидны. Первое – необходимость широкого внедрения высокоэффективных методов анализа (ГХ, ВЭЖХ, капиллярный электрофорез), второе – необходимость унификации методик анализа. Сочетание высокоэффективного метода с унифицированной («универсальной») методикой определения большого количества веществ при соблюдении ряда условий создает предпосылки для реализации наиболее производительного на сегодняшний день подхода к химическому анализу, основанному на использовании баз данных, в которых собраны все параметры, необходимые для осуществления как качественного, так и количественного определения.

В докладе обсуждаются возможности применения баз данных «ВЭЖХ-УФ» и «ВЭЖХ-МС» для решения задач, характерных в судебной химии, в наркологии, в криминалистике, в фармакопейном анализе. Рассматриваются вопросы, связанные с метрологией метода, с требованиями, предъявляемыми к аналитической аппаратуре, к выбору подвижных и неподвижных фаз, а также проблемы «тиражирования» анализаторов, представляющих собой специализированные жидкостные хроматографы, снабженные базами данных хроматографических и спектральных данных для широкого круга соединений.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ РЕШЕНИИ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ЗАДАЧ

В.И. Вершинин

*Омский государственный университет,
644077, Омск, пр. Мира, 55а, vershin@univer.omsk.su*

Очевидно, что качественный анализ должен иметь теоретически обоснованные и общепринятые способы количественной оценки достоверности получаемых результатов. Эта задача была поставлена Н.П. Комарем, стала актуальной для практики с появлением систем компьютерной идентификации (СКИ), но еще далека от своего решения. В 2003 г. международными объединениями химиков и метрологов (Eurochem, CITAC) создана рабочая группа для подготовки рекомендаций по метрологии качественного анализа и для выработки единой терминологии. В докладе сделан критический обзор новых работ в этой области, сообщается и о первых рекомендациях рабочей группы.

Как и в количественном анализе, в качественном анализе возможны два способа оценки неопределённости: 1) статистические оценки, вычисляемые по результатам анализа множества образцов с известным химическим составом; 2) априорные оценки, вычисляемые с учетом погрешностей исходных измерений по алгоритмам теории вероятностей. Для оптимизации работы СКИ пригодны оба способа, в докладе рассмотрены их принципы и преимущества. Эти способы дополняют друг друга, априорные оценки более полезны при разработке методик анализа (кроме тест-методов), а статистические – при метрологической аттестации методик. Более разработаны сегодня статистические оценки (Н.П. Комарь, F.W. McLafferty, S. Ellison). Априорные оценки (В.А. Топчий, В.И. Вершинин) позволяют решить вопрос о возможности достоверной идентификации при данной точности исходных измерений и данной селективности идентификационных признаков (например, характеристик удерживания). Общая неопределенность результата в этом случае трактуется как сумма двух вероятностей: ложной идентификации компонента X (в его отсутствие) и необнаружения действительно присутствующего X при повторении испытаний. Алгоритмы оценки должны учитывать точность измерений, предполагаемый состав пробы, содержание базы данных, число единичных испытаний и др. Алгоритмы специфичны для разных методов (хроматография, спектрометрия, масс-спектрометрия и т.д.). В докладе примером служат проведенные в ОмГУ исследования по хроматографическому анализу бензинов и по спектральному анализу смесей полиаренов, проведенные с применением соответствующих СКИ.

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В МЕТАЛЛУРГИИ

Ю.А. Карпов

*Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»
119017 Москва, Б. Толмаческий пер., E-mail: karpov@girmet.ru*

Качество металлургической продукции любого вида определяют три главных показателя: химический состав, строение и свойства. В этой триаде основополагающим показателем является химический состав.

Химический состав устанавливается с помощью процедуры аналитического контроля (АК), которая включает в себя пробоотбор, пробоподготовку, анализ и сопоставление полученных результатов с требованиями нормативных документов.

Независимо от вида производства, при рассмотрении проблем АК можно выделить три аспекта: правовой, нормативный и научно-технический.

Наличие правового аспекта обусловлено той ролью, которую играют результаты АК в оценке стоимости и конкурентоспособности продукции. Правовой блок состоит из ряда федеральных законов (где особое значение имеет новый закон «О техническом регулировании»), Постановлений Правительства России и Указов Президента.

Нормативная база АК представлена международными, государственными (национальными) стандартами, стандартами и техническими условиями организаций, а также другими нормативными документами (например, контрактными соглашениями).

Научно-технический аспект АК включает использование современных средств и методов опробования, прецизионных приборов, стандартных образцов, метрологического и информационного обеспечения. Научно-технические и аппаратурные решения существенно различаются в зависимости от вида металлургического производства. К наиболее распространенным методам анализа в металлургии следует отнести атомно-эмиссионную и атомно-абсорбционную спектрометрию, рентгеновскую спектрометрию, масс-спектрометрию, электроаналитические методы. Комплекс современных приборов может эффективно эксплуатироваться только в гармоничном сочетании с надлежащей пробоподготовкой, метрологическим и методическим обеспечением. Важнейшая составляющая современного АК – лабораторные информационно-управляющие системы (ЛИМС), обеспечивающие автоматизацию и управление качеством лабораторных работ. Признанию результатов АК способствует аккредитация лабораторий. Высокий уровень аналитических служб требует участия в их работе квалифицированных специалистов различного профиля – химиков, физиков, материаловедов, метрологов.

МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

И.В. Кубракова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

119991, Москва, Косыгина, 19, kubrakova@geokhi.ru

Необходимость радикального совершенствования методов аналитического контроля, расширение круга аналитических задач и их усложнение обусловили качественный скачок, наблюдаемый в последние годы в развитии современных инструментальных методов. В то же время начальная и зачастую неизбежная стадия подготовки проб, обеспечивающая получение определяемых компонентов в форме, удобной для определения, остается длительной, многооперационной и препятствует реализации важнейших параметров инструментальных методов.

Одним из наиболее перспективных способов воздействия на физико-химические процессы, лежащие в основе операций подготовки проб к анализу, является использование микроволнового излучения (МВИ). Технический уровень современных лабораторных микроволновых систем превратил подготовку проб в равноправного участника современного анализа не только по важности, но и по уровню инструментального оформления, что предопределило доминирующую роль МВ подготовки в мировой практике и ее достаточно быстрое распространение в России. В докладе рассмотрены особенности проведения аналитических операций (сушки, обжига, разложения, концентрирования) под действием МВИ и практические преимущества использования излучения в анализе различных типов объектов, а также возможности аналитического оборудования, способы и приемы выполнения аналитических операций с использованием МВИ, вопросы сочетания МВ подготовки с методами инструментального определения компонентов. На примере схем анализа объектов, содержащих благородные металлы, построенных по принципу «total microwave sample preparation», показаны возможности применения МВИ для интенсификации отдельных операций и оптимизации аналитической схемы в целом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32923).

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ: ВОЗМОЖНОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

А.И. Боронин

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090,
проспект академика Лаврентьева 5, e-mail: boronin@catalysis.nsk.su*

Анализ поверхности твердых тел является необходимой составной частью исследований в целом ряде областей науки и техники, таких как физика полупроводников и микроэлектроника, коррозионные и теплозащитные покрытия, гетерогенный катализ, технологии синтеза наноматериалов и т.д. Интенсивность аналитических исследований поверхности значительно возросла в последние 10-20 лет в связи с инструментальным развитием методов, основанных как на известных, так и новых физических эффектах.

В данной лекции рассматривается современное состояние в области применения методов анализа поверхности, использующих различные физические принципы и явления. Основное внимание уделяется методам, основанным на энергетическом анализе рассеянных электронов, ионов и фотонов при их воздействии на поверхность твердых тел. Проводится классификация методов по типу зондирующих излучений и механизму анализа рассеянных излучений и частиц. Приводятся примеры, показывающие аналитические возможности современных методов анализа поверхности, где в качестве зондирующего излучения применяется синхротронное излучение.

Определенное внимание уделяется методам деструктивного и недеструктивного воздействия на поверхность анализируемого образца, показаны возможности современных методов, используемых при построении концентрационного профиля элементов по глубине образца.

Наряду с представлением физических основ и конкретных вариантов реализации методов обсуждается их аппаратное оформление, рассматривается их чувствительность и селективность, а также принципиальные ограничения и возможности. Обсуждаются факторы, управляющие конкретной методикой, рассматривается роль основных параметров и варианты методов.

ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ: СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЕЕ РЕШЕНИЕ

В.Н. Майстренко

*Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности,
450005, Уфа, ул. 8 Марта, 12/1. E-mail: V_maystrenko@mail.ru*

Стойкими органическими загрязнителями (СОЗ) являются органические соединения природного или антропогенного происхождения, которые трудно подвергаются фотолитическому, химическому или биологическому разложению. Основные критерии СОЗ – высокая токсичность, способность к накоплению в трофических цепях, устойчивость в окружающей среде. По Стокгольмской конвенции в перечень СОЗ вошли 12 веществ: пестициды – альдрин, эндрин, хлордан, мирекс, диэльдрин, ДДТ, гексахлорбензол, токсафены, гептахлор; полихлорированные бифенилы (ПХБ), дибензо-п-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), получившие название «грязная дюжина». В феврале 2003 года этот список расширен до 28 веществ. В него включены алкилпроизводные свинца, олова и ртути, ПАУ, хлорированные бензолы, хлорпарафины, фталаты и др.

В докладе рассмотрены основные проблемы аналитической химии СОЗ: нормативно-технические, методические, приборное обеспечение, требования к аппаратуре, стандартам при осуществлении эколого-аналитического контроля. Особое внимание уделяется вопросам пробоотбора, пробоподготовки, выбора метода анализа и оценке достоверности аналитических определений. Отмечается, что специфика СОЗ определяется их многообразием. Для выполнения решений Стокгольмской конвенции по СОЗ, наряду с другими мероприятиями, необходимо разработать структуру системы мониторинга СОЗ на территории Российской Федерации, предусмотреть включение СОЗ в перечень приоритетных загрязняющих веществ, обеспечить унификацию существующих и вновь разрабатываемых методик отбора проб и анализа на содержание СОЗ с принятыми в международной практике, разработать скрининговые методы анализа СОЗ. Приведены примеры организации эколого-аналитического мониторинга СОЗ в окружающей среде отдельных регионов Российской Федерации и данные по загрязнению природных объектов, пищевых продуктов и биотканей. Особое внимание уделено загрязнению окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами, дибензофуранами, бифенилами и ПАУ.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

О.В. Шуваева

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

630090, Новосибирск, Пр. Академика Лаврентьева, 3

E-mail: Olga@che.nsk.su

Несмотря на свою короткую историю, капиллярный электрофорез (КЭФ) зарекомендовал себя как быстро развивающийся перспективный метод вещественного анализа. Его существенными достоинствами являются высокая эффективность разделения и возможность определения малых количеств вещества. В сочетании с простыми детекторами проточного типа чувствительность метода невысока, однако относительные пределы обнаружения могут быть значительно снижены благодаря различным приемам концентрирования определяемых компонентов (аналитов) в режиме on-line.

В рамках настоящей работы обсуждаются возможности метода КЭФ применительно к анализу объектов окружающей среды и биологической природы с использованием представленных в литературе данных и результатов собственных исследований.

Рассмотрено влияние различных факторов: ионной силы и рН ведущего электролита, величины и направления электроосмотического потока, формирования чередующихся зон различного состава в капилляре, способа ввода пробы в капилляр, электропроводности вводимой пробы и др. на эффективность разделения и степень концентрирования аналитов. Особый акцент сделан на расширение возможностей капиллярного электрофореза в сочетании с предварительной и on-line дериватизацией, благодаря которой достигается высокая селективность анализа и значительное снижение пределов обнаружения ряда компонентов при использовании достаточно простого и доступного оборудования.

Известно, что одной из актуальных проблем современной аналитической химии является определение низких концентраций химических форм элементов-токсикантов, определяющих степень их токсичности, а также пути миграции и трансформации в природе. Авторами показана возможность применения капиллярного электрофореза для определения химических форм элементов-токсикантов на уровне концентраций 0,01-0,10 мг/л.

ЭКСПРЕССНЫЙ ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.М. Грузнов, М.Н. Балдин, В.Г. Филоненко

*Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического
приборостроения Сибирского отделения РАН (КТИ ГЭП СО РАН)
630090, г. Новосибирск, проспект Академика В.А. Коптюга, 3/6
E-mail: majak@uiggm.nsc.ru*

Экспрессное обнаружение следовых количеств взрывчатых, отравляющих, наркотических веществ в воздухе является актуальной аналитической задачей, решение которой обеспечивает эффективное проведение антитеррористических мер, контроль загрязненности воздуха рабочей зоны на объектах уничтожения отравляющих веществ. Трудности решения этой задачи обусловлены крайне низким давлением паров таких соединений, их высокой адсорбционной способностью, а также присутствием в воздухе большого количества маскирующих примесей.

Анализ современного состояния рассматриваемой проблемы показывает, что реализована регистрация следовых количеств ВВ и НВ на уровне $10^{-13} \div 10^{-14}$ г/см³ за время от 30 секунд (газовая хроматография) и за 1÷3 секунды (дрейфспектрометрия и ее модификации, масс-спектрометрия).

В докладе рассмотрены основные этапы процесса обнаружения следовых количеств ВВ и НВ: пробоотбор, концентрирование, включая методику повторного концентрирования, ввод пробы, разделение, детектирование. В результате предложен системный подход к оптимизации параметров перечисленных этапов высокочувствительного экспрессного газового анализа на основе создания расчетных моделей, начиная с дистанционного вихревого отбора паров с обследуемых объектов.

Экспрессное концентрирование и ввод проб рассмотрены для концентраторов из пучка параллельных капилляров с использованием теории колебательной релаксации адсорбированных молекул. Показана возможность понижения порога обнаружения тринитротолуола до 10^{-15} г/см³ за время меньше 1 минуты. Такой же порог обнаружения может быть получен применением селективной ионизации в сочетании со спектрометрией приращения дрейфа ионов, время обнаружения в этом случае равно 1÷3 секунды. Перспективным для создания экспрессных обнаружителей может быть метод детектирования на основе усиливающих флюоресцентных полимеров, когда целевые молекулы резко гасят флюоресценцию.

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК И ЭЛЕКТРОННЫЙ
НОС – МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА
ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД**

Ю.Г. Власов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,

E-mail: sensor2000@vk5346.spb.edu

В конце прошлого века были созданы новые типы аналитических приборов, основанных на химических сенсорах. Были предложены анализаторы типа «электронный нос» и «электронный язык» для анализа газообразных и жидких сред, соответственно. Можно дать следующее определение этим устройствам: «электронный нос» и «электронный язык» являются аналитическими инструментами, состоящими из систем слабоселективных сенсоров с частичной специфичностью к различным компонентам и использующими для обработки сигналов различные математические методы распознавания образов (искусственные нейронные сети, некорректная логика, анализ по главному компоненту), позволяющими проводить качественный и количественный анализ газов и жидкостей.

Среди аналитических особенностей данных мультисенсорных систем следует отметить: а) применение сенсоров со слабой селективностью, б) определение различных газов или ионов в случае, когда не существуют обычные сенсоры для их определения, в) применение для количественного анализа, г) применение для качественного анализа, д) применение для определения качества и вкуса пищевых продуктов.

В докладе приводятся примеры анализа различных газов и растворов [Yuri Vlasov, Andrey Legin, Alisa Rudnitskaya «Electronic tongues and their analytical application», Anal.Bioanal.Chem. (2002), V.373, № 3, p.136-146].

Данная работа в отдельных частях поддержана грантом РФФИ № 02-03-32470 и Российской Федеральной Программой «Интеграция» № В 0028.

ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В.Н. Сидельников, Ю.В. Патрушев

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

E-mail: vlad@catalysis.ru

Одним из путей существенного ускорения процесса аналитического разделения методом газовой хроматографии является использование поликапиллярных колонок (ПКК).

До настоящего времени все коммерчески доступные ПКК были приготовлены с использованием неподвижных жидких фаз, что дает возможность успешно использовать их только в газожидкостном варианте хроматографии. Тем не менее, существуют аналитические задачи, когда для успешного разделения необходимо использовать газоадсорбционный вариант. Типичным примером таких задач является разделение постоянных газов или углеводородов C1–C3.

Анализ методов, которые ранее применяли для приготовления газо-адсорбционных монокапиллярных колонок, показал, что они не могут быть использованы для приготовления адсорбционных ПКК. В связи с этим, в работе развиты подходы к приготовлению колонок, основанные на синтезе сорбента внутри капилляров. Этот синтез основан на том, что внутри каждого из капилляров синтезируют гель на основе алкоксида кремния или алюминия и органического наполнителя, после чего удаляют растворитель и формируют слой сорбента на поверхности. Показана возможность изменения селективности колонок путем варьирования условий образования геля.

Другим подходом к созданию газоадсорбционных ПКК является поиск новых хроматографических материалов. В качестве такого материала нам представлялось целесообразным использовать новый твердый полимерный адсорбент – полиметилсилилпропин (ПТМСП). ПТМСП – пористый стеклообразный полимер, характеризующийся высокой долей свободного объема (до 20-26%), который реализуется в форме открытых пор с бимодальным распределением (10-15 Å и 3-5 Å). Его уникальность заключается в том, что он позволяет решать как задачи адсорбционной, так и газо-жидкостной хроматографии. Поскольку материал является полимером, то при его нанесении на капилляры ПКК можно использовать те же методы, что и для нанесения жидких фаз, что дает возможность использовать уже известные методики его нанесения.

Хочется заметить, что разработанные нами подходы к созданию ПКК могут с успехом быть использованы для приготовления капиллярных колонок.

СТЕХИОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

В.В. Малахов

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

630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5

E-mail: malakhov@catalysis.nsk.su

В докладе представлены новые результаты, относящиеся к теории, методологии и практическому применению стехиографических методов для определения фазового состава и состава поверхностных слоев твердых многоэлементных многофазовых веществ и материалов. Рассмотрены факторы, определяющие селективность и эффективность процессов разделения смесей твердых фаз в процессах дифференцирующего растворения (ДР). Обсуждаются условия перехода от инконгруэнтного к конгруэнтному характеру процессов растворения твердых фаз. Рассмотрены условия определения в гетерофазных веществах фаз переменного состава, в том числе пространственно неоднородных.

Рассмотрены факторы, ограничивающие применение метода ДР для фазового анализа. Рассмотрены: зависимость условий ДР от химической природы и реальной структуры твердых веществ (состав и температура растворителей и закономерности их изменения во времени); влияние на результаты ДР микрогетерофазной структуры анализируемого вещества, включая распределение наночастиц одного состава в матрице иного состава; эффекты взаимодействия твердых веществ и растворителей (образование осадков и газообразных продуктов). Рассмотрены актуальные задачи детектирования элементного состава растворов, образующихся в динамическом режиме растворения проб, включая режим стехиографического титрования. Приведены основные правила стехиографических расчетов при нахождении как эмпирических стехиометрических формул твердых фаз, так и количественного содержания этих фаз в анализируемых веществах. Приведены примеры применения метода ДР для определения фазового состава и состава поверхностных слоев разнообразных веществ и материалов. Приведены результаты совместного использования метода ДР и других методов исследования состава, структуры и свойств веществ и материалов (РФА, ИК, электронная микроскопия и др.). Обсуждаются актуальные задачи и направления дальнейшего развития стехиографического метода ДР.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ И МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ

Г.Н. Аношин

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии
им. акад. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, e-mail: anosh@uiggm.nsc.ru*

Становление аналитической химии как науки неразрывно связано с двумя геологическими науками – минералогией и геохимией. Если минералогия как наука имеет более чем двухтысячелетнюю историю, то геохимию вслед за великим В.И. Вернадским называют «**наукой XX века**», хотя ее истоки уходят в более ранние эпохи. Если до открытия в 1859 г. Г. Киргофом и Р. Бунзеном спектрального анализа основными аналитическими методами, применявшимися при анализе минералов и других геологических объектов, были т.н. методы «мокрой химии», то после открытия спектрального анализа, этот метод стал ведущим в геохимии практически на целое столетие. Примерно с середины прошлого века ведущим аналитическим методом при анализе геохимических и космохимических объектов становится нейтронно-активационный анализ (НАА) в его радиохимическом (РНАА) и инструментальных вариантах (ИНАА). Достаточно отметить, что в 60-70 годах XX столетия при анализе самых дорогостоящих образцов: лунного грунта, керна глубоководного бурения океанического дна, метеоритов и т.п., в подавляющем числе случаев использовался НАА. Его высокая чувствительность, многоэлементность (в ИНАА), независимость от чистоты химических реактивов (РНАА) и ряд других достоинств делали его незаменимым при анализе геохимических, космохимических и объектов окружающей среды. Нами с коллегами в ИГиГ СО АН СССР в эти же годы с использованием оригинальных методик РНАА получены фундаментальные результаты по геохимии золота, а впоследствии и серебра и платиновых металлов. Более тонкие и разнообразные задачи современной геохимии и космохимии привели к созданию одного из современных аналитических методов ICP-MS (масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой), позволяющей проводить одновременное определение большого числа элементов, а также ряда изотопов с очень низкими пределами обнаружения (на уровне 1.0-0.01 ppb и даже ниже. В докладе обобщается наш опыт работы с высокоразрешающим масс-спектрометром «Element» фирмы Finnigan (Германия), а также другими современными приборами (ICP-AES спектрометр «IRIS Advantage» и др.). На конкретных примерах рассматриваются вопросы комплексирования аналитических методов и новые подходы при решении конкретных геолого-геохимических задач.

СОВРЕМЕННЫЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

И.Р. Шелпакова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, shelp@che.nsk.su*

В лекции представлено современное оборудование для многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального определения микроэлементов с использованием в качестве источников возбуждения спектров дуги постоянного тока (ДПТ-АЭС), индуктивно-связанной плазмы (ИСП-АЭС) и двухструйного дугового плазмотрона (ДДП-АЭС), а также возможности методов при анализе чистых веществ и экологических объектов.

Анализ чистых веществ. Пределы обнаружения примесей прямыми (без предварительного концентрирования) методами ИСП-АЭС и ДДП-АЭС составляют $10^{-7} - 10^{-5} \%$ и $10^{-6} - 10^{-5} \%$ мас., соответственно, и различаются по набору определяемых примесей. Преимущество ДДП-АЭС перед ИСП-АЭС – возможность анализа твердой пробы без перевода ее в раствор по образцам сравнения на основе графитового порошка. Метод ДДП-АЭС также хорошо показал себя в сочетании с предварительным концентрированием примесей, в том числе в случаях, когда основа пробы отделяется не полностью. Учитывая особенности методов инструментального анализа, возможно оценить для каждого из них необходимый и достаточный коэффициент концентрирования, обеспечивающий наиболее низкие пределы обнаружения примесей.

Анализ других объектов. Для многоэлементного анализа экологических объектов (почвы, растения, донные отложения), а также тканей животных наиболее распространены ДПТ-АЭС и ИСП-АЭС, последний с введением в плазму раствора пробы. Оба метода требуют озоления органического вещества, а ИСП-АЭС, кроме того, использования реактивов для растворения пробы, тогда как метод ДДП-АЭС позволяет применять простую и экспрессную пробоподготовку, не требующую озоления и растворения.

В лекции аналитические возможности АЭС-анализа демонстрируются на примерах определения микроэлементов в конкретных объектах и сравнены с возможностями ИСП-МС анализа.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.И. Сапрыкин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, saprykin@che.nsk.su*

Среди многоэлементных методов анализа одно из ведущих мест занимают масс-спектрометрические методы, развитие которых началось в начале 60-х годов прошлого века с появлением серийных приборов и интенсивно продолжается в настоящее время. Эти методы подразделяют по типу источника ионов, который используют для атомизации и ионизации анализируемых проб. Для химического анализа твердых веществ используют искровую и лазерную масс-спектрометрию (ИМС и ЛИМС) и масс-спектрометрию с ионизацией в тлеющем разряде (ТРМС), для анализа растворов – масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Успех этих методов обусловлен прежде всего высокой абсолютной (до 10^{-12} г) и относительной (до 10^{-7} %) чувствительностью, низким уровнем влияний матричных элементов на аналитический сигнал микропримесей, узким диапазоном коэффициентов относительной чувствительности химических элементов, что позволяет выполнять количественный химический анализ твердых веществ без использования стандартных образцов. Однако для реализации потенциальных возможностей масс-спектрометрических методов остается актуальным совершенствование, с одной стороны, плазменных источников, с другой – способов химической подготовки проб.

Развитие технологии глубокой очистки веществ и создания на их основе функциональных материалов, обладающих заданными электрофизическими или оптоэлектрическими свойствами, во многом определяется аналитическими возможностями современных методов химического анализа. Опыт показывает, что использование предварительного концентрирования примесей (независимо от способа концентрирования) позволяет существенно улучшить аналитические характеристики инструментального анализа. Индивидуальные особенности масс-спектрометрических методов накладывают определенные требования на подготовку концентратов микропримесей. В докладе будут представлены сравнительные данные об аналитических возможностях прямых и гибридных методов многоэлементного масс-спектрометрического анализа высокочистых и функциональных материалов.

PRECISION AND ACCURACY IN XRF, TXRF AND SRXRF**P.S. Hoffmann**

*Darmstadt Technical University, Materials and Earth Sciences,
Chemical Analytics, Petersenstr. 23, D-64287 Darmstadt, Germany
dg7j@hrzpub.tu-darmstadt.de*

Each analytical result has to be characterized by an uncertainty. This uncertainty (or error of the result) has to be distinguished into «random errors» and into «systematic errors» (1). To determine a random error usually the arithmetic or geometrical mean of the results of repeated measurements is used for calculation of the «relative standard deviation (RSD)». This RSD (or the multiple) is a measure for the width of the scatter of all data produced at identical conditions and therefore for the precision (repeatability) of the result. The determination of the systematic error and of the accuracy (difference to the true value) will be performed by very different methods:

- Use of two, or better more different, independent analytical methods,
- Use of Certified Reference Materials as test samples,
- Spiking of samples with analytes,
- Participation in round robins,
- Use of control charts and duplicate plots, use of Identity Line plots.

For the X-ray methods in discussion all these methods can be used. But in practice not all can be recommended. The reason for the selection of the method of quality assurance (QA) is in this case mainly dominated by the advantage of X-ray fluorescence analysis (XRF) of non-destructive characterization of solid material. For comparison of results for different samples absorption and scattering effects (matrix effects) and enhancement effects (secondary excitation) have to be considered. The method of quantification and of QA to be used in XRF is in practice a function only of the sample thickness: infinitely thick specimen, intermediate-thick samples, and practically infinitely thin samples (2).

In XRF-methods the laboratory standards, the certified standards and the samples for examination need not only a similar chemical composition but additionally similar physical properties (e.g., particle size distribution). For infinitely thick samples the total matrix effect can be compensated by application of the Compton scatter intensity, by internal

standardization, standard addition, dilution methods, and can be calculated by mathematical methods (fundamental parameter, influence coefficient algorithms, algorithms with constant coefficients, algorithms with variable coefficients, specimen with more than two compounds, algorithms with empirical coefficients). For intermediate-thick samples the Compton and the Rayleigh scattering intensities ratio is a measure for the total mass absorption coefficient. Additionally, the particle effect has to be considered in intermediate-thick and thin specimen. Infinitely thin samples can be analysed quantitatively by internal standardization, as matrix effects and secondary excitation do not play any role.

References:

- (1) Wenclawiak B.W., Koch M., Hadjicostas E. (Eds.) Quality Assurance in Analytical Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 2004
- (2) Van Grieken R.E., Markowicz A.A. (Eds.) Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, New York – Basel, 2002

ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРОКИСЛИТЕЛЕЙ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В.Н. Митькин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, E-mail: mit@che.nsk.su*

Рассмотрены основные итоги применения фторокислителей в неорганическом анализе за последние 50 лет и показано, что эти реагенты являются незаменимыми в некоторых специфических областях геоанализа (изотопный анализ кислорода, серы и др.), хроматографии, фторной бомбовой калориметрии. Основные перспективы расширения сферы их применения в аналитической химии ближайшего десятилетия связаны с дальнейшей разработкой новых, более универсальных методов химпробоподготовки, при которых гарантируется экспрессность и полнота разложения и достижение гомогенного распределения анализируемых элементов во вскрытых пробах.

Наибольшие результаты достигнуты при использовании окислительного фторирования в процессах быстрого перевода благородных металлов (БМ) в окисленное состояние, причем оказалось, что это достаточно универсальная процедура. Разработаны методы перевода фторидных солей в стандартные хлоридные формы, использующиеся в ААС, АЭС ИСП и др. и показано, что применение фторирования в сочетании с другими приемами (в том числе концентрирования) позволяет обеспечить достоверное определение БМ при их содержании в диапазоне 10^{-8} – 100%.

Изучены методы аналитического применения фторидного разложения проб различного минерального состава с применением газообразных, жидких и твердых фторокислителей в открытых системах «газ – твердое», изолированных системах «жидкость – твердое», а также в гетерогенных системах «твердое-твердое». На примерах нескольких десятков проб природного и техногенного происхождения (в том числе сертифицированных отечественных и международных стандартов) показано, что для эффективного разложения макроосновы и анализа содержаний БМ в пробах любой сложности могут быть использованы самые различные фторокислители (ClF_3 , BrF_3 , KBrF_4 , XeF_2), причем выбор типа окисляющего фторагента и условий проведения разложения зависит только от физико-химических свойств макроосновы анализируемого материала и ее состава.

Проанализированы проблемы безопасного применения фторокислителей в неорганическом анализе и показано, что наиболее удобным для обычных аналитических лабораторий реагентом является KBrF_4 , к производству которого (в том числе в мелких фасовках), при наличии заявок, готов приступить Сибирский химкомбинат.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ю.А. Карбаинов, Т.М. Гиндуллина, С.Н. Карбаинова

Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,

E-mail: tmg@anchem.chtd.tpu.ru

В кинетике многостадийных электродных процессов важную роль играют адсорбционные процессы. Адсорбционные процессы на стационарных ртутных электродах ограниченного объема имеют ряд специфических особенностей и оказывают существенное влияние на степень электрохимического концентрирования, величину и форму полезного сигнала. Степень этого влияния зависит от многих факторов, в частности, от скорости образования адсорбционного слоя, природы и электрохимической активности поверхностного соединения, степени обратимости электродного процесса, механизма электродного процесса.

Исследование процессов на поверхности электрода имеет особое значение, прежде всего, в электрохимии органических соединений. Результаты таких исследований позволяют оценить адсорбционную и электрохимическую активность органических соединений, влияние ПАВ на строение двойного электрического слоя и кинетику электродных процессов, изучить механизм адсорбции органических соединений, оценить кинетические параметры электрохимической реакции, выбрать оптимальные условия высокочувствительного аналитического контроля (прямого или косвенного) этих соединений.

Решена краевая задача с участием электрохимически активного поверхностного соединения; обоснованы условия проявления каталитического эффекта за счет поверхностных химических реакций и на этой основе показана возможность снижения предела обнаружения метода ИВА на 1-2 порядка. Выполнен комплекс адсорбционных и адсорбционно-электрохимических исследований с участием индивидуальных ПАВ (катионогенных, анионогенных, нейтральных) и смешанных ПАВ. Предложены новые способы оценки кинетических параметров электрохимической стадии, осложненной образованием поверхностных химических соединений.

Предложен новый подход к решению краевых задач нестационарной диффузии, заключающийся в выводе уравнений в явном виде для средней концентрации продукта электрохимической реакции – величины, контролируемой на опыте.

К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

В.И. Федоров

Институт лазерной физики СО РАН,

Новосибирск, 630090, проспект Лаврентьева, 13/3, fed@laser.nsc.ru

Роль различных неорганических веществ в поддержании здоровья неоспорима. Однако до сих пор отсутствуют адекватные методы определения подавляющего большинства неорганических веществ в сыворотке крови. В силу этого нет представления о физиологической значимости таких веществ и о количественном содержании их в различных средах организма в норме и патологии. Это сдерживает познание их роли в различных заболеваниях и диагностическую оценку того или иного содержания их в организме. Автор предлагает классификацию неорганических веществ по степени их изученности. Первая группа – вещества, физиологические функции которых достаточно хорошо изучены (калий, натрий, кальций). Методы их анализа рутинны, воспроизводимы, широко распространены. Они имеют наивысшее среди всех неорганических веществ содержание в сыворотке крови (80-3335 мг/л). Вторая группа – вещества, изученные менее обстоятельно (магний, фосфор, медь, железо, цинк). Их анализ возможен лишь в специализированных лабораториях. Содержание их в сыворотке крови составляет 0,5-50 мг/л. Третья группа – вещества, о которых имеются ограниченные сведения, четкие нормативы их содержания в сыворотке крови отсутствуют (селен, сера, йод, алюминий, марганец, кобальт, бор, барий, бром, стронций, ртуть). Определение проводится на пределе чувствительности методов. Содержание в сыворотке крови 1-100 мкг/л. Четвертая группа – вещества, которые регистрируются при токсических концентрациях. Об их значимости почти ничего не известно. Нормативы их содержания в сыворотке крови условны и составляют 0,04-0,5 мкг/л (свинец, кадмий, хром, сурьма, никель). Пятая группа – вещества, о которых лишь известно, что они присутствуют в организме. Общее число их окончательно не установлено и различно по данным разных авторов. На фактическом материале автор обосновывает потребность в создании удовлетворительного метода, позволяющего определять за одну аналитическую процедуру содержание в сыворотке крови максимально возможного числа неорганических веществ.

Секция 1.
ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ

ПРОСТАЯ МЕТОДИКА ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Т.А Веливецкая, А.В. Игнатъев, М.В. Рейзе

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,

690022, Владивосток, пр.100-лет Владивостоку, 159, Velivetskaya@mail.ru

Для прецизионного исследования изотопного состава углерода органических веществ обычно используют ампульный метод. Метод, предлагаемый в данной работе, сопоставим по точности и воспроизводимости $\delta^{13}\text{C}$ с ампульным методом, но значительно дешевле, проще и экспресснее. В основе предложенного метода лежит идея применения предварительно нагретой (850-900°C) реакционной колонки из оксида меди, для полного окисления легколетучих фракций, которые возгоняются из анализируемой пробы во время ее нагрева. Время сжигания твердых органических веществ (0.5-2 мг) - 10 минут. Метод был протестирован на международных стандартах IAEA и ряде образцов (таб. 1). Измерения $\delta^{13}\text{C}$ и δD проведены на масс-спектрометре Finnigan MAT 252 с двойной системой напуска изотопов.

Таблица 1. Изотопный состав углерода стандартов и твердых образцов

Проба	Применяемый метод			Ампульный метод	
	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (VPDB)	n	Std.Dev.	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (VPDB)	IAEA VALUE
IAEA-CH-7	-31.78	13	0.05	-31.85	-31.8 +/-0.2
IAEA-CH-6	-10.54	5	0.03		-10.4 +/-0.2
IAEA-C-6	-10.60	5	0.09		-10.8 +/-0.5
IAEA-C-3	-24.63	5	0.03		-24.9 +/-0.5
Целлюлоза	-24.48	20	0.05	-24.47	
Сахар (С3)	-23.90	5	0.10	-23.93	
Сахар (С4)	-11.88	11	0.08	-11.79	

Для легколетучих жидких образцов отработка метода проведена на примере этилового спирта (табл.2). Пробу 1-1.5 мкл вводят внутрь реактора через септу при помощи микрошприца. Пары образца сгорают на реакционной колонке (800 – 850°C) до CO_2 и H_2O за 1 мин. CO_2 и H_2O криогенно очищают и разделяют для последующего анализа $\delta^{13}\text{C}$ и δD соответственно. Выделение водорода из воды проведено на хrome.

Таблица 2. Изотопный состав углерода и водорода жидких образцов

Проба	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (VPDB)	n	Std.Dev.	δD ‰ VSMOW	n	Std.Dev.
Этанол	-23.89	24	0.05	-310.4	5	1.9
Ацетон	-26.97	5	0.02	-197.2	5	2.1
Гексан	-29.21	3	0.02			
Спирт (С3)	-24.15	10	0.02	-317.5	5	2.3
Спирт (С4)	-12.45	5	0.03	-224.4	5	2.2
Виски	-13.47	3	0.04			

СОРБЦИОННЫЕ ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Н.В. Даниленко, О.Н. Кононова, С.В. Качин, А.Г. Холмогоров*, Ю.С. Кононов*

*Красноярский государственный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, E-mail: sm2@ktk.ru*

**Институт химии и химической технологии СО РАН,*

660049, Красноярск, ул. К-Маркса, 42

Вследствие вовлечения в переработку сырья с низким содержанием благородных металлов, в том числе золота, требуются новые технологии, обеспечивающие высокую степень их выделения и отвечающие требованиям экологической безопасности. Поэтому представляется эффективным использовать для выделения золота сорбционные технологии с последующим его определением в фазе сорбента. Цель настоящей работы заключалась в выборе соответствующей оптимальной сорбционно-аналитической системы.

Для достижения поставленной цели исследованы низко- и высокоосновные комплексообразующие аниониты, в частности, макропористый органический ионообменник АВ-17-10П и его гелевый аналог – АВ-17-8. Эти сорбенты содержат одинаковые функциональные группы – четвертичное аммониевое основание, отличаясь физической структурой, были успешно использованы нами для извлечения золота из тиоцианатных, тиосульфатных и хлоридных растворов [1]. В качестве реагентов выбраны дитизон, малахитовый зеленый, хлорид олова (II), родамин 6Ж. Сорбцию золота (III) осуществляли из солянокислых растворов с концентрацией по металлу от 5 до 50 мг/л. В ходе исследования изучено влияние различных факторов: кислотности среды, времени контакта фаз, способа получения окрашенного соединения на поверхности сорбента, мешающих ионов. Найдено оптимальное сочетание системы сорбент – реагент. В выбранных оптимальных условиях построены градуировочные графики для сорбционно-спектроскопического определения золота в фазе двух сорбентов АВ-17-8 и АР-100 с реагентами – родамином 6Ж и хлоридом олова (II) соответственно. Приводятся метрологические характеристики методик.

Литература

1. Kononova O.N. Sorption recovery of gold from thiosulphate solutions after leaching of products of chemical preparation of hard concentrates / O.N.Kononova, A.G.Kholmogorov, Y.S.Kononov, G.L.Pashkov, S.V.Kachin, S.V.Zotova.-Hydrometallurgy.-2001.-№ 59.-P.115-123.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ С НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ β -АЛАНИНА

Л.К. Неудачина, Д.В. Еремин, Ю.А. Скорик, Ю.Г. Ятлук*, Н.В. Лакиза

Уральский государственный университет им. А. М. Горького, 620083 Екатеринбург,
пр. Ленина, 51. Ludmila.Neudachina@usu.ru.

*Институт органического синтеза УрО РАН наук, 620219 Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 20

Путем иммобилизации различных носителей (силикагели, белые сажи, макропористые стекла, оксид алюминия) и прямым синтезом (гидролитической поликонденсацией тетраалкоксисиланов с γ -аминопропилтриэтоксисиланом) получен ряд аминопропилированных сорбентов. Установлено, что наибольшей степени иммобилизации удастся достигнуть для силикагелей, а наиболее пригодным растворителем является метанол. Показано, что гидролитическая сополиконденсация наиболее успешно протекает для пары тетраэтоксисилан- γ -аминопропилтриэтоксисилан. Последующей реакцией с акриловой кислотой получены сорбенты с функциональными группами β -аланина. Степень карбоксиэтилирования при соотношении $\text{NH}_2:\text{CH}_2=\text{CHCOOH}=1:3$ достигает 1.9-2.0, а наибольшее количество карбоксильных групп (3.23 ммоль/г) достигнуто для карбоксиэтилированного ксерогеля, полученного сополиконденсацией тетраэтоксисилана с γ -аминопропилтриэтоксисиланом. Показано, что сорбенты, содержащие β -аланин обладают большей избирательностью сорбции ионов Cu^{2+} , чем сорбенты с аминогруппами.

Результаты сорбции катионов переходных металлов.

Условия сорбции: $C(\text{M}^{2+})=0.025 \text{ M}$, $V=25 \text{ мл}$, $m(\text{сорбента})=0.3 \text{ г}$, $\text{pH}=6.3$, $T=20^\circ\text{C}$.

Сорбент	СОЕ _м , ммоль/г				
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	ΣM^{2+}
Силикагель $\sim\text{NH}_2$	0.225	0.270	0.018	0.017	0.53
Силикагель $\sim\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	0.439	0.128	0.037	0.051	0.66
Полисилоксан $\sim\text{NH}_2$	0.205	0.187	0.037	0.037	0.47
Полисилоксан $\sim\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	0.531	0.187	0.043	0.058	0.81

Для сорбентов, содержащих аминогруппы сорбционный ряд имеет вид $\text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+}$.

Для карбоксиэтилированных сорбентов сорбционный ряд $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ соответствует известному ряду комплексообразования – ряду Ирвинга-Вильямса.

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РФ (научная программа «Университеты России», грант УР.05.01.038) и Уральского НОЦ «Перспективные материалы» (грант CRDF REC-005, ЕК-005-X1).

ЭКСТРАКЦИЯ ТЕЛЛУРА (IV) ЛЕГКОПЛАВКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Н.С. Шарипова, А.А. Туманова, В.А. Захаров, К.С. Сейткалиева

Казахский национальный университет

480012, Казахстан, Алматы, Карасай батыра, 95а

E-mail: alinex@nursat.kz

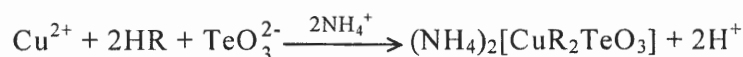
В аналитической химии для экстракции кислородсодержащих анионов, таких как сульфат-, молибдат-, вольфрамат-ионов, успешно используются легкоплавкие экстрагенты, позволяющие осуществлять их эффективное извлечение, концентрирование и аналитическое определение.

Нами исследована экстракция теллуриит-иона методом высокотемпературной экстракции с использованием в качестве экстрагентов технической фракции синтетических жирных кислот C17-C22 (СЖК) и СЖК, модифицированных 18-краун-6 эфиром.

Метод высокотемпературной экстракции заключается в том, что при повышении температуры (70°C) система жидкость (водный раствор) – твердая фаза (экстрагент) превращается в двухфазную систему жидкость-жидкость, в которой происходит распределение исследуемого компонента. При дальнейшем охлаждении этой системы исследуемый компонент переходит в твердую фазу и о степени его извлечения судят по анализу водной фазы.

Экстракция с СЖК протекает по катионному механизму и в основном используется для извлечения металлов. Для экстракции же анионов используется явление соэкстракции в присутствии макрокомпонентов – ионов меди (II), железа (III) и др.

Экстракция теллуриит-ионов проводилась в присутствии макрокомпонента – ионов меди (II), в этом случае экстракция протекает по следующей схеме:



Исследована экстракция теллуриит-ионов в зависимости от рН водной фазы, массы макрокомпонента, времени контакта фаз. Содержание теллуриит-ионов в водной фазе контролировали фототурбидиметрическим методом.

Установлено, что степень извлечения теллуриит-ионов чистой СЖК составляет 90%, с модифицированной 18-краун-6 эфиром СЖК – 97%.

АНАЛИЗ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА, АЗОТА, ВОДОРОДА, УГЛЕРОДА И СЕРЫ НА АНАЛИЗАТОРАХ СЕРИИ «МЕТАВАК»

П.К. Спицын, А.Н. Рылов, О.В. Михеева, Н.Е. Гребнева,
В.В. Стрелков*, В.И. Карелин*, С.В. Шадрин*

ОАО «Уралредмет» г. В-Пышма, Свердловской обл., e-mail: urmet@yrcit.ru

**НПП «МЕТ*ВАК», г. Ижевск, тел.: (341-2) 21-70-26*

До начала 2000-го года определение кислорода, азота и водорода проводили методом вакуум-плавления, кислорода – нейтронно-активационным методом, углерода – кулонометрическим методом. Полный физический износ указанных установок потребовал проведения технического перевооружения методов анализа газовых и газообразующих примесей в производимых предприятием материалах. В соответствии с договорами с НПП «МЕТ*ВАК» (г. Ижевск) предприятием были получены и внедрены анализаторы для определения кислорода (МЕТАВАК-К), кислорода и азота (МЕТАВАК-АК), водорода (МЕТАВАК-Н), углерода и серы (МЕТАВАК-СS). Все анализаторы компьютеризированы. Принцип методов определения кислорода и азота основан на плавлении пробы в графитовом тигле в среде гелия с последующей регистрацией кислорода по ИК-линии CO, азота по изменению теплопроводности катарометра. Температура, развиваемая печью сопротивления, достигает 3200°C. Определение водорода проводится путем плавления пробы в графитовом тигле в среде азота с измерением аналитического сигнала катарометром. Определение углерода и серы проводится сжиганием навески пробы в фарфоровой лодочке в токе кислорода с измерением углерода по ИК-линии CO₂ и серы по ИК-линии SO₂. Полная линейка приборов серии «МЕТАВАК» была достаточно быстро адаптирована в аналитический контроль качества продукции. Объектами анализа являются многочисленные лигатуры на основе тугоплавких металлов, ванадий металлический, металлы редкоземельной группы и другие. Важной особенностью внедренных анализаторов является легкий доступ к программам работы печи, что позволяет оперативно составить алгоритм ее работы, оптимальный для анализируемого материала. Высокие метрологические характеристики, в частности анализаторов кислорода, подтверждены при выполнении программы работ по аттестационному анализу государственных стандартных образцов ГСО 1634-2002 и ГСО 3011-2002.

НОВЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.И. Меньшиков, С.Ф. Малышева*, Б.Г. Сухов*, О.А. Пройдакова,

И.Ю. Воронова

Институт геохимии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского 1а,

e-mail: mensh@igc.irk.ru

**Институт химии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского 1*

С целью поиска новых эффективных и селективных экстрагентов металлов для аналитической химии изучены экстракционные свойства ряда фосфинов, фосфиноксидов и фосфинсульфидов, легко получаемых реакцией Трофимова-Гусаровой на основе элементарного фосфора [1]. Условия экстракции и полученные результаты приведены в таблице.

Новые фосфорсодержащие экстрагенты благородных металлов и тория

Фосфорорганические соединения	Коэффициенты извлечения металлов, %						
	Ag	Ag	Au	Pd	Pt	Th	
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>б</i>	<i>б</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>
$(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}$	94	90	98	69	56	66	46
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$	56	δ	98.9	δ	δ	δ	79
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{S}$	98	93	99	68	δ	δ	δ
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_3\text{H}_7\text{-}n$	93	δ	99.7	62	16	δ	46
$(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_4\text{H}_9\text{-}n$	92	δ	97	30	47	δ	32

Концентрация экстрагентов составляла 0.01M, отношение объемов водной и органической (толуол) фаз – 10:1, использованы следующие водные растворы кислот: а – 3.0 M HNO₃; б – 0.2 M HCl; в – 2.0 M HCl; г – 7.0 M HNO₃. δ – в указанных условиях не извлекаются.

Все изученные фосфорорганические соединения являются перспективными экстрагентами и могут быть использованы в аналитической химии для концентрирования и отделения Ag, Au, Pd, Pt и Th. Причем, тристирилфосфин, $(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}$, целесообразно применять для группового извлечения благородных металлов, тогда как для экстракции тория наиболее перспективным реагентом является трис(2-фенилэтил)фосфиноксид, $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$.

Работа поддержана СО РАН (интеграционный проект № 153).

[1] Малышева С. Ф., Арбузова С. Н. Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе элементарного фосфора реакцией Трофимова – Гусаровой. В кн. Современный органический синтез. Москва, «Химия», 2003. С. 160-187.

**ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ОБЪЕКТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
ЭКСТРАГЕНТОВ**

**В.И. Меньшиков, О.А. Пройдакова, С.Ф. Малышева*, Б.Г. Сухов*,
И.Ю. Воронова**

*Институт геохимии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. акад. Фаворского 1а,
e-mail: mensh@igc.irk.ru*

**Институт химии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. акад. Фаворского 1*

Для определения Au и Ag в рудах и горных породах с целью концентрирования и отделения этих элементов от матричных использованы новые доступные фосфорсодержащие экстрагенты $(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}$ (ТСФ) и $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{S}$ (ТФФС), легко получаемые на основе прямой реакции элементарного фосфора с фенилацетиленом и стиролом [1].

Au количественно извлекается из 0.2-2.0 М растворов HCl обоими экстрагентами, а Ag – лучше извлекается ими из 1-3 М растворов HNO₃. Экстрагент ТСФ извлекает количественно Au из смеси кислот HCl и HNO₃ («царсководочных растворов»), что позволяет упростить процесс пробоподготовки для экстракции, а также из растворов HCl с тиомочевинной. Найдены оптимальные концентрации экстрагентов: 0.005-0.01 М (в толуоле). Соотношение объемов водной и органической фаз может составлять 50:1. Металлосодержащие экстрагенты устойчивы, по крайней мере, несколько суток.

На экстракцию не влияют 1000 кратные избытки в растворе элементов: Fe, Mn, Al, Ti, Ca, Cu, Mg, Na. Не обнаружена экстракция для элементов: РЗЭ, Mo, Cs, Ba, W, Tl, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, V, Zr в среде кислот HCl и HNO₃ при их концентрациях 0,1 мкг/мл этими экстрагентами (метод МС-ИСП).

Au и Ag определяли в экстрактах атомно-абсорбционным методом в пламени при концентрациях элементов выше 0.1 мкг/мл и в графитовом атомизаторе при меньших концентрациях. В пламенном варианте топливом служил распыляемый толуол с экстрагентом с небольшой добавкой пропана, а окислителем воздух. Стехиометрический режим горения достигается настройкой распылителя. Аналитический сигнал (оптиче-

УД-1-7

ская плотность) линейно связан с концентрацией элемента в экстракте для пламенного атомизатора и с массой элемента, введенного в печь, для электротермического.

ТСФ и ТФФС опробованы для определения Au в рудах с известным содержанием золота и в горных породах («кларковый» уровень), а Ag – в стандартных образцах состава. Установлено, что ТСФ и ТФФС как экстрагенты для определения перечисленных элементов в горных породах и рудах не уступают применяемым «сульфидам нефти» (смесь диалкилсульфидов), однако дают при этом более широкие возможности для выбора условий концентрирования элементов.

Работа выполнена при поддержке СО РАН (интеграционный проект № 153).

[1] Малышева С. Ф., Арбузова С. Н. // Современный органический синтез. Москва, «Химия», 2003. С. 160-187.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЬЕЗОСЕНСОРАХ

Д.А. Кудинов, Я.И. Коренман, Т.А. Кучменко

*Воронежская государственная технологическая академия
394000 Воронеж, пр. Революции, 19; e-mail: korenman@vgta.vrn.ru*

Для тест-определения органических растворителей в воздухе применяются пьезоэлектрические сенсоры – компактные, селективные, надежные и простые в эксплуатации. Нами изучены общие закономерности сорбции ацетона и толуола на модифицированных пьезокварцевых резонаторах (ПКР). Сенсор – модифицированный кварцевый кристалл АТ-среза с рабочей частотой 8 – 10 МГц. Резонаторы модифицировали растворами сорбентов, которые наносили микрошприцем на электроды, предварительно обезжиренные этиловым спиртом. Объемы растворов модификаторов регулировали в зависимости от массы сорбента. Температурный режим испарения растворителей (30 – 50 °С) выбирали в соответствии с термической стабильностью сорбентов, регенерацию осуществляли в двух режимах – динамическом (продувка воздуха через ячейку детектирования при 20 °С) и статическом (обжиг при 50 °С). В качестве модификаторов электродов ПКР применяли газохроматографические фазы – сквалан, тетрабензоатпентаэритрита (ТБПЭ).

По результатам сорбции индивидуальных соединений рассчитаны отклики сенсора, модифицированного скваланом и ТБПЭ в парах бинарных смесей толуола с ацетоном. При сорбции смесей установлен синергизм с экстремумом, соответствующий соотношению концентраций компонентов 1:1, что опровергает предположение об аддитивности сорбции смеси толуола и ацетона. Сквалан не проявляет повышенной избирательности к толуолу и ацетону, по-видимому, сорбция определяется концентрационными соотношениями компонентов. Преимущественно сорбируется и обуславливает величину отклика пьезокварцевого сенсора растворитель с меньшим содержанием в смеси: с повышением массовой доли ацетона до 50 % отклик сенсора закономерно возрастает, уменьшение сигнала адекватно снижению концентрации толуола в смеси.

Отклик пьезокварцевого резонатора, модифицированного ТБПЭ, в парах смеси толуола и ацетона больше суммы откликов, полученных при прохождении через детектор каждого растворителя в отдельности. Для суммарного определения ацетона и толуола рекомендуется ТБПЭ, для отдельного определения компонентов – сквалан.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПРОБИРНОГО КОЛЛЕКТИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН

Т.А. Макарова, Д.Ф. Макаров, А.П. Кузнецов

*Заполярный филиал Горно-металлургической компании «Норильский никель»,
ул. Советская, д.8, Норильск, Россия, 663300, e-mail: chl@nk.nornik.ru*

Большинство исследователей, изучавших пробирную плавку, считают, что никелевый штейн (сульфид никеля) является лучшим групповым коллектором драгоценных металлов (ДМ). В то же время, информации по коллектированию штейном металлов – спутников платины, в частности осмия, сравнительно мало. Существует также мнение, что использование этого метода приводит к занижению результатов определения золота. Величина потерь ДМ в шлак, приводимая в работах различных авторов, может отличаться на порядок.

В представленной работе обобщён многолетний опыт применения данного метода в массовом анализе минерального сырья и продуктов его гидро- и пирометаллургической переработки, включая платиновые концентраты.

Приведены результаты исследований по влиянию различных факторов пробирной плавки на полноту извлечения ДМ: соотношение меди, никеля, железа и серы в пробе, способ получения и состав коллектора, соотношение и состав флюсов, выход коллектора, температура и время плавки.

Сделан вывод, что в оптимальных условиях извлечение в коллектор всех ДМ, включая осмий, золото и серебро, превышает 99,5 %.

Литература

1. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. «Использование никелевого штейна в качестве коллектора благородных металлов при анализе «бедных» материалов». ЖАХ.1974. Т.29. № 11. С.2155.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В ШЛАМАХ И ПЛАТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

Т.А. Макарова, Д.Ф. Макаров, А.П. Кузнецов, О.В. Ковалева,
И.С. Остапчук, В.А. Коротков

*Заполярный филиал Горно-металлургической компании «Норильский никель»,
ул. Советская, д.8, Норильск, Россия, 663300, e-mail: chl@nk.nornik.ru*

Электролитные шламы и продукты их переработки содержат значительные количества никеля, меди, серы, селена, теллура, свинца, мышьяка, сурьмы и олова. Суммарное содержание драгоценных металлов (ДМ) находится в пределах от 1 до 80% при их соотношении от 1:1 до 1:10⁴.

Разработанная схема анализа включает стадию пробирного коллектирования ДМ в никелевый штейн из пробы массой 0,5-5 г и химического обогащения навески коллектора. Применение данной схемы, учитывая высокие требования к качеству анализа, стало возможным благодаря минимальным потерям ДМ на этих этапах концентрирования, не превышающим 0,2% отн. В полученном растворе возможно проводить групповое измерение ДМ атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим методами с индукционной плазмой без учета интерференций со стороны элементов-примесей. Стандартное отклонение результатов измерений находится в пределах 0,2-1,5% отн. Для повышения точности измерений используют внутренние стандарты – Sc, Cs, Tl. Результаты аттестационного анализа стандартных образцов состава никелевого и медного шламов Кольской ГМК (Гипроникель) и ЗФ ГМК «Норильский никель» (Сибцветметнии-проект) подтверждают правильность и прецизионность предложенного метода.

При содержании ДМ от 10 до 95 % по-прежнему находят применение гравиметрический (Pd и Au) и титриметрический (Ag) методы определения. Применение автоматических титраторов позволяет усовершенствовать и разрабатывать методики определения иридия и осмия в новых продуктах с их высоким содержанием. Титриметрическое определение иридия стало возможным только с использованием обработки растворов в микроволновом поле под давлением.

Широкое применение современных методов инструментального анализа и их сочетание с пробирными способами коллектирования повысило точность и оперативность анализа продуктов на содержание ДМ.

НИЗКОДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ КАК ТИТРАНТЫ В КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

П.В. Панфилов, В.И. Вершинин

Омский государственный университет,

644077, Омск, пр. Мира, 55-А, e-mail: Panfilov_pv@mail.ru

В последние годы в ОмГУ исследуются теория и практика метода комплексометрического титрования с применением нетрадиционных титрантов – низкодентатных лигандов (НДЛ). Преимуществом их по сравнению с комплексонами может быть большая селективность. Использование НДЛ-титрантов не считается перспективным вариантом анализа, поскольку из-за ступенчатого характера реакции в растворе образуется смесь комплексов разной насыщенности, а на логарифмической кривой титрования обычно отсутствуют скачки. Теория кривых комплексометрического титрования в условиях образования смеси продуктов не разработана. В докладе обсуждается выбор модели и результаты алгебраического моделирования такого титрования. Нами выведены количественные критерии, позволяющие прогнозировать число, положение и высоту скачков на кривой титрования. Показано, что в некоторых случаях образование смеси продуктов не мешает появлению единственного, отчетливо выраженного и несмещенного скачка на кривой. Проведен поиск соответствующих НДЛ-титрантов и проверка аналитических возможностей соответствующих методик титрования.

Установлено, что в оптимизированных условиях отобранные НДЛ-титранты не уступают комплексонам по точности результатов анализа. Подтверждено, что НДЛ-титранты являются более селективными, хотя и менее чувствительными реагентами, чем ЭДТА и другие комплексоны. Допустимо присутствие 10-20-кратного избытка посторонних металлов. Разработаны методики потенциометрического титрования переходных металлов шестью НДЛ-титрантами с применением соответствующих ион-селективных электродов. Методики позволяют определять концентрацию однокомпонентных растворов ($10^{-2} - 10^{-4}$ М) с отн. погрешностью до 5% при коэффициенте вариации менее 1%. Методики перспективны и для анализа многокомпонентных смесей. Показано, что при образовании комплекса MR_n точка перегиба кривой титрования несколько сдвинута по отношению к точке эквивалентности, и это ведет к систематически завышенным результатам титрования (безындикаторная погрешность, БП). Однако при правильном отборе титрантов БП не превышает 1%. Разработанные методики использованы для анализа медных сплавов без разделения и маскирования компонентов.

ЭКСТРАКЦИЯ БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЯ

Б.И. Петров, А.Е. Леснов*

Алтайский государственный университет

656000, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, chrom@ab.ru

**Институт технической химии УрО РАН,*

614990, г. Пермь, ул. Ленина, 13, cheminst@mpm.ru

Повышение безопасности экстракционных методов предварительного разделения и концентрирования в анализе различных объектов может достигаться как традиционным путем – поиском малотоксичных экстракционных реагентов и разбавителей, так и более кардинальным образом, например, с использованием экстракции легкоплавкими реагентами, включая так называемые ионные жидкости, или применением систем без органического растворителя.

Можно выделить большую группу нетрадиционных экстракционных систем, отличающихся от обычных отсутствием органического растворителя. В этом случае расслаивание системы на две жидкие фазы может быть обеспечено за счет высаливания или химического взаимодействия между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде. В качестве примера систем с высаливанием, следует привести водные растворы полиэтиленгликоля, которые расслаиваются при введении различных неорганических солей. Другим примером может послужить система вода – трихлоруксусная кислота (ТХУК) – серная (фосфорная) кислота. Экстракционные системы, причиной расслоения которых является химическое взаимодействие, более многочисленны. Так, при насыщении водных растворов галогенидов N-алкилпиридиниев диоксидом серы происходит расслаивание системы на две жидкие фазы, причем комплексы ряда тяжелых металлов концентрируются в нижней жидкой фазе. К подобному типу относятся расслаивающиеся системы вода – диэтиламин – ТХУК, вода – триэтиламин – салициловая кислота (или антралиловая кислота), вода – дифенилгуанидин – ТХУК, а также целый ряд систем с производными пиразолона – антипирином, диантипирилметаном, диантипирилгептаном, амидопирином, 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оном, тиопирином и различными кислотами – моноклор-, монобром-, трихлоруксусной, бензойной, нафталин-2-сульфокислотой, пирокатехином.

На основании изучения фазовых равновесий и распределения ионов металлов разработаны многочисленные аналитические методики, преимуществом которых является исключение из процесса органических растворителей.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕПЕНЕЙ ПРОТЕКАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

В.К. Чеботарев, Ю.К. Краев, Л.В. Щербакова, И.Ю. Ефремова

Алтайский государственный университет, 656099 г. Барнаул, ул. Ленина, 61.

E-mail: g.gabyte 2002 @ tut. b.u.

Существуют различные подходы и критерии прогнозирования использования реагентов в титриметрических методах анализа, чаще всего они дают полуколичественные данные или качественные (возможно или не возможно титрование). Широко используется в последние 15 лет моделирование кривых титрования и определение различных параметров титрования, но они не всегда согласуются и подтверждаются экспериментальными данными. Наилучшими подходами к прогнозированию в титриметрических методах анализа являются подходы с использованием степеней протекания реакций и номограмм, но последний метод наиболее труден. Эти методы начали использоваться в конце 70 годов.

Наиболее легко осваиваемым методом является использование степеней протекания индивидуальных аналитических реакций и двухкомпонентных смесей, рассчитываемых по условным константам равновесия и позволяющим прогнозировать возможность индивидуальных титрований, избирательность определений, титрование двух- и n-компонентных смесей. На большом теоретическом и экспериментальном материале выведены пороговые и предельные степени протекания реакций ($C_{\text{порог}}$ и $C_{\text{пред}}$ соответственно). Предельные степени протекания реакций для индивидуальных титрований равны 99,71%, а для 2-х компонентных – 99,2%. При этих значения $C_{\text{пред}}$ скачки титрования практически исчезают и титрования провести в классическом варианте нельзя. При пороговом $C_{\text{порог}} = 99,80\%$ и $C_{\text{порог}} = 99,4\%$ скачки титрования достаточные по величине и титрования проходят без затруднений, т. е. возможны титрования со степенями протекания реакций выше $C_{\text{порог}}$ и $C_{\text{пред}}$.

Используя подход прогнозирования по степеням протекания реакций можно определить любой параметр титриметрической методики: погрешности определений, оптимальные условия протекания реакций, избирательности определений, титрование n-компонентных смесей, возможность повышения избирательности. При использовании этого подхода можно применять любые типы химических реакций.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИТИОПИРИЛМЕТАНОМ

Л.В. Щербакова, Б.И. Петров, В.К. Чеботарев, И.Ю. Ефремова

Алтайский государственный университет, 656099 г. Барнаул, ул. Ленина, 61

E-mail: g:gabyte 2002 @ tut. b.y.

Дитиопирилметан широко применяется в аналитической химии для определения мягких катионов, однако константы устойчивости известны только для комплексов висмута и теллура. Константы устойчивости позволяют рассчитать степени протекания индивидуальных реакций, двух- и n-компонентных смесей, что дает возможность предсказать любой параметр титриметрической методики, и прогнозировать избирательность, не приступая к эксперименту. В предлагаемом нами способе определения констант устойчивости растворимых комплексов используют индивидуальные потенциометрические титрования и предельную степень протекания индивидуальной аналитической реакции ($C_{\text{пред}}$), при которой уже нельзя проводить титрование. Она равна 99,71%. $C_{\text{пред}}$ рассчитывают по уравнению: $C_{\text{пред}} = 100\% - \frac{M_{\text{т.с.}}(V_{\text{опр}} + V_{\text{титр}})}{M_{\text{опр}} \cdot V_{\text{опр}}} \cdot 100\%$, где

$M_{\text{опр}}$ – исходная молярная концентрация определяемого компонента, моль/л; $V_{\text{опр}}$ – объем определяемого компонента, мл; $M_{\text{т.с.}}$ – равновесная концентрация определяемого компонента в точке стехиометричности (т. с.), моль/л; $V_{\text{титр}}$ – объем титранта, мл. В процессе потенциометрического титрования при достижении $C_{\text{пред}} = 99,71\%$, скачок потенциала исчезает. В уравнении для $C_{\text{пред}}$ остается одно неизвестное – молярная концентрация определяемого компонента в т. с. ($M_{\text{т.с.}}$). Рассчитав ее, находят условную константу устойчивости K^y образующегося растворимого комплекса. Титрование проводится путем последовательного синхронного уменьшения концентрации определяемого компонента и титранта до исчезновения скачка потенциала при стандартных условиях. Этот способ использовали для определения констант устойчивости растворимых комплексов дитиопирилметана (ДТМ) с некоторыми сульфидобразующими ионами:

$$\begin{aligned} K^y ([\text{Sb}(\text{ДТМ})_2]^{3+}) &= (8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{12}; & K^y ([\text{Ag}(\text{ДТМ})]^{+}) &= (1,47 \pm 0,03) \cdot 10^6; \\ K^y ([\text{Bi}(\text{ДТМ})_2]^{3+}) &= (3,93 \pm 0,08) \cdot 10^{13}; & K^y ([\text{Tl}(\text{ДТМ})_2]^{3+}) &= (3,99 \pm 0,006) \cdot 10^{15}; \\ K^y ([\text{Se}(\text{ДТМ})_2]^{4+}) &= (6,7 \pm 0,1) \cdot 10^{14}; & K^y ([\text{Te}(\text{ДТМ})_2]^{4+}) &= (1,94 \pm 0,02) \cdot 10^{15}; \\ K^y ([\text{Hg}_2(\text{ДТМ})_2]^{2+}) &= (2,13 \pm 0,06) \cdot 10^{16}; & K^y ([\text{Hg}(\text{ДТМ})]^{2+}) &= (2,82 \pm 0,05) \cdot 10^7; \\ K^y (\text{Pb}(\text{ДТМ})_2]^{2+}) &= (1,44 \pm 0,06) \cdot 10^{12} \end{aligned}$$

АНАЛИЗ ВЫДЫХАЕМЫХ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСОРНЫХ ДАТЧИКОВ

И.А. Кировская, А.Е. Земцов

Омский государственный технический университет, Омск, e-mail: phiscem@omgtu.ru

Анализ выдыхаемых человеком газов позволяет своевременно выявить токсический эффект и накопление опасных веществ в организме, провести точную диагностику различных заболеваний. Для анализа выдыхаемых газов наибольшее применение нашли газохроматографический и масс-спектрометрический методы. Однако они имеют ряд недостатков, устранение которых возможно с использованием полупроводниковых сенсоров-датчиков. К достоинствам последних следует отнести миниатюрность, экспрессность анализа, высокую чувствительность и селективность, широкий функциональный диапазон и др.

Такая возможность совершенствования анализа выдыхаемых газов была установлена в данной работе с помощью сенсоров-датчиков на основе сульфида кадмия применительно к аммиаку, завышенное содержание которого в выдыхаемом газе и крови по медицинской диагностике свидетельствует о печеночно-почечной недостаточности.

Газовые пробы готовили, используя специально созданную методику. Пленки CdS получали методом термического испарения в вакууме. Их толщину определяли интерферометрически и по массе испаряемого материала, структуру – по результатам рентгенографического анализа. О чувствительности пленок к аммиаку, его количественном содержании судили по изменению электропроводности при различных давлениях (P_{NH_3}). Адсорбционные характеристики системы CdS-NH₃ оценивали на основе исследований кинетики термодесорбции с масс-спектрометрическим анализом продуктов десорбции.

Согласно кривым температурной зависимости электропроводности (в вакууме и атмосфере NH₃) и зависимости электропроводности от давления NH₃, при напуске аммиака в количестве 0,092 мг/м³ (T = 298 K) электропроводность пленки увеличивается в 2,7 раза. Если учесть, что концентрация аммиака в выдыхаемых здоровыми людьми газах колеблется в пределах 0,08-2,0 мг/м³, изученный материал может быть использован в качестве газочувствительного (по отношению к NH₃) элемента сенсора-датчика указанного назначения. С точки зрения его воспроизводимости важно подчеркнуть, что в температурных условиях измерений изменения (под влиянием NH₃) электропроводности (298-313 K) на CdS протекает преимущественно *обратимая химическая адсорбция*. Об этом свидетельствуют положение термодесорбционного пика (при 490-500 K), порядок десорбции, значения энергии активации десорбции (76,6-96,6 кДж/моль) и частотного фактора (10^{-6} с^{-1}).

ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ДИОКСИДА АЗОТА

И.А. Кировская, О.А. Федяева, Е.В. Миронова*Омский государственный технический университет, Омск, e-mail: phiscem@omgtu.ru*

На протяжении ряда лет на кафедре Физической химии ОмГТУ формируется и совершенствуется метод оперативной диагностики и контроля, базирующийся на системе полупроводниковых датчиков, избирательно чувствительных к определенному газу [1]. Среди них интерес представляют и созданные недавно оригинальные пьезорезонансные датчики на микропримеси NO_2 , газочувствительные элементы которых изготовлены из теллурида кадмия и твердого раствора $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$. Созданию таких датчиков предшествовали работы по синтезу твердых растворов и получению пленок, исследованию адсорбционных свойств пленок по отношению к NO_2 в присутствии других газов при различных температурах и давлениях и в итоге выявлению оптимальных условий для высокой и избирательной адсорбционной активности (рис. 1).

Работа датчиков основана на адсорбционно-десорбционных процессах, протекающих на полупроводниковой пленке и вызывающих изменение частоты (Δf) пьезокварцевого резонатора (рис. 2).

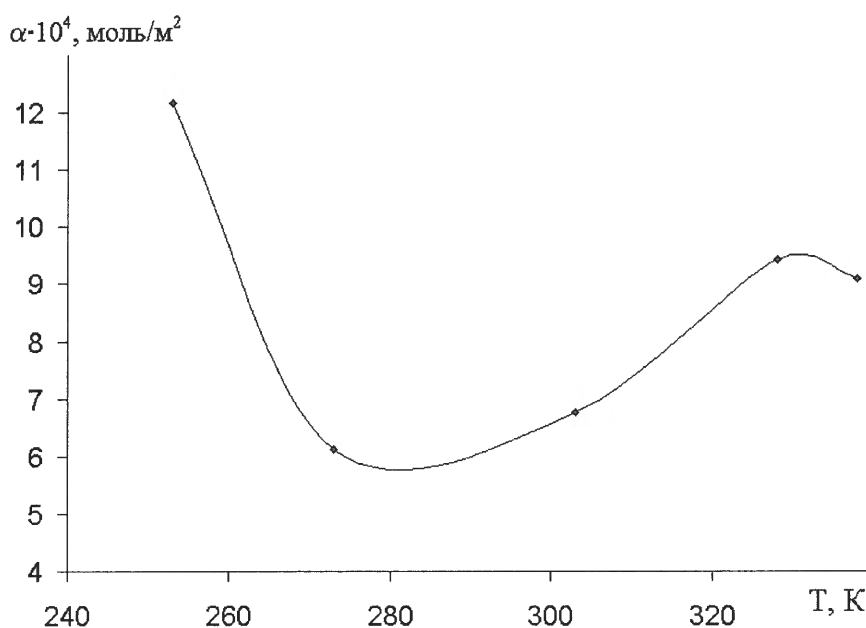


Рис. 1. Температурная зависимость адсорбции NO_2 на CdTe ($P_0=10,6$ Па)

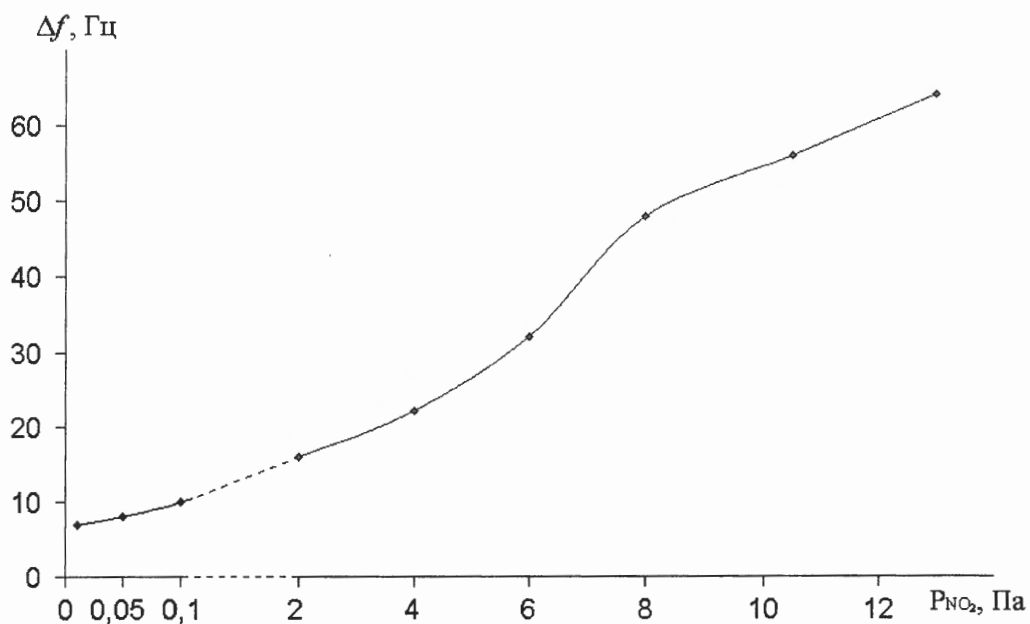


Рис. 2. Градуировочная кривая $\Delta f - P_{NO_2}$

Как следует из анализа градуировочных кривых, выражающих зависимость Δf от содержания диоксида азота (P_{NO_2}), названные датчики при существенном упрощении технологии изготовления позволяют определять содержание диоксида азота с чувствительностью, в несколько раз превышающей чувствительность известных датчиков [1,2]. Их малые габариты (рабочий объем менее $0,2 \text{ см}^3$) в сочетании с малой массой пленки-адсорбента обеспечивают снижение постоянной по времени до 10-20 мс. В конструкции датчиков заложены также возможности улучшения и других характеристик.

1. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: ОмГТУ, 2001. – 175 с.
2. Патент № 2143677,1999 / В.Ф.Марков, Л.Н.Маскаева и др.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭКСИПЛЕКСНЫХ ИСТОЧНИКОВ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ В АНАЛИЗЕ

Э.А. Соснин, В.Н. Баталова, Э.А. Захарова*

Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36,

**Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,*

E-mail: badik@loi.hcei.tsc.ru

В работе рассмотрены особенности новых источников УФО спонтанного ультрафиолетового излучения – эксиламп. Достоинствами эксиламп с точки зрения их применения являются: большая энергия фотона (3.5-10 эВ), узкая полоса излучения, относительно высокая удельная мощность излучения, возможность масштабирования и выбора произвольной геометрии излучающей поверхности, отсутствие ртути в колбе, относительно слабый разогрев колбы эксиламп. Использование эксиламп расширяет возможности селективного воздействия на фотохимические и фотофизические системы, где традиционно использовались ртутные лампы или эксимерные лазеры [1].

Обобщен опыт, полученный авторами при использовании эксиламп емкостного разряда для решения задач в области электрохимического анализа. Эксилампы на молекулах $\text{XeCl}^*(\lambda \sim 308 \text{ нм})$, $\text{XeBr}^*(\lambda \sim 283 \text{ нм})$, $\text{KrCl}^*(\lambda \sim 222 \text{ нм})$ использовали в процессе предварительной подготовки проб пищевых продуктов при определении методом ИВА ртути в пробах молока, сметаны, огурцах, картошке и мясе [2]. Показано, что применение KrCl -эксилампы более эффективно для разрушения гуминовых веществ (ГК) и лаурилсульфата при определении Zn , Cd , Pb , Cu в водах. Для удаления растворенного кислорода, мешающего ВА-анализу растворов, наряду с ртутными лампами, успешно использовали XeBr - и KrCl -эксилампы. Предложен электрохимический ферриоксалатный актинометр, который использован для определения интенсивности излучения KrCl - и XeBr -эксиламп.

Эксимерные лампы являются перспективной системой для решения различных задач в области аналитической химии:

- 1) фотохимическая пробоподготовка в неорганическом анализе разнообразных объектов как непосредственно УФО, так и с использованием окислителей

УД-1-17

(возбужденных форм кислорода, ОН-радикалов и перекиси водорода, персульфатов, двуокиси титана и др.);

- 2) очистка воды от органических загрязнителей с использованием названных выше окислителей;
- 3) определение в водах общего органического углерода, азота и фосфора;
- 4) применение УФО при определении форм металлов (для изменения степени окисления ионов, разрушения металл-органических комплексов и т.д., проведения реакций окисления/восстановления в растворах (например при фотохимическом титровании) с помощью фотогенерированных восстановителей и окислителей;
- 5) применение фотохимических реакторов для детектирования веществ после хроматографического разделения (например, получение фотохимическим путем веществ электроактивных в амперометрическом детекторе);
- 6) включение фотореакторов в арсенал аналитического оборудования – кроме минерализации – для обезвреживания многих токсичных реагентов – микотоксинов, цианидов в системах проточного анализа (например, для превращения нитратов в нитриты).

Литература

1. Ломаев М.В., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В., Ерофеев М.В // УФН. 2003. №2. Т.173. №2. С.201-217.
2. Bylatskaya O.A., Sosnin E.A., Batalova V.N. // Digest of the VI International Conference AMPL, Tomsk (15.09.03 - 19.09.03), 2003. F-18. p. 88.

МЕТОД СВАДМ – НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

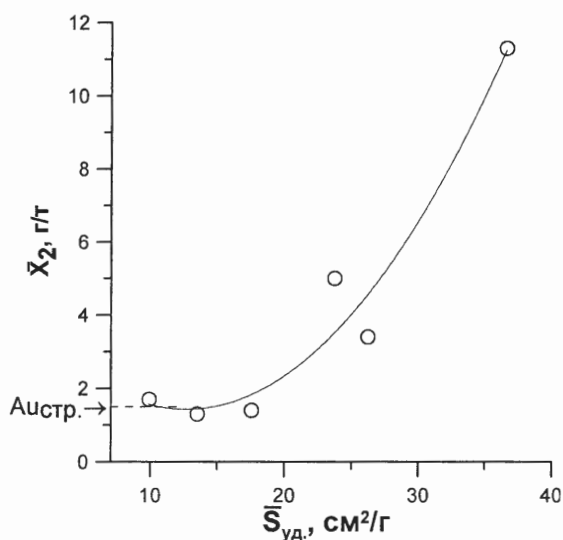
В.Л. Таусон, Н.В. Смагунов, Т.М. Пастушкова, Т.С. Краснощекова,

Р.Г. Кравцова, В.И. Гребенщикова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск,

ул. Фаворского, 1а. E-mail: vltauson@igc.irk.ru

Исследования последних лет показали, что имеющиеся два принципиально различных механизма захвата примесных элементов – структурный и неструктурный – распадаются каждый еще на два – изоморфизм и эндокриптию с одной стороны, сорбцию и поверхностную преципитацию с другой. Эти четыре основных механизма захвата примеси проявляются в той или иной мере в любой геохимической обстановке. Поэтому при детальном исследовании микроэлементов в минералах нередко обнаруживаются именно четыре соответствующих им формы нахождения элемента. «Валовая» аналитика не способна их различить, какие бы точные и чувствительные методы она не использовала. Нами разработан метод статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ), позволяющий оценивать концентрации различных составляющих примеси золота в минералах. Анализируются отдельные кристаллы из разных размерных фракций одной и той же пробы. При обработке результатов на первом этапе



Равномерно распределенная концентрация Au как функция средней удельной поверхности кристалла. Пирит. Месторождение Покровское (Дальний Восток). Показана оценка структурной примеси Au

выделяется равномерно распределенная составляющая примеси золота, которая в случае пирита чаще всего представлена поверхностной и структурной формой, при количественном преобладании первой. Для выделения важной для генетических построений структурной формы выполняется экстраполяция концентрации равномерно распределенного Au к установленному экспериментально оптимальному значению удельной поверхности среднего по выборке кристалла ($7 \text{ см}^2/\text{г}$), как показано на рисунке. Золото определяется методом ААС с электротермической атомизацией.

Работа поддерживается грантами РФФИ (№02-05-64297) и СО РАН (№6.4.1 и №71).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В
ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ *IN SITU***

О.С. Кошечева, О.В. Шуваева

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

630090, Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3

e-mail: koshchee@che.nsk.su

В мониторинге окружающей среды вещественный анализ является серьезной экологической задачей, т.к. от химической формы элемента зависят его токсичность, пути и скорость миграции в природе. В данной работе впервые предложена простая в применении методика определения арсенат-, арсенит-, монометиларсенат- и диметиларсенит-ионов в природных водах методом капиллярного электрофореза с дериватизацией *in situ* со спектрофотометрическим детектированием. Нами было показано, что все вышеперечисленные формы мышьяка образуют молибдомышьяковые гетерополикомплексы в разбавленных растворах. В качестве буфера и реагента для дериватизации нами использовался раствор молибдата натрия с добавкой перхлората, маскирующего силикат-ион. К сожалению, на электрофореграммах не удалось зарегистрировать сигнал от гетерополикомплекса арсенит-иона, вероятнее всего из-за его неустойчивости в электрическом поле. Содержание арсенит-иона определялось после его перевода в арсенат по разнице аналитических сигналов до и после окисления бромной водой. С целью оптимизации эффективности разделения и чувствительности анализа нами варьировались рН электролита, его ионная сила и концентрация молибдата, а также изучались различные способы стекинга пробы. Разработанная методика позволила достичь пределов обнаружения на уровне 0,05 мг/л для всех форм для проб со сложной матрицей и была применена к изучению трансформации мышьяка в системе техногенного озера Комсомольского горно-обогатительного комбината в Кемеровской области.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ И КОМПЛЕКСИТОВ

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

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, e-mail: panezhdal@list.ru
**Иркутский государственный университет*
664003 г. Иркутск, ул. К.Маркса, 1

В рамках разработанного нами нового направления в химии органических производных кремния – кремнийорганические полимеры с ионообменными и комплексообразующими свойствами, создана широкая серия высокоэффективных, чувствительных и селективных сорбентов благородных, редких и токсичных элементов. На основе этих кремнийорганических ионитов и комплекситов разработаны:

а) метод сорбционно-атомно-эмиссионного определения благородных металлов (10^{-6} – 10^{-8} % Au, Pt, Pd) при геохимическом исследовании природных объектов (руды, минералы, золотоносные пески);

б) новый подход к гидрохимическому мониторингу слабоминерализованных (пресных) водоемов, в том числе озеро Байкал, при атомно-спектральном определении в них содержания высокотоксичных (Hg, Cd, Pb, Bi, Cr, Mn) и благородных (Ag, Au, Pt, Pd, Rh) металлов (последние в воде Байкала до сих пор не определялись);

в) методы определения суммы и индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ), возможность изучения ярко проявляющегося при сорбции РЗЭ кремнийорганическими сорбентами тетрадного эффекта и потетрадного определения таких элементов;

г) метод сорбционного обезвреживания и контроля за содержанием в сточных водах химических и химико-металлургических производств токсичных (Hg, Cd, As, Te, F, Br) элементов;

д) метод сорбционно-химической утилизации и контроля за содержанием серебра в отработанных растворах кинофотоиндустрии.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ

А.А. Колотвиц, А.Л. Лобачев

*Самарский государственный университет,
443011, г. Самара, ул. акад. Павлова, 1, e-mail: chrom.lab@vesna.ru*

Идентификация смесей веществ как объекта анализа является весьма сложной задачей, в особенности в тех случаях, когда невозможно использовать чистые вещества – стандарты ввиду их отсутствия. К таким задачам можно отнести идентификацию композиций природных и синтетических неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в моющих средствах. Для решения этой задачи нами предложено использовать совокупность интегральных аналитических сигналов, полученных при использовании метода ВЭЖХ (с последовательным фотометрическим (λ : 190 и 225 нм.) – DAD и рефрактометрическим детектированием – RI), ТСХ и УФ-спектроскопии. Были выбраны следующие совокупности аналитических сигналов:

1. При использовании метода ВЭЖХ (DAD – RI): отношения площадей хроматографических пиков: $S_{RI}/S_{DAD\ 190\ нм}$; $S_{RI}/S_{DAD\ 225\ нм}$; $S_{DAD\ 225\ нм}/S_{DAD\ 190\ нм}$. Элюирование проводили в режиме обращенно-фазовой хроматографии на колонке с C8, используя в качестве подвижной фазы смесь воды и ацетонитрила, температура колонки 40 °С.
2. При использовании ТСХ: величины хроматографической подвижности (Rf). Использовали ТСХ пластинки «Сорбфил», детектирование хроматографических зон осуществляли опрыскиванием пластин серной кислотой с последующим нагреванием.
3. При использовании УФ-спектроскопии: отношение оптических плотностей при $\lambda=195$ и 225 нм.

По данной схеме исследовали образцы композиций, наиболее используемых в производстве косметики НПАВ: диэтаноламидов кокосового масла, лаурилполиглицозидов жирных спиртов, оксиэтилированных жирных спиртов и оксиэтилированных алкилфенолов.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы: сочетание методов ТСХ и УФ-спектроскопии позволяет провести однозначную идентификацию собственно композиций НПАВ; идентификация композиций НПАВ в моющих средствах (которые обычно содержат несколько классов ПАВ) однозначно можно провести, применяя сочетание методов ТСХ и ВЭЖХ.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

В.Ф. Травкин, Ю.М. Глубоков, Е.В. Миронова

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского 86, E-mail: makot@mitht.ru*

Мышьяк, встречающийся в природных и технологических водных растворах, является одной из наиболее вредных примесей. Весьма важной задачей является определение как общего его содержания, так и форм существования в подобных объектах. В данной работе рассмотрена возможность использования экстракционного процесса для селективного извлечения и концентрирования As(V) и As(III) из водных сульфатных растворов.

В качестве экстрагентов As(III) использовали фосфорорганические кислоты – ди-2этилгексилфосфорную (Д2ЭГФК), изододecilфосфетановую (ИДДФК) и диоктилфенилфосфорную (ДОФФК). Для экстракции As(V) применяли нейтральные фосфорорганические эфиры (НФОЭ) ряда: фосфат (ТБФ) – фосфонат (Д2ЭГМФ) – фосфиноксид (ТАФО), а также триизооктиламин (ТиОА).

Рассмотрено влияние на экстракцию и реэкстракцию мышьяка состава водной (кислотности, солевого фона) и органической (природы и концентрации экстрагента) фаз, соотношения их объемов и времени контакта, а также температуры. Извлечение As(III) из слабокислых растворов возрастает в соответствии с ростом силы применяемой в качестве экстрагента кислоты, т.е. в ряду ИДДФК < Д2ЭГМФ < ДОФФК. Из слабокислых растворов As(V) количественно извлекается аминами, а из растворов с высоким содержанием кислоты – НФОЭ. При этом возрастание извлечения As(V) в органическую фазу коррелирует с ростом основности экстрагента при переходе от ТБФ к Д2ЭГМФ и далее ТАФО. На основании проведенных исследований проведен выбор экстрагента и условий экстракции, позволяющие осуществлять гарантированное селективное извлечение как всех, так и отдельных форм мышьяка. Совместно с мышьяком в органическую фазу переходит практически только серная кислота. Изучен процесс реэкстракции мышьяка из органических растворов. Разработанный процесс извлечения и концентрирования мышьяка с целью его определения является качественной моделью для технологического его применения.

Секция 2.
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Г.Л. Бухбиндер

*Красноярское представительство INTERTECH Corporation,
офис 454, 4-этаж, ул. Гладкова, 8, Красноярск, 660012,
тел. (3912) 66 6786, 36 1490, (3832) 30 4607, 31 2605, e-mail: intertech@online.nsk.su*

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) был использован для анализа различных материалов высокой и особой чистоты с несложными спектрами: золота, алюминия и диоксида теллура.

Исследования по разработке методик и анализы выполняли на спектрометрах серий IRIS Advantage и IRIS Intrepid производства Thermo Electron (США). Эти спектрометры снабжены полупроводниковым CID детектором, который обеспечивает одновременное измерение всех аналитических линий, включенных в метод, и одновременный учет фона рядом с линиями. В сочетании с применением внутреннего стандарта это позволяет готовить образцы сравнения без введения в них матричных элементов. В качестве внутреннего стандарта был выбран скандий.

Разработанные методы анализа позволяют определять в золоте 28 примесей с пределами обнаружения $10^{-6} - 10^{-4} \%$, в оксиде теллура 36 примесей с пределами обнаружения $10^{-8} - 10^{-5} \%$.

Метод АЭС-ИСП для анализа чистых металлов может быть использован также в варианте без растворения – с применением приставки искрового пробоотбора. В качестве исследуемого материала был выбран алюминий.

С использованием образцов алюминия особой и технической чистоты были построены градуировочные графики для определяемых элементов. На основании полученных линейных графиков можно сделать следующие важные выводы: метод АЭС-ИСП при введении в плазму аэрозоля алюминия сохраняет свои главные достоинства: высокую чувствительность, линейность градуировочных графиков и независимость от матричных влияний; при искровом пробоотборе алюминия нет селективного испарения примесей.

Результаты анализа образцов алюминия особой чистоты показывают высокую чувствительность метода, пределы обнаружения элементов находятся на уровне $10^{-7} - 10^{-5} \%$.

ПРЯМОЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ИСП И ИСКРОВОЙ АБЛЯЦИЕЙ ПО ГРАФИКАМ, ПОСТРОЕННЫМ ПО РАСТВОРАМ

Н.Н. Гаврилюков, В.Н. Самопляс, В.В. Мандрыгин

*ОАО Западно-Сибирский металлургический комбинат, Новокузнецк,
шоссе Космическое, 16, e-mail: rslczl@zsmk.ru*

Прямой анализ металлических образцов на спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП) с искровой абляцией устраняет ряд недостатков, связанных с этапом растворения, не ухудшая метрологических параметров. Однако он лишает аналитика той гибкости в работе, которая имеется при работе с растворами, делает необходимым наличие достаточного количества стандартных образцов (СО). Это делает весьма привлекательным исследование возможности совместного использования растворов и искровой абляции.

В ряде публикаций зарубежных исследователей говорится о возможности применения для этих целей так называемой «танDEM калибровки». Суть метода заключается в том, что вещества транспортируются по двум независимым каналам и смешиваются в жидком виде или в виде аэрозоля перед подачей их в плазму.

К недостаткам такого подхода можно отнести подачу «влажного» аэрозоля и необходимость выполнения вычислений с использованием дополнительных параметров: концентрация элемента основы в анализируемом образце, относительная транспортная эффективность каналов подачи стандартного раствора и анализируемого образца.

В настоящей работе экспериментально исследована зависимость относительных интенсивностей определяемых элементов от условий подачи по независимым каналам стандартных растворов и «сухого» аэрозоля металлических образцов, полученных искровой абляцией.

Полученные результаты показывают, что для выбранного режима искровой абляции можно подобрать соответствующую концентрацию стандартных растворов, обеспечивающую равенство относительных интенсивностей спектральных линий определяемых элементов в растворе и «сухом» аэрозоле.

По градуировочным графикам, построенным по растворам СО стали, были проанализированы монолитные СО и рабочие пробы. Расхождение между полученными значениями, аттестованными и полученными на других эмиссионных квантометрах, не превышает нормированных ГОСТ на спектральный фотоэлектрический метод.

ДВУХСТРУЙНЫЙ ПЛАЗМОТРОН В СОЧЕТАНИИ С КОМПЬЮТЕРИЗОВАННОЙ СИСТЕМОЙ РЕГИСТРАЦИИ – МОЩНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ

С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин*, А.Н. Путьмаков**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, sbz@che.nsk.su

**Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. ак. Трофимука*

СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Коптюга 3, zayak@uiggm.nsc.ru

***ООО «ВМК – Оптоэлектроника», 630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 3*

Как показывает практика геохимии, подвергающийся исследованию материал отличается большим разнообразием и о составе анализируемых проб часто не имеется никаких предварительных данных. В этом случае особенно эффективно применение атомно-эмиссионного спектрального метода, который по богатству и надежности одновременно получаемой информации не имеет себе равных. Применение компьютеризированной системы для регистрации спектров и обработки спектральной информации переводит старый, известный всем метод на новый современный уровень.

В настоящей работе применяется оригинальная автоматизированная установка, которая состоит из двухструйного плазмотрона, факел которого расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 ($\Delta\lambda = 0.2$ нм) и ДФС – 458 ($\Delta\lambda = 0.48$ нм). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются Многоканальные Анализаторы Эмиссионных Спектров типа МАЭС-10, выпускаемые ООО «ВМК – Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Прибор зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01 (сертификат RU.C.27.003A.N 9760). Программный пакет «Атом» обеспечивает проведение атомно-эмиссионного анализа, выполняет обработку спектров, расчет градуировочных графиков в любых координатах, всестороннюю статистическую обработку градуировочных графиков, результатов анализа и промежуточных экспериментальных данных. Программное обеспечение метода разработано ВМК «Оптоэлектроника» совместно с ИНХ и ОИГГМ. Аналитик имеет возможность одновременно получать информацию как о макрокомпонентах основы, так и о содержании элементов на кларковом уровне, также имеется возможность проводить сцинтилляционный анализ, позволяющий судить о форме нахождения элемента в пробе.

ЭКСТРАКЦИОННО-РЕЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ (ААС-ЭТА, ИСП-АЭС) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА

В.Г. Торгов, Т.М. Корда, Г.Л. Бухбиндер, М.Г. Демидова, Е.А. Косинова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 3, e-mail: korda@che.nsk.su

Экспериментально обоснован подход к разработке унифицированных комбинированных методов определения низких содержаний всех платиновых металлов (ПМ) и золота (10^{-7} – 10^{-5} %) из одной навески на основе оптимального сочетания основных составляющих процедуры анализа. Подход включает автоклавное вскрытие представительных (5–10 г) навесок с переводением ПМ и золота в солянокислую среду, их коллективное 5–10 кратное экстракционное концентрирование с отделением от мешающих компонентов пробы и инструментальный анализ экстрактов или реэкстрактов (ААС-ЭТА, ИСП-АЭС).

Экстракционная система (смесь п-алкиланилина и сульфидов нефти в ксилоле) обеспечивает 10-кратное концентрирование ПМ из растворов вскрытия в диапазоне концентраций 0,01–10 мкг/мл при их извлечении на 96–99% и отделение от элементов макроосновы с фактором очистки 10^4 – 10^5 . Вследствие необратимости экстракции ПМ фактор очистки возрастает до 10^6 – 10^7 при промывке экстракта (потери благородных металлов ниже 1 – 2%).

Показана возможность определения всех ПМ и золота в ксилольных экстрактах, пригодных для прямого введения в ИСП. Для определения благородных металлов в водных растворах предложены способы коллективной реэкстракции всех ПМ и золота на 98–99%, либо раздельное выделение группы Au, Pd, Pt и группы редких платиновых металлов Rh, Ru, Ir, Os. Правильность способов проверена на экстрактах индивидуальных комплексных форм ПМ, их смесей и экстрактах, полученных из растворов вскрытия ряда ГСО. Оптимизированы условия анализа реэкстрактов и ксилольных экстрактов методами ИСП-АЭС и ААС-ЭТА. Пределы обнаружения металлов в экстрактах и реэкстрактах обоими методами сопоставимы. Достоверность предложенного подхода подтверждена результатами анализа стандартных образцов полиметаллических руд. Методы использованы для анализа медно-никелевого сырья и продуктов его переработки.

ОПТИМИЗАЦИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВ ФЕРРОСПЛАВОВ СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

А.Г. Змитревич, А.А. Пупышев*

ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат»

454081, г. Челябинск, ОАО ЧЭМК

**Уральский государственный технический университет,*

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: zmitrevitch@chemk.ru

Анализ химического состава ферросплавов весьма сложен из-за высокой неоднородности материала и требований экспрессного и высокоточного установления содержания основных компонентов в нем. Для определения основных компонентов ферросплавов нашел применение метод атомно-эмиссионной спектроскопии в варианте введения порошковых проб воздушной струей в дугу переменного тока. Однако метрологические показатели этого способа анализа нуждались в существенном улучшении путем совершенствования как аппаратуры введения порошков в разряд и возбуждения спектров, так и методических условий возбуждения и регистрации спектров.

Для решения этих задач была разработана аппаратура, обеспечивающая равномерное поступление порошка в источник возбуждения спектров и оптимальный способ регистрации излучения. Изучено влияние скорости введения порошков в разряд, силы тока дуги, матричного состава проб и крупности порошка на метрологические характеристики анализа.

Установлено, что минимизация случайной погрешности анализа ферросплавов достигается при использовании разработанной аппаратуры введения порошков, фиксации условий протекания каждого единичного импульса дугового разряда и выбора оптимальной скорости подачи порошка в разряд. Для уменьшения систематической погрешности анализа, обусловленной вариацией содержания матричных компонентов сплавов, использован прием улучшения градуировочных зависимостей путем использования в качестве сигнала сравнения комбинации интенсивностей спектральных линий основных элементов, входящих в состав ферросплавов, с оптимизированными весовыми коэффициентами.

Рассмотрены перспективы развития данного способа анализа.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА

Н.П. Заксас, Т.Т. Султангазиева, А.М. Гончар, И.Р. Шелпакова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, проспект Лаврентьева, 3, zak@che.nsk.su*

Традиционные источники возбуждения спектров в АЭС анализе - дуга постоянного тока с графитовыми электродами и индуктивно-связанная плазма - требуют минерализации биологических проб, мокрого или сухого озоления, что увеличивает время анализа и нередко приводит к потере аналитов. Необходимость минерализации обусловлена сильным влиянием органической матрицы на величину аналитического сигнала элементов. Исследования с использованием двухструйного дугового плазмотрона (ДДП) показали, что влияние органической матрицы в этом источнике возбуждения значительно меньше. Так, добавка 10%, а для ряда элементов и 20% крахмала в графитовый порошок с введенными примесями не меняет интенсивности линий аналитов. На примере органических соединений меди показана слабая зависимость величины аналитического сигнала от длины цепи органического заместителя. Эти исследования легли в основу метода прямого (без предварительного озоления) анализа высушенных и растертых в порошок биологических образцов. Метод предусматривает разбавление проб спектроскопическим буфером (графитовый порошок + NaCl), использование образцов сравнения на основе графитового порошка и возбуждение спектров в следующих условиях: зона регистрации 4-5 мм ниже места слияния струй ДДП, расход плазмообразующего газа – 4 л/мин, транспортирующего – 0,75 л/мин, сила тока – 85 А. Ранее нами были показаны возможности метода при прямом анализе злаков, злаковой травосмеси, фрагментов топинамбура, овощных культур. В настоящей работе метод применен для определения токсичных металлов в фитопланктоне, микроэлементного состава сине-зеленых водорослей и тканей животных. Степень разбавления пробы буфером зависит от матрицы, аналита и его содержания в пробе. При анализе печени крыс для одновременного определения Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, Zn пробы разбавляли буфером в 10 и более раз, хотя для многих элементов влияние органической основы печени не обнаруживается уже при 4-кратном разбавлении. Проверку правильности прямого анализа проводили сопоставлением с результатами, полученными после минерализации проб, и другими независимыми методами.

НОВЫЙ МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АЭС АНАЛИЗА

В.А. Лабусов, А.В. Михайлов, А.Н. Путьмаков, А.В. Бехтерев

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Новосибирск, а/я 376, e-mail: info@vmtk.ru

Наиболее распространенными многоканальными спектрометрами для АЭС анализа с многоэлементными твердотельными полупроводниковыми детекторами излучения являются в настоящее время эшелле-спектрометры. Оптическая схема этих спектрометров рассчитана на матричные детекторы. К недостаткам схемы относятся необходимость уменьшения спектра до размеров детектора, приводящая к ухудшению качества спектральных линий и снижающая чувствительность спектрометра, а также неэффективность использования детектора из-за нелинейности дисперсии призмы.

В настоящее время более перспективно использование линейных многоэлементных полупроводниковых детекторов. На их основе «ВМК-Оптоэлектроника» создан анализатор МАЭС (зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01), который в течение десяти лет успешно заменяет ФЭУ и фотопластинки в отечественных и зарубежных спектрометрах. Однако в ряде случаев оптическая схема и конструкция этих спектрометров ограничивают возможности аналитического комплекса. Анализ оптических схем свидетельствует о том, что по совокупности предъявляемых требований (спектральный диапазон, разрешающая способность, светосила) для создания многоканального спектрометра с анализатором МАЭС в наиболее полной мере удовлетворяет оптическая схема Пашена – Рунге с вогнутой дифракционной решеткой со скомпенсированным астигматизмом. По техническому заданию «ВМК-Оптоэлектроника» в ГОИ была изготовлена новая вогнутая дифракционная решетка со скомпенсированным астигматизмом со следующими параметрами: радиус кривизны – 1м, количество штрихов на мм – 2400, угол блеска – 220 нм, размер заштрихованной части 60·50 мм. На её основе по схеме Пашена – Рунге был создан спектрометр.

По сравнению с приборами, построенными по той же оптической схеме (МФС-8 производства ЛОМО, С-Петербург; ДФС-458 – КОМЗ, Казань; Cirus – фирмы Spectro), наш спектрометр имеет лучшую обратную линейную дисперсию – 4 Å/мм и светосилу. Малый температурный сдвиг спектральных линий – менее 2 мкм/°С и термостабилизация анализатора МАЭС обеспечивают стабильность параметров спектрометра. Широкий спектральный диапазон – 190-450 нм, регистрируемый 44000 фотодиодами при разрешающей способности 0,12 Å расширяет возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа, и совместно с программой АТОМ позволяет использовать его как для рутинного анализа материалов на производстве, так и для разработки аналитических методик.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ НА СРЕДНЕМ УРАЛЕ

В.Т. Суриков, В.Н. Музгин*

Институт химии твердого тела УрО РАН,

620219, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: surikov@ihim.uran.ru

**Уральский государственный технический университет-УПИ,*

620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: muzgin@dpt.ustu.ru

Методы анализа с использованием масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) нашли очень широкое применение в аналитических лабораториях всего мира. На Среднем Урале их начало связано с приобретением в 1993 г. первого спектрометра SOLA (Finnigan MAT), а в 1995 г. ELAN-5000 (Perkin-Elmer). Сегодня количество ИСП-МС спектрометров в важнейших промышленных, научных и образовательных центрах региона достигло 18 штук. Рассмотрены особенности применения ИСП-МС для анализа широкого круга объектов. Среди них урановые материалы, благородные металлы и сплавы, их стандартные образцы, различные металлы (Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Ga, Li, Sm, Tb, Tl, Ti, V, Zr и др.) и их соединения, контролируемые (или аттестуемые) на содержание примесей. Много внимания уделяется анализу объектов окружающей среды (вода, снег, воздух, почвы, растения), сырьевых источников и техногенных отходов, новых материалов, биологических образцов (кровь, моча, ткани внутренних органов, волосы), пищевых и кормовых продуктов, определению изотопного состава обычных или изотопно-обогащенных веществ. Большое развитие получило термодинамическое моделирование для изучения ионообразования в ИСП, позволившее уточнить степени ионизации 75 элементов при различных температурах, вычислить эффективность образования одно- и двухзарядных ионов элементов (в том числе отрицательных), установить зависимость чувствительности спектрометров к регистрируемым массам, предложить способы учета ионизационных влияний и дискриминации масс. Обобщена информация о спектральных помехах двухзарядных и полиатомных ионов, рассмотрены причины их возникновения и способы устранения. Метод обеспечил выполнение ряда экологических и научно-исследовательских программ, поддержанных МНТЦ и РФФИ, например, по реабилитации экосреды г. Карабаш, изучению сорбционной селективности новых наноразмерных сорбентов, влиянию изотопного состава литиевых носителей на ионный транспорт в твердых электролитах и др.

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ АНАЛИЗАТОРОВ ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.М. Немец, А.А. Петров, **В.Б. Смирнов**, **Б.В. Столяров***

*НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург*

**НИИ Химии Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1
E-mail: apver@paloma.spbu.ru*

Разработка и изготовление аналитических систем осуществляется в нескольких структурных подразделениях Санкт-Петербургского государственного университета. В частности, ниже перечисляются разработки сотрудников физического и химического учебно-научных центров, а также НИИ «Российский центр лазерной физики» СПбГУ.

1. Анализаторы твердых проб.

- 1.1. Сканирующий лазерно-абляционный анализатор твердых неметаллических проб с атомно-абсорбционным детектированием малых примесей металлов с пределами обнаружения, составляющими в зависимости от физико-химических свойств вещества пробы и определяемых компонентов диапазон от 10^{-5} до 10^{-3} масс. %.
- 1.2. Анализатор порошковых неметаллических проб с их электротермической атомизацией и атомно-абсорбционным детектированием примесей металлов с пределами обнаружения для разных металлов от 10^{-5} до 10^{-3} масс. %.

2. Анализаторы жидких проб.

- 2.1. Лазерно-флуоресцентный, световодный с погружным датчиком анализатор для определения суммарного содержания нефтепродуктов в техногенных и природных водах с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-5}$ масс. %.
- 2.2. Световодный, автоматический, погружного типа стационарный рефрактометр с дистанционно разделенными блоками датчика и индикации для контроля технологических процессов в пищевой, нефтеперерабатывающей и фармацевтической отраслях.

УД-2-9

- 2.3. Световодный, автоматический, погружного типа, переносный рефрактометр для контроля общего содержания ароматических соединений в бензинах и других продуктах нефтехимического производства в диапазоне от 0,5 до 70 масс.%.
- 2.4. Двухцветный, световодный, автоматический, погружного типа лабораторный рефрактометр для дисперсионметрического контроля состава нефтепродуктов. Возможна разработка и изготовление трехцветной модели.
- 2.5. Универсальный сканирующий спектрофотометр для автоматического контроля состава и идентификации жидких проб. В качестве аналитического сигнала могут быть использованы сигналы флуоресценции, светопоглощения и рефракции.
- 2.6. Автоматизированный с компьютерным управлением высокотемпературный газовый хроматограф для определения относительного содержания изо- и нормальных парафинов в сырье и продуктов нефтепереработки.

3. Анализаторы газообразных проб.

- 3.1. Автоматизированный, спектрально – абсорбционный анализатор потока азот-водородной смеси на содержание аммиака в диапазоне от 0,1 до 10 об.%.
- 3.2. Автоматический непрерывного действия газоразрядный эмиссионно-спектральный анализатор для контроля аргона высокой чистоты на содержание азота с пределом обнаружения 10^{-4} об.%. Газоанализатор может быть использован как для анализа баллонного аргона, так и для контроля аргона на технологической линии его очистки, разливки и применения.
- 3.3. Проточный, диффузионно-манометрический, автоматический, непрерывного действия анализатор смесей водорода (H_2) с углеводородами на содержание выдородода (H_2) в диапазоне от 50 до 100 об.%. Анализатор может быть использован как для анализа проб технологического газа, отобранных в баллоны, так и для непрерывного контроля газа на технологической линии.

Ряд из перечисленных разработок внедрен или в настоящее время внедряется. Внедрения осуществлены или осуществляются на предприятиях газоперерабатывающей, нефтеперерабатывающей и пищевой отраслях промышленности. По заявкам потребителей возможно изготовление анализаторов и разработка на их основе аналитических методик под конкретные задачи контроля технологических процессов, а также задачи геологического, природоохранного и экологического характера.

ОСОБЕННОСТИ МНОГОМЕРНОЙ КАЛИБРОВКИ МЕТОДИК ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА

И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова

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

В атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником возбуждения спектра отсутствуют теоретически обоснованные и хорошо согласующиеся с реальными данными вычислительные модели. Это обусловлено сложностью учета всех факторов, влияющих на интенсивность спектральных линий и, в конечном счете, на результат анализа. Поэтому оказывается перспективным исследование условий применимости многомерных регрессионных моделей, которые позволяют учесть прямые и косвенные связи между измеряемыми величинами (зависимые признаки) и содержаниями элементов в образце (независимые признаки).

Известно, что интенсивность спектральных линий аналитов зависит от их содержания в пробах, от общего химического (матричного) состава, содержаний мешающих (интерферирующих) элементов и присутствия молекулярных полос в спектре. Чтобы использовать многомерный анализ для учета возможных связей, таблица исходных данных должна включать информацию: (1) о содержаниях всех макро- и микроэлементов в образцах, используемых для калибровки; (2) об аналитических сигналах спектральных линий всех макро- и микроэлементов. Строки таблицы – это список градуировочных образцов, состав которого определяет изменения независимых признаков. Столбцы таблицы содержат вычисленные из спектральных данных аналитические параметры любых линий аналита, линий-аналогов интерферентов, макроэлементов, влияющих на параметры плазмы разряда. Количество зависимых признаков в таблице также зависит от диапазона изменений независимых признаков.

Структура исходных данных влияет на тип многомерной регрессионной зависимости (размерность и линейность) и оценку её параметров. Для оценивания качества предсказания n -мерной регрессии используются тестирующие выборки, включающие как использованные при калибровке, так и новые образцы. Таблица исходных данных тестирующей выборки имеет одинаковую организацию зависимых признаков с обучающей выборкой. Как критерий качества применяется размах относительной систематической погрешности на всем диапазоне содержаний аналитов в тестирующей выборке.

Влияние структуры данных исследовано на примерах методик дугового атомно-эмиссионного анализа с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС-10.

**ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АНАЛИЗЕ
ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ
ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

О.А. Козьменко, И.В. Николаева, С.В. Палесский, Г.Н. Аношин

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН
630090, Новосибирск, пр. акад. Коптюга, 3, e-mail: olg@uiggm.nsc.ru*

Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) для геохимического анализа дает возможность одновременного определения большого набора химических элементов с низкими пределами обнаружения из одной навески. В связи с требованием полного перевода в раствор анализируемых элементов, химическая пробоподготовка становится основной стадией, определяющей точность всего анализа в целом. Разработка унифицированной методики пробоподготовки различных пород для последующего многоэлементного ИСП-МС анализа показала, что для получения корректных аналитических данных необходимо учитывать состав образцов и требуемый набор анализируемых элементов.

В настоящей работе разработана комплексная методика ИСП-МС определения высокозарядных элементов – Zr, Nb, Hf, Ta, являющихся тонкими геохимическими индикаторами, что представляет собой трудную аналитическую задачу в связи с их низким содержанием, неравномерным распределением, сложностью вскрытия акцессорных минералов, где они в основном концентрируются, и с возможными потерями в результате гидролиза. Методика основана на разложении пробы сплавлением с метаборатом лития, обработке полученного раствора плавиковой кислотой для удаления избытка кремния и бора, повышении кислотности и введении перекиси водорода для поддержания высшей степени окисления определяемых элементов и подавления возможного гидролиза.

ИСП-МС анализ выполнен на масс-спектрометре ELEMENT (Finnigan Mat) с ультразвуковым распылителем U-5000AT⁺. Концентрации элементов определяли с использованием ¹¹⁵In в качестве внутреннего стандарта. Пределы обнаружения, оцененные с учетом контрольного опыта, составляют 0,001-0,05 нг/мл. Относительное стандартное отклонение определения концентраций не превышало 10-15 %. Правильность разработанной методики подтверждена анализом международных стандартных геологических образцов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВЫ НА ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ПРОДУКТАХ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Л.В. Комаренко, Д.М. Горбатенков, А.И. Сапрыкин*

ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

e-mail: saprykin@che.nsk.su

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) дает возможность прямого определения микропримесей в продуктах уранового производства. Для обеспечения достоверности результатов анализа необходимо изучение влияния урановой матрицы на аналитические сигналы аналитов.

Исследования проводили на квадрупольном ИСП-МС PQ ExCell (фирмы VG). Содержание урана в 1% растворах азотной кислоты варьировали от 0,1 до 10 мг/мл, содержание каждого из аналитов в анализируемых растворах меняли от 10 до 100 нг/мл. Выбор аналитов определялся требованиями регламента и охватывал диапазон массовых чисел от 7 (Li) до 209 (Bi). Исследуемые аналиты были условно разбиты на три группы с низкими (< 6 эВ): Cs, Li, Na, In; средними (6 - 9 эВ): Al, Ga, Cd, Rh, Mg, Pb, В, Sb, Bi; и высокими (> 9 эВ): As, Te, Gd, Hg значениями первого потенциала ионизации. При расчетах в качестве внутреннего стандарта использовали родий.

Экспериментально показано, что подавление аналитических сигналов (АС) под влиянием урана не зависит от массы и концентрации аналитов; для аналитов с низким потенциалом ионизации степень влияния урана существенно ниже, чем для аналитов со средним и высоким первым потенциалом ионизации, так, для Cs, Na, Li падение абсолютной величины АС составляло 40 – 70 раз, а для В, Sb, Bi, As, Te, Hg - 120 – 160 раз. Использование внутреннего стандарта является эффективным способом устранения матричного влияния, так при увеличении концентрации урана от 0,1 до 10 мг/мл изменение отношения AC_X/AC_{Rh} для аналитов (X) с первым потенциалом ионизации > 6 эВ составляет не более 1,2 раза и не выходит за пределы случайной погрешности, а для легко ионизируемых элементов это изменение достигает 3,5 раз.

Экспериментально установлено, что для определения микропримесей в урановых продуктах, оптимальными являются растворы содержащие ~ 1 мг/мл урана. При этом обеспечиваются требуемые пределы обнаружения большинства аналитов.

Отметим, что одним из основных параметров, влияющих на воспроизводимость и правильность результатов анализа является положение горелки относительно ионно-оптической оси прибора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА, УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В ВЫСОКОЧИСТОМ КРЕМНИИ НА ТАНДЕМНОМ ЛАЗЕРНОМ МАСС-РЕФЛЕКТРОНЕ

В.В. Безруков, М.А. Гурьянов, И.Д. Ковалев, Д.К. Овчинников

Институт химии высокочистых веществ РАН,

603950 Нижний Новгород, Тropicина, 49, e-mail: ovchinnikov@ihps.nnov.ru

Высокочистый полупроводниковый кремний, и кремний, используемый для реализации проекта «Авогадро», должен содержать газообразующие примеси (ГП) не выше 10^{-5} % масс.

Для кремния, как и для большинства высокочистых веществ, очистка от ГП и их определение, являются одной из основных проблем.

Предложенный способ определения ГП в высокочистых веществах [1] и реализованный на его основе тандемный лазерный масс-рефлектор (ТЛМР) [2] продемонстрировали возможности определения ГП на уровне активационных методов анализа [3].

Целью данной работы являлась разработка прямого масс-спектрометрического метода определения водорода, углерода и кислорода в кремнии с низкими пределами обнаружения на ТЛМР.

В данной работе предложена методика определения углерода, кислорода и водорода в высокочистом кремнии. Методика включает специальные методы как предварительной, так и в ходе анализа очистки поверхности пробы лазерным излучением с модулированной добротностью. Эффективность очистки поверхности исследовалась на специально подготовленных образцах кремния с нанесенными на их поверхностях слоями серебра и углерода, моделирующими поверхностные загрязнения. Эксперименты показали, что после лазерной очистки, в результате удаления порядка 20 поверхностных слоев (порядка 1 мкм) концентрации серебра (в образцах с нанесенным слоем серебра) снижаются до величины $<10^{-6}$ % масс, равной пределу обнаружения масс-спектрометра, концентрации углерода (в образцах с нанесенным слоем углерода) выходят на уровень объемного содержания. Аналитические характеристики предложенной методики исследованы на стандартных образцах высокочистого кремния серии CRM 369 и CRM 368, разработанных в IRMM (Институт стандартных образцов и измерений,

Бельгия) с известным содержанием кислорода; образцах кремния, выращенных в атмосфере с различным содержанием водорода и дейтерия, в IKZ (институт роста кристаллов, Германия). Проведены сопоставления с результатами ИК–спектроскопических измерений кислорода и углерода в высокочистом кремнии, выполненными в ИХВВ РАН. Получена линейная зависимость между концентрациями кислорода и углерода, определенными масс-спектрометрически и их паспортными значениями в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-3} % масс. Относительная случайная погрешность измерений не превышала 0.23. Предел обнаружения, оцененный из фона масс-спектрометра вблизи аналитических линий примесей, не превышал значения 7×10^{-7} % масс для С и О, что соответствует возможностям активационного анализа и приближается к теоретическим оценкам, сделанным в начале работы. Для водорода эта величина составила 5×10^{-7} % масс. Эти значения для масс-спектрометрических методов получены впервые в мировой аналитической практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ 4.2 и РФФИ Грант 03-03-32947.

1. И.Д. Ковалев, П.А. Шмонин. //Способ определения газообразующих примесей в высокочистых веществах. Патент РФ на изобретение № RU 2089884 С1 1997, 12 с.
2. И.Д. Ковалев, К.Н. Малышев, П.А. Шмонин. //ЖАХ, 1998, Т.53, №1, с.38.
3. В.В. Безруков, И.Д. Ковалев, К.Н. Малышев, Д.К. Овчинников // ЖАХ, 2002, Т.57, №4, с.378.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПОЛНЫМ ОТРАЖЕНИЕМ

А.Ю. Метелев, В.В. Иваненко, Н.В. Полякова

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, E-mail: metelev@ich.dvo.ru

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным отражением возбуждающего рентгеновского излучения активно используется как метод элементного микроанализа и анализа ультратонких поверхностных слоев твердых тел. В ИХ ДВО РАН начаты исследования основных аналитических характеристик анализатора этого типа – TXRF 8030С (Фирма «Atomika»-FEI, Германия).

Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения образцов использовались рентгеновские трубки с анодами из W/Mo (35%/65%) и Ag, работающие при максимальном напряжении 55 кВ и токе 50 мА. Измерение характеристического излучения выполнялось на полупроводниковом Si(Li) детекторе с площадью 80 мм², бериллиевым окном 12 мм и энергетическим разрешением до 140 эВ по линии 5.9 кэВ. Электронный тракт содержит 4096 каналов, режектор наложений и автоматический контроль мертвого времени. Образцы в виде высушенной капли раствора (≈ 10 мкл) измерялись в основном 1000 с. Для расчета содержаний использовался внутренний стандарт.

Согласно данным фирмы-изготовителя, пределы обнаружения элементов от Mg до Pb изменяются в диапазоне $k(10 \text{ нг} - 1 \text{ пг})$. Для образца высушенной капли раствора, содержащего 1 нг Ni, экспериментальный предел обнаружения (по критерию 3-х корней из фона) составил 4 пг.

Правильность методики оценивалась по результатам анализа семи стандартных образцов состава: магматических горных пород, морских донных осадков, тканей устрицы и мидии. Определялись до 25 элементов (Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb). Сходимость результатов с аттестованными значениями достаточно хорошая, хотя для некоторых элементов имеются расхождения, возможные причины которых изучаются. Определена воспроизводимость методики.

Анализатор следовых количеств вещества TXRF-8030С, первый в РФ и азиатском регионе, является эффективным инструментом интенсификации научных работ в области экологии, химии чистых веществ, в биологии и других актуальных направлениях исследований.

ПРОГРАММА ИДЕНТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА СПАРК-1-2М ИДЕНТ-W

Е.А. Воеводская, Р.И. Плотников, А.А. Речинский

НПП «Буревестник», Россия, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 68,

e-mail: bourestnik@bourestnik.spb.ru

Проблема идентификации материалов и оценка надежности такой идентификации достаточно широко распространена; она встречается, например, при входном контроле сплавов и других материалов, или в криминалистике, при выявлении подделок. Идентификация материалов возможна как по химическому составу, так и непосредственно по аналитическому сигналу, в частности, по результатам измерения интенсивностей линий их рентгеновских спектров.

Разработанная для новой модели – спектрометра СПАРК-1-2М программа ИДЕНТ-W позволяет провести измерения интенсивностей выбранных спектральных линий до 10 сравниваемых образцов с заданной кратностью или выполнить измерение участков непрерывного спектра в заданном интервале длин волн.

По результатам кратных измерений рассчитываются средние скорости счета и их погрешности в каждой измеренной точке. Данные могут быть нормированы на скорость счета при заданной длине волны (например, на скорость счета рассеянного излучения) или на сумму скоростей счета (в случае, например, исследования непрерывного спектра рассеянного излучения). Для дальнейшей обработки найденные абсолютные или относительные значения скоростей счета нормируются на собственные погрешности.

Идентификация объектов выполняется методом кластерного анализа, по разности многомерных векторов, нормированных на погрешности скоростей счета, характеризующих каждый из сравниваемых объектов. Оценка степени идентичности – вероятностей различия сравниваемых объектов – выполняется по t-критерию (отношению длины вектора разности к его погрешности) в виде матрицы вероятностей.

Разработанная процедура была опробована при идентификации некоторых монетных сплавов, пластмасс и распространенных в Санкт-Петербурге сортов чая.

Вычислительный блок программы может быть использован для идентификации объектов по результатам измерений физических параметров, полученных на любых приборах; исходная информация при этом может быть введена с клавиатуры или в виде текстового файла.

УЧЕТ ЭФФЕКТОВ МЕЖЭЛЕМЕНТНОГО ВЛИЯНИЯ В МЕТОДЕ TXRF

В.В. Иваненко, В.Н. Кустов

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, e-mail: ivanenko@ich.dvo.ru

Энергетическое разрешение Si(Li)-детекторов на уровне ≥ 150 эВ является причиной перекрытия аналитических линий в энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных методах анализа. Авторами в ряде работ (Иваненко В.В и др.- ЖАХ, 2002, 44, 170; X-Ray Spectrom. 2003, 32, 52 и др.) показана необходимость и возможность учета этого эффекта, что позволяет снизить пределы обнаружения элементов и повысить точность анализа.

Учет эффекта в анализаторе следовых количеств вещества TXRF-8030с, который функционирует в ИХ ДВО РАН, проводится по программе, разработанной в Оксфорде (Pr^{OKC}), алгоритм которой, к сожалению, отсутствует. Нами выполнено сравнение возможностей этой программы с разработанной в лаборатории программой «AZR», опубликованной в вышеуказанных изданиях и апробированной на анализаторах с радионуклидными источниками возбуждения (EDXRF).

Для сравнения программ были «выровнены» получаемые спектры. Это достигалось изменением качества подложки в TXRF для увеличения его фона рассеянного излучения до уровня, характерного для EDXRF. В этих, теперь уже почти идентичных спектрах достижимый предел обнаружения определяется только качеством программ обработки спектров. Применительно к моноизотопу Ni и триплету Mn-Fe-Co (объекты типа морских конкреций) методами математической статистики, в т.ч. корреляционного и регрессионного анализа, изучены основные метрологические параметры анализа.

Для моноизотопа Ni предел обнаружения составил ≤ 4 пг.; но для триплета коэффициент корреляции аттестованных и экспериментальных результатов ($C^{Co} \leq 0.1\%$) составляет для Pr^{OKC} $K=0.68$, что при 95-доверительной вероятности ($K_{min}=0.71$) не позволяет рассматривать их как достаточно корректные. Данные, полученные по «AZR», характеризуются значительно более высокой степенью коэффициента корреляции $K=0.97$, т.е. высокой сходимостью результатов. Проведенные исследования подтверждают, что в отсутствие межэлементного влияния анализатор TXRF-8030с в стандартном комплекте поставки обеспечивает пикограммовый уровень определений, но в сложных условиях перекрывающихся аналитических линий для снижения предела требуется использование специальных программных комплексов «AZR» или подобных им.

Авторы выражают благодарность Метелеву А.Ю., Поляковой Н.В. и Кубаховой Г.С. за помощь на различных этапах работы.

РЕГРЕССИОННЫЙ УЧЕТ ФОНОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СПОСОБА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ В РФА

Л.И. Владимирова, Г.В. Павлинский, А.Ю. Портной

Иркутский государственный университет, Иркутск, e-mail: vlad@chem.isu.ru

Способ фундаментальных параметров (СФП) в рентгенофлуоресцентном анализе является одним из наиболее совершенных и основан на использовании теоретических представлений о формировании интенсивности рентгеновского аналитического сигнала. Его применение наиболее эффективно при использовании многоканальной рентгеноспектральной аппаратуры. В такой аппаратуре аналитический сигнал измеряется вместе с фоновой его составляющей, в то время как СФП предполагает, что указанный сигнал очищен от фона.

Широко распространен вариант учета фона в СФП введением для каждого определяемого элемента поправок на его величину. Такой подход трудоемок, поскольку предполагает градуировку для всех элементов фоновой составляющей с помощью большого числа специальных фоновых образцов.

Предлагается вариант учета величины фона, основанный на сопоставлении рассчитанных теоретически и измеренных интенсивностей аналитических линий рентгеновской флуоресценции. Если расчет интенсивностей (выполненный в условных единицах) точен, то они должны отличаться от измеренных интенсивностей на некоторый постоянный коэффициент при условии, что в измеренных интенсивностях отсутствует фоновая составляющая. Поскольку это условие не выполняется, то измеренную интенсивность следует дополнить слагаемыми для учета величины фона и факторов, на нее влияющих. Простейшими факторами являются интенсивности линий элементов, формирующих анализируемую пробу. Значимость этих факторов определяется корреляционным методом, а величины коэффициентов – регрессионным путем.

Предложенный способ опробован на аппаратуре с волновой дисперсией при различных вариантах рентгенофлуоресцентного СФП, примененного к стандартным образцам горных пород и высоколегированных сталей. Объяснены причины наблюдаемых корреляционных зависимостей. Точность результатов СФП с использованием регрессии не уступает точности практикуемого в настоящее время варианта с предварительным построением фоновых зависимостей.

**ВЛИЯНИЕ M-, N- ФОТОЭЛЕКТРОНОВ И L-, M- ЭЛЕКТРОНОВ
ОЖЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ С МАЛЫМИ
АТОМНЫМИ НОМЕРАМИ**

Г.В. Павлинский, А.Ю. Духанин*, Е.О. Баранов, А.В. Кюн**

Иркутский государственный университет, Иркутск, e-mail: pavlinsky@chem.isu.ru

**Иркутский медицинский государственный университет, Иркутск*

***Шелеховский кремниевый завод, Иркутская обл., Шелехово*

Хорошо развитая теория фотоэлектрической возбуждения оказывается непригодной для объяснения рентгеновской флуоресценции элементов с малыми Z (Be, B, C, N, O, F) из-за ионизации их атомов фото- и Оже электронами. В настоящее время достаточно изучено ионизирующее действие только K-, L- фотоэлектронов и K электронов Оже.

Если матрица содержит большие концентрации элементов с высоким атомным номером, то K-, фото- и Оже электроны либо отсутствуют, либо их роль пренебрежимо мала. Но одновременно возникает поток M- и N- фотоэлектронов, а также L- и M- электронов Оже, энергия которых намного превышает энергию связи K- электронов в атомах рассматриваемых элементов. Роль потоков этих электронов в возбуждении атомов с малым атомным номером исследована в настоящей работе.

На примере интенсивности флуоресценции углерода показано, что для наполнителей с $Z < 30$ достаточен учет только K-, L- фотоэлектронов и K- электронов Оже. С дальнейшим ростом атомного номера Z роль электронов удаленных от ядра оболочек быстро растет и достигает 80–90% для элементов с $Z = 70-80$. Изучено влияние элементного состава матрицы и спектрального состава первичного излучения на соотношение вкладов различных процессов в формирование интенсивности излучения углерода.

Результаты расчетов подтверждены их хорошим согласием с интенсивностью углерода в различных его соединениях, измеренной на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-9800. Результаты расчетов оказываются совершенно неудовлетворительными, если влияние фото- и Оже электронов не учитывается.

Выполненные исследования создают основу для распространения современных способов рентгенофлуоресцентного анализа (фундаментальных параметров, фундаментальных коэффициентов, теоретических поправок и т.д.) на определение содержаний элементов с малыми Z в однородных матрицах.

ФОРМИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА И ФОНА В EDXRF ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАДИОИЗОТОПОВ ^{241}Am , ^{109}Cd и Si(Li) ДЕТЕКТОРА

А.Ю. Портной, Г.В. Павлинский, А.Ю. Духанин, П. Зузаан*, Б. Эрдемчимег*

*Институт прикладной физики Иркутского государственного университета, Иркутск,
e-mail: portnoy@isem.sei.irk.ru*

**Национальный университет Монголии*

Понимание роли процессов, приводящих к образованию аналитического сигнала и фона в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе, необходимо для выбора оптимальных режимов работы аппаратуры с целью обеспечения максимальной контрастности аналитического сигнала.

Возникновение фонового излучения в длинноволновой области рентгеновского спектра флуоресценции при ее возбуждении монохроматическим излучением радиоизотопных источников трудно объяснить без рассмотрения всех возможных взаимодействий этого излучения с анализируемым веществом и материалом детектора.

Предложенная модель включает в себя два этапа взаимодействия. На первом этапе рассматриваются все возможные результаты взаимодействия первичного излучения с анализируемым материалом: энергетический спектр флуоресценции, когерентно и не когерентно рассеянное первичное излучение, тормозное излучение фото- и Оже электронов, а также Комптоновских электронов.

На втором этапе рассматривается, как излучение образца, возникшее в результате перечисленных выше эффектов, взаимодействует с веществом детектора. Здесь также учитываются процессы фотопоглощения, возбуждения флуоресценции, когерентного и комптоновского рассеяния. Кроме того, учитывается возможность двукратных взаимодействий. При этом принимаются во внимание геометрия установки и ограниченные размеры детектора.

Только такое двухступенчатое рассмотрение процесса взаимодействия позволило получить удовлетворительное согласие результатов расчета интенсивностей аналитического сигнала и фона с экспериментальными данными.

Эксперимент выполнен на энергодисперсионной установке с полупроводниковым Si(Li) детектором Монгольского государственного университета. Источниками первичного излучения были радионуклиды ^{241}Am и ^{109}Cd .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОТКАНЯХ МЕТОДОМ РФА-СИ

В.А. Трунова¹, А.А. Вазина*, В.И. Федоров, Н.Б. Симонова*,
Н.В. Бреннер***, В.В. Зверева*****

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, e-mail: trunova@inp.nsk.su*

**Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
Московская обл., г. Пушино, e-mail: simonova@iteb.ru*

***Институт лазерной физики,
Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3, e-mail: fed@laser.nsc.ru*

****Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2, e-mail: trunova@che.nsk.su*

Поскольку баланс элементного гомеостаза всего организма обеспечивается механизмами диффузии, то элементный состав и соотношение химических элементов в разных органах и между ними может быть важной характеристикой этого состояния. Потребность в исследованиях микроэлементного минерального состава биотканей продиктована практическим отсутствием представлений о физиологической роли подавляющего большинства обнаруженных в организме химических элементов.

В данной работе мы уделяем особое значение не столько анализу каждого химического элемента в отдельности, сколько одновременному определению групп элементов и их отношений в разных органах и тканях.

Анализ биотканей проводили методом рентгеновской флуоресценции с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ), станция элементного анализа, Сибирский Центр СИ, ИЯФ СО РАН, Новосибирск. Представленные ниже химические элементы выбраны условиями данного эксперимента. Эти элементы находятся практически во всех видах живых организмов в количествах от 0.1 мг/кг и более: S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Y, Sr, Nb, Zr, Mo, Cs, Pb.

В результате работы подтверждена однотипность распределения химических элементов во всех эпителиальных тканях и их производных. Показаны элементы, которые дают устойчивые количественные значения, характерные для данного индивидуума и элементы, которые меняют свои количественные значения в одних и тех же тканях. Из этого следует, насколько неоднозначны данные анализа по таким элементам. Важным является определение нарушения отношений в группах химических элементов, например, (Cu, Zn), (Ca, Sr, Br), (Mn, Fe), (K, Rb, Cs). Данные изменения могут влиять на процессы метаболизма организма человека в целом.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (РФА СИ) В РЕШЕНИИ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ: ДОСТИЖЕНИЯ СИБИРСКИХ УЧЕНЫХ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

А.В. Дарьин, К.В. Золотарев*

Институт геологии ОИГГМ СО РАН,

630090, Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 3, e-mail: avd@uiggm.nsc.ru

**Институт ядерной физики СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 11, e-mail: Zolotarev@inp.nsk.su

Первые эксперименты по применению СИ для элементного анализа были проведены в ИЯФ СО АН в 1976 г. (оценены МДК солей Zn (~15 ppb) и Au (~70 ppb) в водных растворах). В период 1980-1985 гг. выполнено большое количество методических работ по РФА на пучках СИ из накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4. Оценены пределы обнаружения для образцов с силикатной матрицей: 30 – 50 ppb (Ru, Rh, Pd, Ag), 50 – 100 ppb (Rb, Sr, Y, Zr, Nb), 0.1 – 0.5 ppm (Ba, PЗЭ, Os, Ir, Pt – ВЭПП-4). С 1985 г. работы ведутся на ВЭПП-3, диапазон энергий 15-50 кэВ (см. табл.).

Вид работ	Аналит	Предел определения (ppm) (2Скритерий)	Воспроизводимость результатов%	Анализируемый материал
«Панорамный» (мульти-элементный) анализ – позволяет на 2-3х энергиях (15, 25, 45 кэВ) провести определение до 30-35 элементов в разных образцах в широком диапазоне содержания	K, Ca,	500	10-15	Стандартные образцы состава геологических пород и биологических объектов
	Ti, V, Cr,	100 - 150	10-15	
	Mn, Fe	30 - 50	7-10	
	Co, Ni, Cu, Zn	2 - 5	5-10	
	As, Se, Br	0.3-1	3-5	
	Rb, Sr, Y, Zr	0.1-0.5	3-5	
	Cd, In, Sn, Sb, I	1 - 3	10-15	
	Ba, La, Ce,	3 - 5	5-10	
	Th, U	10 - 15	7-15	
	«Выборочный» анализ – позволяет определять 3-4 соседних элемента	Nb, Mo	0.7 – 1	
Ru, Rh, Pd, Ag		0.05 – 0.1	10 – 15	
Pb, Th, U		3 - 5	15 - 20	
«Сканирующий» анализ – исследование состава поверхности с разрешением 50 мкм	Элементы от К до U	3 - 10	10 - 15	Керны донных осадков, ЖМК, фосфориты, био-объекты

За прошедшие годы исследователями были по достоинству оценены уникальные возможности РФА СИ: панорамность, низкие пределы обнаружения, неразрушающая процедура измерения, использование микроколичеств вещества (1-10 мг), возможность измерения поверхностного (в ряде случаев – объемного) распределения элементов, автоматизация и высокая производительность процесса (350-400 элементопределений/час). Метрологические характеристики используемых методик соответствуют требованиям большинства, не только стандартных, но и специальных геолого-геохимических, технологических и экологических задач.

Поддержка грантов РФФИ №03-05-64949, 04-05-96071-p2004урал_a.

СОПОСТАВЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА ЭДПРС И ДРУГИХ ВАРИАНТОВ РФА

Б.Ж. Жалсараев, З.В. Бальжинимаев

Геологический институт СО РАН

Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а, E-mail: bato@geo.buryatia.ru

Общепризнанное преимущество рентгенофлуоресцентного анализа – возможность достаточно быстрого анализа с простой пробоподготовкой. Для одновременного анализа широкого круга элементов наиболее подходит разработанный в ГИН СО РАН энергодисперсионный поляризационный рентгеновский спектрометр (ЭДПРС).

Мы провели эксперименты с четырьмя вариантами спектрометров:

1. с волновой дисперсией VRA-30;
2. энергодисперсионный с прямым возбуждением;
3. ЭДПРС с поляризатором Баркла из графита, Al_2O_3 , алюминия;
4. ЭДПРС с вторичными мишенями из Mo, Cd, Te и Ba вместо поляризатора.

Использовали Si(Li)-детектор толщиной 5 мм для эффективной регистрации излучения K-серии элементов со средними атомными номерами вплоть до легких РЗЭ.

Эксперименты подтвердили преимущество ЭДПРС перед рассмотренными вариантами. Повышенная светосила позволяет использовать наряду с поляризацией и жесткую фильтрацию излучения. Контрастность пиков с энергией 20-40 кэВ повышается в 30-50 раз по сравнению с VRA-30 и в 7 раз по сравнению с прямым возбуждением. Это означает, что свертка поляризующей P_1 и анализирующей P_2 способностей равна 0.85, а сами величины P_1 и P_2 достигают 0.92.

ЭДПРС удобен для обзорного анализа проб неизвестного состава и используется для анализа геологических и экологических проб в течение ряда лет. На ЭДПРС можно анализировать за 1-2 приема с разными поляризаторами широкий круг элементов.

Пороги обнаружения составляют в районе Pd-Cd 0.5 ppm и в районе Ba-Ce 5 ppm за 10-15 минут. В опытах с пробой, сорбированной на модифицированный SiO_2 Лосевым В.Н., предел обнаружения составил для Pd 0.1 ppm и для Au 0.017 ppm. С применением современного детектора пороги могут быть уменьшены.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА В РЕЖИМЕ ДВОЙНОГО ИСПАРЕНИЯ

И.Л. Гринштейн, Ю.А. Вильпан, А.А. Акатов

*ФГУП Российский Научный Центр «Прикладная Химия»,
197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14. E-mail: grin@IG5263.spb.edu*

Для определения ртути наиболее часто используется один из вариантов атомно-абсорбционного анализа – метод холодного пара, отличающийся высокой чувствительностью и селективностью. Однако этот метод требует использования дополнительного оборудования: ртутной приставки к атомно-абсорбционному спектрометру или анализатора ртути. Кроме того, в большинстве случаев требуется предварительная пробоподготовка, иногда достаточно сложная. Все это увеличивает стоимость и продолжительность анализа, снижает надежность получаемых результатов.

Преимуществами электротермического атомно-абсорбционного анализа являются простота и экспрессность, а также отсутствие пробоподготовки, либо возможность ее проведения непосредственно внутри аналитической ячейки. Основным ограничением этого метода при использовании стандартных одноступенчатых атомизаторов для определения ртути является недостаточная чувствительность.

В настоящей работе предложен новый метод прямого электротермического атомно-абсорбционного определения ртути с использованием двойного испарения пробы в двухступенчатом атомизаторе. Пробу дозируют в испаритель, высушивают и испаряют. Пары пробы потоком аргона переносятся из испарителя в ненагретую кювету-атомизатор, где улавливаются стенками кюветы. Процедуру переноса можно повторять многократно, обеспечивая концентрирование ртути. Затем, нагревая кювету-атомизатор, пробу атомизируют и регистрируют величину атомного поглощения ртути.

Экспериментально исследована зависимость степени переноса и улавливания ртути внутренней поверхностью кюветы-атомизатора от температуры испарения, скорости потока аргона и химической природы поверхности осаждения. Показано, что, независимо от материала внутренней поверхности кюветы-атомизатора, степень переноса и улавливания ртути при оптимальных условиях достигает 100 %.

Предел обнаружения ртути для водных образцов при объеме дозирования 100 мкл и десятикратном переносе пробы составил 0.024 мкг/л. Правильность результатов подтверждена с помощью анализа образцов с сертифицированным содержанием ртути и образцов с известными добавками.

АНАЛИЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРИДНО-АТОМНО- АБСОРБЦИОННОГО СПОСОБА

Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапташ

Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр-т Столетия, 159

E-mail: kurilenko@ich.dvo.ru

В настоящее время в анализе кремнийсодержащих материалов довольно широко используется комбинация современных инструментальных методов (плазменно-люминесцентного, индуктивно связанной плазмы (ICP), плазмы в сочетании с атомной эмиссией (ICP-AES), атомной абсорбции) и фторидного разложения исходного образца. Из фторидных реагентов чаще всего используют HF (в смеси с минеральными кислотами), применяют газообразные HF, XeF₂, OF₂, фториды галогенов для образования SiF₄, который непосредственно вводится в плазму или пропускается через поглощающую среду (раствор NaOH) с последующим определением. В предлагаемом нами способе в качестве фторирующего агента используется менее агрессивный гидродифторид аммония (NH₄HF₂). Его взаимодействие с природными кремнийсодержащими минералами различного состава и различных кристаллохимических групп сопровождается образованием двойной соли (NH₄)₂SiF₆·NH₄F. Термодинамическая оценка реакций взаимодействия минералов с NH₄HF₂ с учетом образования этого комплекса показала, что все реакции являются экзотермическими. Наиболее легко фторируются слоистые минералы, кинетические затруднения при фторировании островных минералов преодолеваются в результате использования повышенных давлений. В результате водного выщелачивания спека исходных компонентов образуется (NH₄)₂SiF₆, являющийся новой аналитической формой и стандартом при определении кремния. Способ позволяет значительно сократить число операций при подготовке пробы и приготовлении эталонного раствора кремния, количественно определять кремний в любых природных образцах и соединениях в широком интервале концентраций кремния с относительной ошибкой определения ±1-3 % в зависимости от содержания диоксида кремния и приводит к значительному сокращению времени анализа (20-120 минут). Оценена возможность определения сопутствующих кремнию элементов – Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Mn, Zr, W и др.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ НЕФТИ

А.Г. Телин, В.Н. Гусаков*, Н.Г. Бормашова, Л.А. Нуртдинова, В.Н. Яковлев

Общество с ограниченной ответственностью «ЮганскНИПИнефть»

628300, Тюменская обл. ХМАО, г. Нефтеюганск, ул. Жилая, д. 10,

e-mail: NurtdinovaLA@nipi.yungjsc.com

**Институт биологии Уфимского научного центра РАН*

450054, г. Уфа, Проспект Октября, д. 69

Цель работы заключалась в разработке аналитического метода количественного анализа микроэлементов нефти с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии с прямой электротермической атомизацией (ААС ЭТА) органических экстрактов нефти. Для перевода нефти в растворенное состояние использована смесь хлороформа и тетрагидрофурана (ТГФ), позволяющая решить две проблемы. Во-первых, этот растворитель обеспечивает полное растворение всех компонентов нефти (асфальтенов, парафинов, металлоорганических комплексов) и удержание раствора в гомогенном состоянии длительное время. Во-вторых, смешиваемость ТГФ с водой и кислотами позволяет обеспечить приготовление градуировочных растворов исходя из доступных аттестованных государственных стандартных образцов (ГСО) на основе водных растворов кислот. На стадии озоления из пробы удаляются все легко- и труднолетучие мешающие компоненты, происходит термическая деструкция органических соединений и металлоорганических комплексов. В результате, на стадии озоления анализируемые металлы переводятся в оксидно-карбидную форму. Это позволяет перед стадией измерения аналитического сигнала получать аналит и для проб нефти, и для градуировочного раствора, приготовленного из обычного ГСО, в единой оксидно-карбидной форме.

В результате оптимизации температурно-временной программы (ТВП) установлено, что стадию озоления целесообразно проводить при 800°C. Эта температура обеспечивает, с одной стороны, максимальное снижение неселективного поглощения на стадии атомизации и, с другой стороны, – предотвращает улетучивание аналита для большинства микроэлементов (ванадий, никель, хром, медь, марганец, молибден). При проведении анализа на содержание цинка и кадмия, испарение аналита начинается при температуре озоления 300°C. Поэтому для предотвращения испарения легколетучих компонентов на стадии озоления предлагается вводить в растворитель сероорганические комплексообразователи (диэтилдитиокарбамат натрия).

Таким образом, правильно подобранная ТВП дает возможность максимально реализовать все преимущества метода ААС с ЭТА и обеспечить измерения и разработанную методику аттестованными ГСО.

МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

А.А. Пупышев, С.А. Обогрелова

*ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru*

Проанализированы возможности, достоинства и недостатки ранее предложенных теорий действия химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии: катализ, адсорбция, окклюзия, создание активных мест, образование индивидуальных соединений или изоморфных твердых растворов. Отмечена невозможность получения с помощью этих теорий количественных результатов, сравнения эффективности действия модификаторов и выполнения прогнозных оценок для реальных проб.

Предложен механизм действия химических модификаторов на основе одновременного образования разбавленных конденсированных растворов и индивидуальных химических соединений на стадиях сушки, пиролиза и начальной фазе стадии испарения [1]. Выявление протекающих при этом основных термодинамических процессов возможно из анализа полного состава термодинамической системы в рассматриваемом температурном интервале. Определение этого состава проводится методом термодинамического моделирования с учетом исходного химического содержания элементов, составляющих систему (аналит, химический модификатор, матрица пробы и сопутствующие элементы, материал поверхности атомизатора, защитная или активная атмосфера) и двухзонной модели процессов в графитовой печи (контактирование и отсутствие контакта с материалом атомизатора).

Предложенный механизм и модель позволяют определять химическое состояние аналита, модификатора и матрицы пробы на любой стадии атомизации, рассчитывать ход кривых пиролиза и атомизации элементов, определять предельные температуры стадий, выявлять особенности действия модификаторов и проводить количественное сравнение их эффективности.

[1] Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 442 с.

Секция 3.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ПРЕДЕЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЛИНЕЙНОЙ ДИФФУЗИИ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

И.С. Антипенко, В.И. Косинцев, Б.Ф. Назаров

Томский политехнический университет, Химико-технологический факультет

634034, Томск, Ленина 43. E-mail: TPU@TPU.ru

Большинство работ в методе ИВ описывают зависимость ток – потенциал с помощью прямых методов через интегральные уравнения (Де Вриз), решение этих уравнений трудоёмко или является достаточно приближённым (Ройзенблат). Точный расчёт на широко используемых компьютерах занимает от 0,5 до 2 часов. Необходимо, что бы расчёт занимал 10% и менее от общего времени регистрации вольтамперограмм. Цель работы упростить методы расчетов до простых и точных алгоритмов.

Все уравнения для линейной диффузии тонкоплёночных систем и обратимых электродных процессов можно представить в следующем виде:

$$i(\sigma t, H) = A \int_0^{\sigma t} \frac{\partial C(\sigma \tau)}{\partial \tau} 2H^2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\mu_n^2 H^2 (t - \tau)] d\tau \quad (1)$$

Где: $\frac{\partial C(\sigma t)}{\partial t}$ – скорость изменения концентрации на поверхности электрода во времени, зависящая от характера диффузии, t – время, τ – вспомогательная переменная,

$A = zFS$, $H = \frac{\sqrt{D}}{l}$, $\sigma = \frac{zF}{RT} w$, w – скорость изменения потенциала. Исследования показали, что подынтегральная сумма является δ -образной последовательностью при $t \in (0, +\infty)$, а вычисление интеграла сведено к нахождению производной

$i(\sigma t) = A \frac{dC(\sigma t)}{dt}$. Полученное выражение решено для двух случаев. Для случая симметричной диффузии, решение сводится к простой обратно пропорциональной зависимости тока от гиперболического косинуса текущего потенциала. В случае несимметричной диффузии, решение сводится к простому дифференциальному уравнению без интегралов и сумм, которые заменяются выражениями для геометрических прогрессий.

Сравнение полученных выражений с классическими решениями в рабочей области параметра H показало, что ошибка составляет не более 5% и обусловлена в основном сдвигом вольтамперной кривой по оси потенциалов.

Сравнение полученных выражений с классическими решениями в рабочей области параметра H показало, что ошибка составляет не более 5% и обусловлена в основном сдвигом вольтамперной кривой по оси потенциалов.

АЛГОРИТМ АВТОМАТИЧЕСКОЙ РАЗМЕТКИ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ

С.В. Романенко, С.Л. Ларин

*Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: larin@anchem.chtd.tpu.ru*

При проведении анализа возможно внесение существенной систематической погрешности на этапе обработки и интерпретации аналитических сигналов. Особенно актуальна эта проблема в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ), в котором существенная систематическая погрешность может вноситься при анализе и интерпретации полученных вольтамперограмм (определение высоты пика, нахождение площади пика и др.).

Особенностью метода ИВ является отсутствие информации о форме остаточного тока под пиком. Поэтому основная погрешность при интерпретации вольтамперограмм вносится при учете базовой линии. Данная погрешность может носить как систематический, так и случайный характер, в зависимости от способа проведения базовой линии. В методе ИВ базовой линией является остаточный ток, воспроизводимость которого обычно низкая, поэтому правильность учета остаточного тока в вольтамперометрических методах является важной проблемой.

При использовании методов криволинейного учета базовой линии в некоторых случаях удастся существенно снизить значение систематической погрешности. Тем не менее, несмотря на исследования, проведенные ранее, учет остаточного тока в ИВ остается существенной проблемой, особенно, в нелинейных областях диапазона развертки вольтамперограммы.

Предложен алгоритм, позволяющий производить обработку вольтамперограмм без вмешательства оператора и без использования информации о местоположении пиков. Анализ вольтамперограммы проводится на основе информации, извлекаемой из производных вольтамперограммы первого–третьего порядков и диапазона возможного изменения полуширин пиков определяемых компонентов. Предложены критерии расстановки точек привязки базовой линии, позволяющие существенно снизить погрешность, вносимую при ее учете. Корректность методики проверена на экспериментальных вольтамперограммах определения цинка, кадмия, свинца и меди на ртутно-пленочном электроде.

**ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ
МОДЕЛИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ПРИ
ОПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

С.В. Романенко, Л.Н. Ларина, С.Л. Ларин

Томский политехнический университет, Томск. E-mail: svr@anchem.chtd.tpu.ru

Повышение точности анализа является одной из актуальных проблем аналитической химии. Определение ртути в объектах окружающей среды осложняется необходимостью определять ее низкие концентрации. Определение столь низких содержаний неизбежно приводит к низкой точности анализа в связи недостаточной выраженностью сигнала ртути на фоне остаточного тока. При определении ртути на золото-графитовом электроде методом инверсионной вольтамперометрии возможно внесение существенной систематической погрешности на этапе обработки и интерпретации аналитических сигналов ртути.

Корректная оценка систематической погрешности осложняется наличием случайной составляющей, которая обусловлена невозпроизводимостью некоторых экспериментальных факторов. В инверсионной вольтамперометрии существенная систематическая погрешность может вноситься при нелинейном учете остаточного тока.

Ранее (Романенко С. В., Ларин С. Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43, № 3. С. 110.) была предложена методика оценки систематической погрешности с помощью моделирования аналитической серии сигналов вольтамперных кривых эмпирическими функциями.

В настоящей работе получены зависимости систематической погрешности от относительной высоты сигнала ртути, позволяющие оценить среднее значение погрешности и ее доверительный интервал, а также произвести ее учет. Проверка эффективности методики осуществлялась методом «введено – найдено» на модельных растворах и на объектах окружающей среды, которыми служили пробы природных вод Томской области.

Показано, что после корректировки результата происходит не только существенное приближение результата к значению введенной концентрации, но и значительное сужение доверительного интервала (в среднем в 2–3 раза), что говорит о применимости предлагаемой методики при определении достаточно низких концентраций ионов ртути (II) методом ИВ в объектах окружающей среды.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ АМАЛЬГАМ С УЧЕТОМ СОПРОТИВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ И ЕЁ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

Г.Б. Слепченко, Б.А. Буркатовский, Е.Г. Черемпей, Г.В. Климачев

Томский политехнический университет, ХТФ, Томск, пр. Ленина, 30.

E-mail: microlab@tpu.ru

При электрорастворении металла из электрода в раствор регистрируется общий ток, равный сумме фарадеевского и емкостного токов. Для аналитического сигнала необходимо из общего тока выделить емкостную составляющую.

Для этого можно использовать значение емкостного тока при холостом ходе, т.е. измерить его величину при изменении внешнего потенциала по тому же закону, что и при электрорастворении металлов. Для более точного выделения емкостного тока необходимо изучение изменения его в присутствии фарадеевского тока. Ниже, на примере модели электрохимической ячейки, рассмотренной в [1], получены выражения, позволяющие решить эту задачу, и произведены численные расчеты для параметров электрохимической реакции и параметров электрохимической ячейки, используемых в практике инверсионной вольтамперометрии.

Разработана математическая модель электроокисления металла из амальгам с учетом сопротивления электрохимической ячейки и емкости двойного электрического слоя. В модели учитывались термодинамические и кинетические характеристики процесса, уравнения Кирхгофа, уравнения процессов диффузии, отражающих распределение окисленной формы в растворе и на границе с электродом. Получены зависимости фарадеевской и емкостной составляющей токов от емкости двойного электрического слоя и сопротивления ячейки.

По полученным уравнениям произведен расчет их взаимовлияния. Проведен численный расчет и экспериментальная проверка на примере цинка, кадмия, свинца и меди. Получены градуировочные зависимости при разных времени задержки и ширине ступени в ступенчатом режиме развертки, теоретические и экспериментальные вольтамперограммы металлов. Получена удовлетворительная сходимость.

Предложенный математический подход позволит произвести теоретическую оценку систематической погрешности определения данных металлов.

Литература:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш.шк. 1983. 159 с.

ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДА ИВА

Б.П. Шипунов, Н.Н. Ускова

Алтайский государственный университет, Барнаул. E-mail: spb@mc.dcn-asu.ru

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА), как метод качественного и количественного анализа, нашел широкое применение, поэтому увеличение чувствительности и достоверности метода представляет большой интерес. Целью данной работы являлось уменьшение вклада помехи (емкостного тока) в общий аналитический сигнал определяемых элементов, приводящее к увеличению чувствительности метода ИВА. Было изучено влияние природы и концентрации фонового электролита на величину емкостного тока. Изучены растворы LiCl, NaCl, KCl, KI, NaF, NaCl, NaI, KF, KBr, KClO₄, RbClO₄, Mg(ClO₄)₂ в диапазоне концентраций 0.1-0.0001 моль/л. Показано, что с уменьшением концентрации фонового электролита линейно уменьшается и величина емкостного тока. Влияние природы аниона сказывается в большей степени, чем природы катиона. А именно, емкостной ток изменяется в ряду: LiCl < NaCl < KCl; RbClO₄ < KClO₄ = Mg(ClO₄)₂ < KF < KCl < KBr < KI, что хорошо согласуется с существующими представлениями о структуре водных растворов электролитов. Так, коэффициенты активности воды в растворах электролитов с гидратирующимися катионами (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺) меньше, чем в случае ионов с отрицательной гидратацией (K⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻): Когда имеет место отрицательная гидратация, ближайшие к ионам молекулы воды раствора более подвижны, чем в чистой воде (1). При переходе от фторида к иодиду калия возрастает склонность аниона к специфической сорбции, что вызывает увеличение абсолютных значений емкостного тока. Исходя из изложенных данных, уменьшение концентрации фона должно приводить к увеличению чувствительности метода ИВА, что и было подтверждено изучением зависимости величины аналитического сигнала определяемого элемента (Pb, Cd, Zn) от концентрации раствора фонового электролита. Показано, что при уменьшении концентрации фонового раствора от 0.1 до 0.0001 моль/л величина аналитического сигнала возрастает в 4 и более раз. Дополнительно было изучено влияние температуры от 5 до 50 °С на емкостной ток. Показано, что при увеличении температуры до 25-27 °С емкостной ток уменьшается. Дальнейшее увеличение температуры не сказывается на его величине. Это, по нашему мнению, указывает на происходящие изменения структуры воды при изменении температуры. Ряд исследований последних лет находится в согласии с полученными нами результатами (2), что подтверждает актуальность проводимых работ.

Литература:

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Наука, 1957. 252 с.
2. Грибков А.А., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т.76. №12. С.2172.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ИВ-АНАЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.А. Акенеев, Г.Б. Слепченко

Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина 30. E-mail: microlab@tpu.ru

Ультразвук (УЗ) находит широкое применение в аналитической химии как средство интенсификации аналитических процессов. В органическом анализе УЗ используется в первую очередь для интенсификации массообменных процессов при пробоподготовке (экстракция, выщелачивание). В некоторых случаях он становится стандартным приемом, например, для коагуляции белков перед процедурой твердофазной экстракции в анализе проб цельной крови. Однако воздействие УЗ высокой мощности может привести к разрушению многих органических веществ (гуматы, белки).

В вольтамперометрии (ВА) УЗ применяется для интенсификации доставки вещества к поверхности электрода и ее очистки. Тем не менее, имеется сравнительно небольшое количество сообщений по применению УЗ в ВА и ИВ-анализе органических соединений. Так, при наложении УЗ изменяется скорость и пути протекания электроорганических реакций. Применение УЗ ускоряет процесс адсорбции рибофлавина при его ИВ-определении на стеклоуглеродном электроде.

В течение ряда лет в НИЛ 506 ТПУ проводятся исследования возможности применения УЗ в ранее разработанных и вновь разрабатываемых методиках ИВ-анализа органических веществ в объектах окружающей среды, био- и технологических объектах. Так, при прямом ИВ-определении фенола в природных и сточных водах предварительное УЗ-воздействие на анализируемые пробы позволило снизить мешающее влияние органической матрицы (гуминовые и фульвокислоты). В качестве источника УЗ использовалась стандартная УЗ-ванна типа УЗВ-1/100-ТН мощностью 100 Вт. При этом УЗ-воздействие до 10 мин не подавляет аналитический сигнал (АС) фенола и сохраняет линейность градуировочной характеристики в диапазоне концентраций 0.0005–0.01 мг/дм³.

При прямом ВА-определении тиомочевины в сложных электролитах рафинирования меди на графитовых электродах применение УЗ позволило стабилизировать АС тиомочевины в средах, содержащих пероксидные радикалы и снять мешающее влияние поверхностно-активных веществ (желатин, алкилсульфонаты). Таким образом, установлена возможность применения УЗ низкой мощности в ВА-анализе некоторых органических веществ как в стадии пробоподготовки, так и получения АС и очистке поверхности индикаторного электрода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина

Алтайский государственный университет, Барнаул, Ленина, 61.

E-mail: stas@chemwood.dcn-asu.ru

Присутствие в растворе поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) существенно изменяет величину аналитических сигналов определяемых элементов вследствие адсорбции на поверхности индикаторного электрода. Как правило, ток пика становится существенно меньшим и линейность градуировочных графиков нарушается. Это приводит к снижению чувствительности аналитического определения и сказывается на правильности получаемых результатов.

Как показали проведенные нами исследования, воздействие на систему электрод-электролит высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля позволяет устранить или существенно снизить влияние ПАОВ на величину сигнала в методе прямой и инверсионной вольтамперометрии. Исследования проведены на примере определения ионов тяжелых металлов в присутствии бутилового спирта и ионов тетрабутиламмония (ТБА). Наложение ВЧ поля на систему проводили бесконтактным способом. Диапазон изученных частот – 30-200 МГц.

Установлены концентрации ПАОВ, соответствующие максимальной степени подавления сигналов определяемых элементов. ВЧ поле налагалось на растворы, содержащие ПАОВ в количестве, соответствующем предельной степени заполнения поверхности электрода. Показано, что эффективность воздействия ВЧ поля зависит от частоты налагаемого поля, природы и концентрации определяемого элемента и фонового электролита. При определенных частотах налагаемого поля сигналы определяемых элементов полностью восстанавливались до первоначального значения, а иногда и превосходили его.

Построены градуировочные графики для ионов Zn^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} в отсутствие ПАОВ, в присутствии ионов ТБА и при воздействии ВЧ поля частотой на раствор, содержащий определяемые ионы и ионы ТБА. Показано, что градуировочные графики Zn^{2+} и Pb^{2+} при проведении анализа в ВЧ поле совпадают с графиками, полученными в отсутствие ПАОВ. Наклон градуировочного графика Cd^{2+} несколько меньше, но существенно превышает наклон графика в присутствии ТБА.

**ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ РТУТЬЮ УГЛЕСИТАЛЛОВЫХ
ЭЛЕКТРОДАХ**

А.И. Каменев, И.П. Витер, Н.Д. Пуцаровский, П.С. Иванов, Р. Катенаире

*119992, ГСП-2, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр 3, МГУ им. М.В. Ломоносова,
химический факультет. E-mail: kamenev@analyt.chem.msu.ru*

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) находит все большее применение при определении различных тяжелых металлов, являясь альтернативным методом атомно-абсорбционного и ряда других спектроскопических методов. Хотя метод ИВ не является в полном смысле этого слова многоэлементным, тем не менее во многих случаях возможно определение 3-5, а иногда и до 10 компонентов в одной пробе. Как показывают литературные данные, он вполне может конкурировать с вышеуказанными спектральными методами и дополнять их в качестве сопоставительного метода. Однако есть ряд объективных причин, которые существенно затрудняют проведение инверсионного вольтамперометрического анализа. К ним относятся: необходимость удаления кислорода из исследуемого раствора и герметичность ячейки, смена фонового электролита и рабочего ртутного капельного электрода, малая скорость развертки напряжения и др. Особую сложность для «многоэлементного» вольтамперометрического анализа представляет регенерация модифицированного ртутью электрода из различных углеродных материалов. Поэтому в литературе, за исключением может быть данных по инверсионно-вольтамперометрическому определению ионов таких компонентов как цинк, кадмий, свинец и медь, такие работы практически отсутствуют. Между тем, применение углеситаллового электрода с микрокапельным ртутным покрытием (варианты так называемых ртутно-графитовых электродов) и использование такого фонового электролита как хлоридно-аммонийные растворы с различным рН (кислые и щелочные среды) позволяют обеспечить успешное инверсионно-вольтамперометрическое определение большего числа компонентов из одной пробы, чем это обычно принято в литературе. Следует отметить и то, что в ИВ в основном используются кислые и нейтральные фоновые электролиты и исследователи обычно

избегают работ с щелочными растворами. Нами изучено влияние концентрации ртути (II), потенциалов и времен электролитического концентрирования и регенерации поверхности унифицированного углеситаллового дискового электрода в хлоридно-аммонийных растворах различной концентрации, содержащих микропримеси модельных тяжелых металлов. Исследования проводили на компьютеризованной установке ХАН-2, обеспечивающей реализацию обычного анодного варианта ИВ с линейной разверткой напряжения и дифференциально-импульсного варианта ИВ. Использовали трехэлектродную ячейку, где, кроме вышеуказанного рабочего электрода, в качестве электрода сравнения применяли стандартный х.с.э. (ЭВЛ-1М4) и второй углеситалловый электрод как вспомогательный. Выбраны оптимальные режимы измерения: значения амплитуды прямоугольного напряжения, величины задержки, скорости развертки напряжения, а также соответствующих параметров инверсионно-вольтамперометрического цикла – регенерации, электролитического концентрирования, успокоения и регистрации аналитического сигнала (АС). Установлено, что для получения устойчивых величин АС электрохимическое модифицирование поверхности электрода и формирование микрокапельного ртутного покрытия следует проводить в течение некоторого периода времени, необходимого для стабилизации как условий образования микрокапельного покрытия, так и формирования электрохимических концентратов на поверхности углеситаллового электрода сначала кадмия, свинца, меди, висмута и сурьмы (рН 2-3), а затем, после добавления небольшого количества 0.5 М аммиачного буферного раствора до рН 8-9, марганца и цинка. При этом информацию о процессе модифицирования ртутью поверхности твердого углеситаллового электрода и связанных с ним процессах электроконцентрирования и электрорастворения образующихся концентратов, а также о формировании АС металлов получают, проводя соответствующий инверсионно-вольтамперометрический эксперимент при малых временах электролиза и других стадий инверсионно-вольтамперометрического цикла. Перспективность предложенных подходов подтверждена результатами определения методом ИВ микро примесей ряда тяжелых металлов в реальных объектах – пробах поверхностных и подземных вод до и после предварительной очистки, а также питьевых вод. Содержание указанных микропримесей не превышало величин ПДК, величина относительного стандартного отклонения не превышала 0.15. Полученные данные были использованы для оптимизации технологических процессов очистки вод.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НА ЗАУГЛЕРОЖЕННОМ МАТЕРИАЛЕ ЗОЛОТА (III) ДЛЯ ЕГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В.А. Захаров, З.А. Мансуров, И.М. Бессарабова, Р.М. Мансурова*

Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби,

Казахстан, Алматы

**Институт проблем горения, 480012, Казахстан, Алматы, Карасай батыра, 95а*

Для извлечения, разделения и концентрирования металлов все большее применение находят синтезированные карбонизацией материалы растительного происхождения. Нами исследовались зауглероженные абрикосовые косточки (ЗАК), виноградные косточки (ЗВК) и отходы пищевой промышленности (ЗОП) на сорбционную способность к хлоридному комплексу Au (III). Эти зауглероженные материалы (ЗМ) обладают низким окислительно-восстановительным потенциалом и являются редокс-сорбентами по отношению к Au (III) в солянокислой среде. При сорбции Au (III) оно выделяется на поверхности ЗМ в металлическом состоянии. Скорость и полнота сорбции Au (III) возрастает в ряду ЗВК < ЗАК < ЗОП. В изученной области концентраций Au (5-25 мг/л) скорость сорбции на ЗВК и ЗАК не зависит от концентрации сорбата, т.е. имеет нулевой порядок, а на ЗОП – первый порядок. Сорбционная емкость ЗОП на два порядка больше ЗВК и ЗАК. Сорбции Au (III) на ЗОП не мешает присутствие значительных количеств Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Pt(IV), Hg(II), Ag(V). На угольно-пастовом электроде (УПЭ), модифицированном ЗОП, золото накапливается при разомкнутой цепи, а при снятии вольтамперных кривых дает анодный пик. Величина пика растет с увеличением концентрации Au (III) в растворе, времени предварительного накопления и содержания ЗОП в пасте. Нижний предел обнаружения составляет $1,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Определению не мешают указанные выше примеси металлов. Определение проводят следующим образом: помещают УПЭ, модифицированный ЗОП, в солянокислый раствор, содержащий ионы Au (III), выдерживают в нем при перемешивании 5-20 мин. Затем электрод промывают, переносят в электрохимическую ячейку и регистрируют дифференциальную вольтамперную кривую в диапазоне потенциалов от 0 до +1,2 В (отн. хл.с.э) при скорости поляризации 20 мВ/с на фоне 0,1н соляной кислоты. Концентрацию Au (III) рассчитывают по высоте анодного пика (при +0,80 В), используя градуировочный график, построенный по стандартным растворам Au (III).

УСКОРЕННАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Э.А. Захарова, В.И. Дерябина, Н.А. Чучунова

Томский политехнический университет, Томск, Ленина 30. E-mail: microlab@tpu.ru

Проблема контроля вод на содержание мышьяка (ПДК=0,05 мг/л) является актуальной в связи с его токсичностью и многочисленными источниками его поступления в воды. Метод ИВ нашел применение для определения мышьяка в различных пищевых продуктах (ГОСТ Р 51962-2002). Пробоподготовка включает химическое окисление всех форм мышьяка до As(5+), прокаливание в присутствии солей магния, последующее восстановление сернокислым гидразином, удаление его избытка (300 °С) и определение As (3+) на золотографитовом электроде. Анализ питьевых вод методом ИВ проводят по такой же схеме. Цель работы – упростить и сократить пробоподготовку за счет проведения окисления и восстановления мышьяка без минерализации проб. Концентрацию мышьяка определяли методом ИВ с золотографитовым электродом, на анализаторе СТА (Томск) и полярографе ПУ-1. Фоновой электролит – HCl, концентрирование 60-300 с при $E_z = -0,15 \dots -0,3$ В (отн. ХСЭ). Использовали озонатор «Озонид», фотоминерализатор ФМ-20-2. Исследовано окисление As(3+) в среде HCl (1М, 2 М, 4 М) озоном, УФО (ртутная лампа низкого давления ДРФХ-20) и последовательно озоном и УФО. Показано, что полное окисление мышьяка (3+) на фоне HCl достигается обработкой озоном в течение 30 с, УФО – в течение 5 мин. Для получения электрохимически активной формы As (3+) проверили несколько способов. Фотохимическое восстановление в присутствии HCOOH, Fe(2+), K₄Fe(CN)₆ было неполным или обратимым. Полное восстановление As(5+) до As(3+) достигнуто SO₂ при добавлении сухой соли Na₂SO₃ в раствор 1М или 2 М HCl (после окисления), нагревании и перемешивании на магнитной мешалке в течение 25-30 мин. Время пробоподготовки питьевых вод 30-40 мин., исключаются потери мышьяка от улетучивания, не требуются печи для выпаривания или озоления, используется минимум реактивов (HCl и Na₂SO₃), избыток окислителя (O₃) быстро разлагается, а избыток восстановителя (SO₂) удаляют (одновременно с растворенным кислородом) током азота. При определении 0,05 мг/л As время электролиза 30-60 с (погрешность 5%), при определении 0,1 ПДК – 10 мин. (погрешность 30%).

ВОЗМОЖНОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ

С.А. Безрукова, А.С. Буйновский, Н.А. Колпакова*

*Северский государственный технологический институт
636036, Северск Томской обл., пр. Коммунистический, 65, e-mail: bas@ssti.ru*

**Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, тел.: (382-2) 56-38-60*

Для количественного определения йодид-ионов могут быть использованы различные методы: масс-спектрометрия, спектрофотометрия, инверсионная вольтамперометрия, прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование, а также ряд других. Нам представляется, что оптимальным методом определения йодид-ионов в биологических жидкостях и объектах окружающей среды может стать прямая потенциометрия с использованием ионселективных электродов (ИСЭ).

Достоинствами метода являются экспрессность и простота проведения анализа, а также возможность без нарушения целостности объекта определять концентрацию соответствующих ионов (неразрушающий метод).

Для определения йодид-ионов потенциометрическим методом нами выбран ИСЭ фирмы «Вольта» с твердой поликристаллической мембраной на основе смеси $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{S}$. Данный электрод отвечает основным техническим требованиям: имеет достаточно низкий предел обнаружения, химически инертен, обладает высокой избирательностью по отношению к определяемым ионам. Согласно паспортным данным рабочий диапазон электрода составляет $10^{-6} - 10^{-1}$ моль/дм³, что позволяет использовать его для анализа биологических жидкостей, природных и минеральных вод на содержание йодид-ионов. В результате исследований удалось снизить предел обнаружения до 10^{-7} моль/дм³ путем поддержания постоянными температуры и ионной силы анализируемого раствора. Для оценки содержания йодид-ионов предложено использовать метод двойных добавок.

В результате проведенных исследований разработаны методики определения йодид-ионов в моче, природной и минеральной водах в диапазоне концентраций 20-300 мкг/дм³. Методика определения йодид-ионов в моче прошла государственную аттестацию в Уральском НИИ метрологии и стандартизации. По результатам аттестации получено свидетельство № 08-47/134, которое позволяет использовать методику при проведении скрининговых обследований большой группы населения.

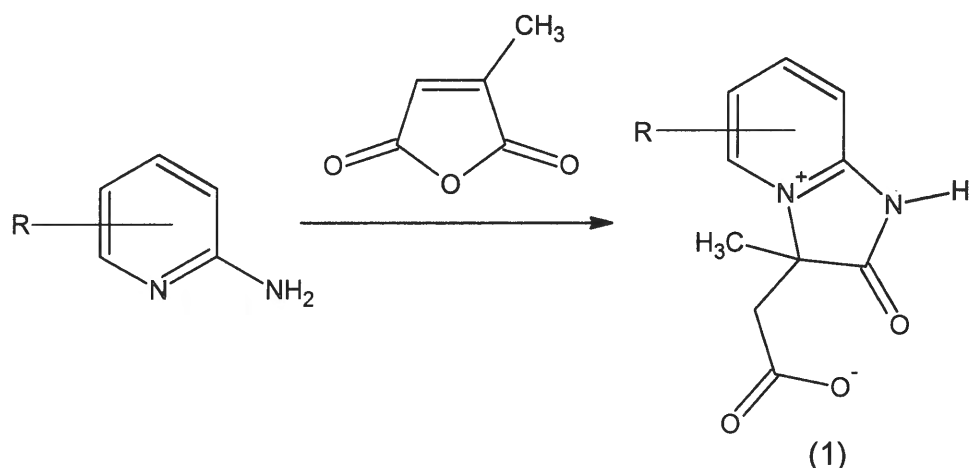
Совместно с сотрудниками Томского политехнического университета разработан макет прибора потенциометрического определения йода в биологических жидкостях и объектах окружающей среды.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ
ПРОИЗВОДНЫХ (2-ОКСО-2,3-ДИГИДРОИМИДАЗО-
[1,2-*a*]ПИРИДИН-3-ИЛ)УКСУСНЫХ КИСЛОТ**

В.О. Козьминых, К.Ш. Ломидзе

*Пермский государственный педагогический университет,
614990, Пермь, ул. Сибирская, 24. E-mail: kvo@pi.ccl.ru*

Нами установлено, что 2-аминопиридины в мягких условиях легко реагируют с цитраконовым ангидридом, с препаративным выходом образуя производные (3-метил-2-оксо-2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-3-ил)уксусных кислот (1). Строение соединений (1) установлено на основании данных ИК, УФ, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.



(1): R = H, CH₃, Br, Cl

Известно, что аминокислоты, существующие в водных растворах в виде бетаинов (цвиттер-ионы), оттитровать щёлочью без предварительной защиты затруднительно. Для изучения кислотных свойств производных (имидазо[1,2-*a*]пиридин-3-ил)уксусных кислот (1) нами было проведено потенциометрическое титрование раствором гидроксида натрия на основе реакции полунейтрализации. Определение проводилось в водном растворе, концентрация исследуемых соединений составляла 1×10^{-2} моль/дм³, в качестве титранта использовали 0,1 М раствор NaOH. В результате исследований установлено, что соединения (1) обладают кислотным характером: рК 4,86 – 5,39. На основании этих показателей констант ионизации подтверждено существование соединений в виде кислот (I) и показана возможность определения производных (имидазо[1,2-*a*]пиридин-3-ил)уксусных кислот методом потенциометрического титрования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РЗЭ И РЕАГЕНТОВ ДИФЕНИЛАМИНОВОГО РЯДА

Р.Н. Золотарь, Е.В. Иванова, Е.В. Лукьянова, М.В. Петухова

Дальневосточный государственный университет,

Институт химии и прикладной экологии

690950 Владивосток, ул. Октябрьская, 27. E-mail: zrn@chem.dvgu.ru

Электрохимическая активность компонентов системы М-Л может служить основой разработки высокочувствительных и избирательных электроаналитических методов определения как металлов, так и лигандов.

Методами вольтамперометрии на платиновом и графитовом электродах в водных и смешанных водно-АЦН и водно-ДМСО фоновых электролитах в широком диапазоне рН и H_0 исследовано электрохимическое поведение 2-карбоксиДФА и 2-нитрозоДФА. Показано, что оба реагента дают две малообратимые волны электроокисления в кислой среде и одну волну электроокисления в щелочной среде. Анализ зависимости потенциалов и токов окисления от кислотности среды позволил предложить механизм электроокисления реагентов в кислой и щелочной среде. Установлена корреляция констант основности реагентов и величин критической кислотности их химического и электрохимического окисления. Показано снижение критической кислотности электроокисления при введении в систему апротонных растворителей.

Изучены электроаналитические характеристики Nd(III), Tb(III), Eu(III) на графитовом электроде в диапазоне рН кислых сред. Показано, что Nd(III) и Tb(III) дают одноэлектронную необратимую волну окисления при потенциалах 1,4В и 1,6В соответственно, а Eu(III) одноэлектронную волну восстановления при потенциале $-0,6В$ (отн.нас.х.с.э.).

Получены, выделены и охарактеризованы элементным составом, ЭПР, ИК и спектрами люминесценции комплексы 2-карбоксиДФА и 2-нитрозоДФА с Nd(III), Tb(III), Eu(III). На основании сравнительного анализа спектров реагентов и соответствующих комплексов предложена структура полученных соединений, показано наличие координации реагентов к металлам посредством карбокси- и амино-групп. Изучено влияние 2-карбоксиДФА и 2-нитрозоДФА на электроаналитические характеристики Nd(III), Tb(III), Eu(III), установлено снижение предела обнаружения ионов на два порядка в присутствии органических реагентов. По величине смещения потенциалов электродных реакций ионов РЗЭ рассчитаны константы образования соответствующих комплексов.

К ВОПРОСУ О ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ НЕКОТОРЫХ МАКРОЛИДОВ

Е.С. Слепченко, Ю.А. Карбаинов, Л.С. Анисимова

Томский политехнический университет, Томск, Ленина 30. E-mail: microlab@tpu.ru

Методом адсорбционной инверсионной дифференциальной вольтамперометрии изучен представитель антибиотиков макролидов - азитромицин дигидрат (азитромицин) (9-Deохо-9а-аза-9а-метхил-9а-гомоэритромицин А дигидрат ($C_{38}H_{72}N_2O_{12} \cdot 2H_2O$)).

Исследование структуры и механизма окисления на стеклоуглеродном (СУ) электроде основано на квантово-химических расчетах изменения теплоты образования, энергий НВМО и ВЗМО, электронной плотности, дипольного момента и др. Установлены корреляционные связи между термодинамическими, физическими и электрохимическими (потенциал предельного тока, стандартный потенциал и др.), параметрами анодного окисления азитромицина.

Подобраны условия электрохимического концентрирования азитромицина на СУ электроде с последующей регистрацией анодных вольтамперограмм.

Зависимость величины тока окисления азитромицина от концентрации линейна в широком интервале определяемых концентраций антибиотика ($6,0 \cdot 10^{-10} \div 1,0 \cdot 10^{-7}$) моль/л.

Процесс электрохимического окисления азитромицина, предположительно, осложнен адсорбцией. В пользу процесса адсорбции говорит и тот факт, что после выдержки электрода в растворе, без подачи потенциала электролиза, наблюдалось появление аналитического сигнала.

Все антибиотики, в частности макролиды, сильно зависят от рН среды. Такая зависимость четко наблюдалась и для азитромицина. Реакция электроокисления азитромицина является электрофильной. Роль электрофильного реагента с электронным дефицитом выполняет анод, а субстрата-органическая молекула, реакционная способность которой определяется электронной плотностью связей, атомов и групп в молекуле и сильно зависит от рН среды.

На основе проведенных исследований разработана методика вольтамперометрического определения азитромицина в таблетках.

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ПЛАНАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Т.И. Хаханина*, В.И. Косинцев, Н.Г. Пустовойтова

Томский политехнический университет

634034, Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: ket @tpu.ru

**Московский государственный институт электронной техники*

103498, Москва, Зеленоград

Разработка систем метрологического и аналитического обеспечения производства изделий электронной техники (ИЭТ), их стандартизации, сертификации и обеспечения качества производства в соответствии с международными стандартами невозможны без создания системы контроля качества технологических сред, являющихся ключевыми при разработке, осуществлении и оценке эффективности разработок ИЭТ.

Коллективом ученых ТПУ и специалистов ГНЦ НПК «Технологический центр» МГИЭТ в данном направлении было достигнуто следующее:

- Разработаны новые методы высокочувствительного (на уровне международных норм, т.е. 0,01-10 ppb) экспрессного анализа материалов электронной техники, а именно ИВ-методики количественного химического анализа.
- Разработан многоканальный вольтамперометрический анализатор, выполненный на базе IBM PC и реализующий новейшие релаксационные методы.
- На предприятиях Департамента радиоэлектроники и приборостроения Министерства экономики России внедрены вольтамперометрический анализатор, выполненный на базе IBM PC, и методики количественного химического анализа по определению токсичных металлов в сточных водах и других объектах окружающей среды.
- Практика внедрения и использования данных разработок для серийных анализов аналитических служб предприятий показала, что имеющиеся в настоящее время в отраслевых ЦЗЛ методики ГОСТа и ОСТа уступают разработанным по важнейшим параметрам: чувствительности, экспрессности, сложности и длительности процесса пробоподготовки, прецизионности аналитического оборудования.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД – ПЕРХЛОРАТ МАГНИЯ

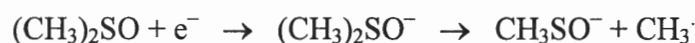
Г.Б. Касымова, А.М. Куванчева, А.П. Курбатов, Э.Р. Ишкенов, М.К. Наурызбаев

*Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби,
химический факультет, Казахстан, Алматы, ул. Карасай батыра, 95а*

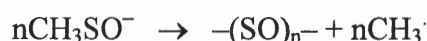
E-mail: loya@inbox.ru

Коррозионное поведение магниевого электрода определяется наличием и свойствами пассивирующих слоев, которые образуются на поверхности металла вследствие протекания коррозионных процессов. Из данных электронно-микроскопических и рентгеноспектральных исследований следует, что коррозионная пленка представляет собой неоднородную структуру, образованную из полимерных углеводородных осколков и нерастворимых солей магния.

Химизм образования пассивирующей пленки предположительно следующий:



Полимерная пленка образуется из углеводородных осколков, а анион может подвергаться дальнейшему разложению:



На этой стадии возможно образование полимерных соединений, включающих окислы, серу и соли магния, типа $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO})_2$.

Неоднородность пленки обуславливает различную ее проводимость на разных участках. Стационарный потенциал электрода будет, таким образом, определяться как коррозионным процессом на поверхности, так и проводимостью пленки на различных участках. При погружении магниевого электрода в раствор, его потенциал смещается из отрицательной области в положительную, что обусловлено как пассивацией, так и увеличением доли электронной проводимости пленки на различных участках.

Наличие пленки на поверхности магниевого электрода, скорее всего, будет сильно влиять на его электрохимическое поведение. Поляризационные кривые на магнии характеризуются высокими значениями тафелевского коэффициента ($>200\text{мВ}$), что можно отнести к тому, что при поляризации основное падение потенциала происходит в поверхностной пленке, а сама экспоненциальная зависимость между током и потенциалом характеризует перенос заряда через объем пленки в полях высокой напряженности.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.И. Сомов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Екатеринбург, ул. Академическая, 20. E-mail: somov@ihte.uran.ru*

Электрохимические элементы на основе твердого электролита из стабилизированного диоксида циркония широко используются в качестве кислородных датчиков для контроля горения и управления технологическими процессами. Эти датчики способны работать в таких жестких условиях, как выхлопные коллекторы двигателей внутреннего сгорания, топки и обжиговые печи, расплавленные металлы. При решении этих задач твердоэлектродные элементы не имеют альтернатив. Однако, области аналитического применения твердых электролитов значительно шире.

В настоящее время кроме электролитов с проводимостью по ионам кислорода синтезированы и изучены твердые электролиты с проводимостью по ионам Cl^- , F^- , S^{2-} , Ag^+ , H^+ , Na^+ , Ca^+ . Использование электрохимических ячеек на основе этих твердых электролитов дает возможность определять химические вещества, содержащие соответствующие атомы.

Применение оксидных твердых электролитов не ограничивается определением кислорода, а позволяет определять углеводороды, других горючие газы, газообразные оксиды. Это возможно через измерения величины тока или количества электрического заряда, прошедшего через элемент и эквивалентного количеству вещества, принявшего участие в окислительно-восстановительной реакции на электроде. Кинетика процессов, протекающих в твердоэлектродных элементах, очень сильно отличается от кинетики в традиционных жидкостных электрохимических элементах, что не позволяет непосредственно использовать такие традиционные электроаналитические методы анализа, как вольтамперометрия. Для анализа газовых смесей сложного состава гораздо более удобными оказались амперометрические и кулонометрические методы измерения и соответствующие твердоэлектродные элементы и газоаналитические датчики. Многоэлектродные амперометрические датчики позволяют одновременно измерять концентрации нескольких газовых компонентов в непрерывном режиме. Наши опыты с твердоэлектродными кулонометрическими датчиками в качестве детекторов для газовой хроматографии открывают новые перспективы в этой области аналитической химии.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Н.Ф. Захарчук, Г.С. Солдатова*, С.Ю. Сараева**, Л.И. Колядина**,
Х.З. Брайнина**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, E-mail: nzak@nsk.su,*

**ЦКБ СО РАН, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 8*

***Уральский государственный экономический университет,
620219 Екатеринбург, ул. 8-го Марта, 62, E-mail: baz@usue.ru*

Из всех *органогенов* – элементов, составляющих основу живых систем (С, Н, О, N, P, S), только сера в степени окисления –2 окисляется легче, чем углерод органических соединений. Поэтому защитные свойства относительно окислителей и активных радикалов проявляют прежде всего тиолы, а тиол-дисульфидное равновесие ($2R-SH \leftrightarrow (R-S-S-R)$) лежит в основе регуляции активности ферментов и гормонов, проницаемости мембран, свертывания крови и адаптации организма к экстремальным воздействиям. Неудивительно, что проблема изучения тиол-дисульфидной системы и микроэлементозов во врачебной практике крайне актуальна. Ведущая роль аналитической химии здесь вне сомнения. Однако к настоящему времени практически не существует методов анализа биологических и медицинских объектов в on-site варианте.

В настоящей работе мы представляем результаты исследования и разработки экспрессных и высокочувствительных инверсионно-вольтамперометрических методик, сенсоров и портативного прибора для оценки микроэлементного (Cu, Zn, Cd, Pb) и тиол-дисульфидного статуса организма и исследования загрязнения микроэлементами медицинских препаратов, предназначенных для внутривенного вливания. ИВ-методика отличается универсальностью, простотой как процедуры, так и обработки результатов, пригодна для прямого анализа цельной крови, всех ее фракций, женского молока, мочи, спинномозговой жидкости, слюны. Объем анализируемых образцов – 5-200 мкл, время, необходимое для анализа двух параллельных проб – не более 30 минут. Метод реализован в on-site варианте при исследовании МЭ и SH/SS-статусов больных лимфогрануломатозом (26 пациентов).

Исследования поддержаны грантом 2132 Международного научно-технического центра.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ НА ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ОБРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРЕ

Д.О. Перевезенцева, Н.Н. Чернышова, Л.Д. Свинцова, Ю.А. Карбаинов

Томский политехнический университет

634050, Томск, Ленина, 30, E-mail: dop@anchem.chtd.tpu.ru

Ранее было показано применение предварительной электрохимической обработки (ПЭХО) пробы в анодной камере проточного мембранного электролизёра для определения тяжёлых металлов в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) [Свинцова Л.Д. и др. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.- 2001, № 11].

Для расширения области использования ПЭХО проб нами изучены аналитические сигналы в ПЭХО модельных пробах на основе растворов KCl различной концентрации в прямой-катодной вольтамперометрии (КВА), в ИВА и в УФ-спектрофотометрии.

Впервые показано значительное, особенно при больших скоростях изменения потенциала, изменение формы сигналов Cd (II) в КВА и Cu (II) в ИВА на фоне ПЭХО растворов KCl (анолита). Высказаны предположения о причинах, вызывающих изменение формы сигнала. Показано увеличение воспроизводимости аналитических сигналов в ПЭХО пробах в вольтамперометрии.

Показано увеличение сигнала фенола на фоне ПЭХО католита на основе KCl в УФ-спектрофотометрии. Линейность градуировочных графиков фенола на таких фонах сохраняется, но сам график параллельно смещается в сторону более высоких оптических плотностей, что может снизить систематическую погрешность анализа.

Исследованы свойства (рН, окислительно-восстановительный потенциал, спектр, электропроводность) ПЭХО растворов KCl в зависимости от объёма отобранного из проточного мембранного электролизёра раствора. Показано, что максимальное изменение свойств от равновесных наблюдается при отборе минимальных объёмов ПЭХО раствора.

Таким образом, подтверждено, что использование ПЭХО проб как анолита, так и католита позволяет получить положительные аналитические эффекты, такие как снижение систематической погрешности, сокращение времени анализа, улучшение воспроизводимости и в других методах анализа.

Секция 4.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ – АНТИОКСИДАНТОВ В ПИЩЕВЫХ
ПРОДУКТАХ, НАПИТКАХ, ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ И В
БАДах ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

А.Я. Яшин, Я.И. Яшин

ОАО НПО «Химавтоматика», Москва, e-mail: yashinchrom@comail.ru

В последние годы возрос интерес к анализам природных фенольных соединений в разных растениях, овощах, фруктах, напитках, лекарственных формах и биологически активных добавках (БАД) к пище. Это связано с тем, что в последние годы научно доказана связь заболеваний и старения человека с накоплением «свободных радикалов» в биологических жидкостях (гидроксидный радикал, гидроксильный радикал, супероксидный анион, перекись водорода и др.). За счёт вредных воздействий свободных радикалов повреждаются стенки сосудов, мембраны, окисляются липиды, что приводит к серьезным патологическим изменениям, к сердечно-сосудистым и онкологическим заболеваниям, а также к преждевременному старению. Повышение «свободных радикалов» связано со снижением активности антиоксидантной системы организма под воздействием радиации, УФ – облучения, постоянных стрессов, курения, алкоголизма, некачественного питания. Природные фенольные соединения, как сильные антиоксиданты, нейтрализуют действие «свободных радикалов» и тем самым защищают человека от заболеваний. Наиболее важные природные фенольные соединения – это флавоноиды, полифенолы, оксиароматические кислоты, антоцианы, витамины и другие. Эти соединения обладают антисклеротическим, антиканцерогенным, антиаллергическим действием.

Сложные многокомпонентные смеси полифенольных антиоксидантов в основном определяют ВЭЖХ с УФ- и амперометрическим детекторами. Во многих случаях амперометрический детектор (АД) предпочтительнее УФ-детектора за счёт более низкого предела обнаружения и селективности. АД в определённом режиме избирательно определяет только те соединения, которые способны окисляться. В докладе приведен обзор применений ВЭЖХ с АД для определения природных фенольных соединений во фруктах, овощах, ягодах, в винах, чае, соках, БАДах и др. Оригинальные исследования проведены на жидкостном хроматографе «ЦветЯуза» с АД. Общая антиоксидантная активность определялась на приборе «Яуза-ААА-01», также на основе амперометрического детектора.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШИРОКОГО КРУГА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.М. Покровский

Новосибирский институт органической химии СО РАН, e-mail: pokrovsk@nioch.nsc.ru

Идентификация и интерпретация спектров, полученных на хромато-масс-спектрометрах, основана на использовании поисковых систем и представительных каталогов. Например, каталог Willey содержит около 400 тысяч спектров. Постоянно растет каталог масс-спектров Национального института стандартов и технологий США. Такие каталоги оказывают существенную помощь при анализе смесей ранее изученных соединений.

Однако в НИИ, где синтезируются и исследуются новые соединения, а иногда и новые классы соединений, имеющихся баз данных недостаточно для эффективных хромато-масс-спектрометрических (ХМС) исследований. Требуется создание собственных баз данных, содержащих как спектральную, так и структурную информацию. Это позволяет не только идентифицировать соединения по спектрам и временам их выхода из колонки, но и отбирать спектры более близких структурно-родственных соединений, сопоставлять их со спектрами исследуемых компонент, проводить более точную интерпретацию, осуществлять проверку сделанных предположений.

Процесс идентификации и интерпретации спектров можно условно разделить на этапы:

- Выдача масс-спектров в компактном графическом виде, если требуется их интерпретация.
- Попытка идентификации соединения или отбора спектров структурно-родственных соединений из имеющихся каталогов масс-спектров.
- Определение молекулярной массы соединения и химических элементов по масс-спектру. Частичное вычисление первичных потерь.
- Выявление в хромато-масс-спектрограмме спектров, которые могут соответствовать структурам соединений, предполагаемых химиком-синтетиком в исследуемой смеси, с описанием их распада.
- Интерпретация масс-спектров по спектрам структурно-родственных соединений, выбранной поисковой системой или на основе выявленной из спектра информации.
- Если остались не интерпретированные спектры, вычисление основных первичных потерь и объяснение основных линий в спектрах.
- Сопоставление массовых чисел и первичных потерь с целью интерпретации оставшихся не интерпретированными спектров.
- Поиск в базе структур предполагаемого соединения или ближайших структурно-родственных соединений, сопоставление их спектров с целью проверки сделанных предположений о структуре соединения.
- Обсуждение полученных результатов с химиком-синтетиком.
- Оформление результатов ХМС анализа.
- Пополнение каталога после однозначного установления структур исследуемых соединений.

Многие химики начинают свои исследования с ХМС и заканчивают ею, когда анализ компонентов смесей практически переходит в стадию идентификации.

**ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ И КАПИЛЛЯРНЫЕ
ГАЗОАДСОРБЦИОННЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

Ю.В. Патрушев, В.Н. Сидельников

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

e-mail: patrush@catalysis.ru

Разработка методов приготовления поликапиллярных (ПКК) и капиллярных газоадсорбционных хроматографических колонок на основе золь-гель технологии привела к возможности получения как экспрессных ПКК для разделения легких углеводов, так и высокоэффективных капиллярных колонок.

В работе обсуждаются методы приготовления исходных золь на основе оксида алюминия, их нанесения на капилляры и формирования слоя сорбента непосредственно в капиллярах. Показано, как способы приготовления исходного золь приводят к получению сорбента с различной селективностью.

Проведено исследование сорбентов на распределение пор по радиусам и на потерю массы при нагревании. Найдено, что удельная поверхность сорбентов находится в области 500 м^2 на грамм, а термогравиметрическое исследование позволило определить область температур термообработки каждого сорбента в зависимости от соотношения органического и неорганического компонентов.

Приведены примеры экспрессного разделения на ПКК и капиллярных колонках смесей углеводов C_1 – C_4 за времена 5-15 секунд. Исследованы зависимости ВЭТТ для приготовленных колонок от скорости потока носителя и фактора емкости. Проведена оценка грузочной способности сорбционных ПКК в сравнении с капиллярными, а так же сорбционных ПКК с газо- жидкостными.

ВЭЖХ НА КОРОТКИХ КОЛОНКАХ МАЛОГО ДИАМЕТРА

А.Г. Горшков

*Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, Улан-Баторская 3,**E-mail: agg@lin.irk.ru*

Применение коротких колонок малого диаметра (1 60-75 мм, Ø 2 мм; хроматограф «Милихром А-02», ЭкоНова, Новосибирск) придает ВЭЖХ свойства экспрессности и экономичности, дает возможность быстро оптимизировать условия разделения с учетом индивидуальных свойств аналитов и эффективно использовать метод при серийном анализе. В докладе представлены результаты развития и обобщения методологии серийного анализа с применением указанного варианта ВЭЖХ. Метод апробирован при исследовании природных и синтетических объектов, характеризующихся широким диапазоном концентраций органических веществ и разнообразием свойств их матрицы (органические загрязняющие вещества в природных объектах – полициклические ароматические углеводороды, фталаты, биоактивные вещества в растительных экстрактах – алкалоиды, флавоноидные соединения, продукты тонкого органического синтеза в реакционных смесях – N-, O-винильные мономеры и продукты их превращений). В контексте экономичности и экспрессности рассмотрены все стадии анализа: хроматографирование образцов путем прямого ввода в колонку исследуемых смесей, продуктов химических превращений, сконцентрированных экстрактов, выделенных узких фракций; идентификация пиков и измерение концентрации определяемых веществ; отбор проб и подготовка их для анализа. Предложен унифицированный подход для оценки точности количественных определений, включающий единое аналитическое окончание (ВЭЖХ), и расчет суммарной погрешности путем сложения погрешностей на всех этапах используемой методики. Учитывая уменьшение пиковой емкости коротких колонок до $Z = 30-50$ и, как следствие, возможностей метода при анализе сложных смесей, рассмотрены пределы возможного применения рассматриваемого варианта ВЭЖХ в сравнении с методами хромато-масс-спектрометрии (полициклические ароматические углеводороды), газожидкостной хроматографии (продукты органического синтеза), низкотемпературной люминесценции (бензо[а]пирен), фотометрии и масс-спектрометрии (глицинбетаин).

ВЭЖХ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОНОЛИТОЙ КОЛОНКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДИЕНТА ПОТОКА ЭЛЮЕНТА

М.А. Рыбалко, М.В. Порус, П.Н. Нестеренко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
119899, Ленинские горы, д.1, стр.3, e-mail: paveln@analyt.chem.msu.ru*

Монолитные пористые колонки (МПК), появившиеся чуть больше 10 лет назад, прочно заняли свое место в ВЭЖХ. МПК представляет собой твердую пористую среду в форме стержня или диска с непрерывной бимодальной пористой структурой. Сквозные макропоры образуют единую пористую сеть и обеспечивают низкое сопротивление потоку подвижной фазы; мезопоры формируют высокую площадь поверхности, в результате чего происходит разделение. Такая структура позволяет проводить анализ при высоких скоростях подвижной фазы для сокращения времени разделения при сохранении высокой эффективности и селективности разделения. Интересной особенностью МПК является возможность использования градиента скорости подвижной фазы.

Данная возможность была изучена для монолитной колонки Chromolith Performance RP 18e (100 мм × 4 мм) на основе силикагеля с привитыми октадецильными радикалами (Merck, Germany). В качестве объектов исследования использованы различные ПАУ, разделение которых представляет важную задачу экологического мониторинга.

Получены кривые Ван Деемтера для бензола, толуола и ряда ПАУ и зависимости удерживания ПАУ от концентрации ацетонитрила. Выбраны оптимальные условия (элюент-АСN/H₂O=60/40%, скорость 3 мл/мин) для разделения смеси ПАУ с постоянной скоростью и с применением градиента скорости элюента, что позволило сократить время анализа до 4-5 минут. Детектирование – УФ, $\lambda=254\text{nm}$.

Показано что, применение линейного градиента скорости позволяет значительно сократить время анализа и избежать механических нагрузок на материал колонки, происходящих при использовании резкого ступенчатого увеличения скорости.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ю.Г. Слизов, М.А. Гавриленко

Томский государственный университет, 630040, Томск, пр. Ленина 36.

e-mail: decan@xf.tsu.ru

В 50-60^х годах прошлого века началось формирование направления газовой хроматографии по изучению межмолекулярных взаимодействий между ионами металлов в составе комплексных соединений и органическими сорбатами. Использовать комплексообразующие свойства металлов впервые предложено в 1955 г. В. Брэдфордом для разделения олефинов на комбинированной фазе нитрат серебра – полиэтиленгликоль. Позднее стали использовать комплексы, химически привитые к поверхности носителя через функциональные группы лигандов. Как отдельная область комплексообразовательная газовая хроматография оформилась к 80-м годам и была определена как область молекулярной хроматографии, механизм разделения в которой основан на специфических взаимодействиях и образовании метастабильных комплексов органических соединений с катионами металлов.

В настоящее время комплексообразовательная газовая хроматография представлена тремя основными направлениями исследований. Во-первых, синтез новых комплексных соединений непосредственно на поверхности носителя и изучение их хроматографических свойств. Во-вторых, изучение фундаментальных аспектов сорбционных взаимодействий органических веществ с распространенными соединениями металлов в процессе хроматографического разделения. И, наконец, применение нетрадиционных металлосодержащих соединений в качестве сорбентов и стационарных фаз для комплексообразовательной газовой хроматографии.

Длительное время подбор комплексов и способа формирования геометрии поверхности неподвижной фазы осуществлялся спонтанно и не носил предсказательного характера, что затрудняло целенаправленный синтез модифицированных сорбентов с заданными свойствами. В настоящее время становится возможно выявить и описать основные закономерности конкурентного механизма комплексообразования в многокомпонентных системах. В качестве основной концепции межмолекулярных взаимодействий в гетерогенной системе рассматривается соответствие геометрии и природы функциональных групп сорбатов и хелатов металлов.

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ НА МИКРОФЛЮИДНОМ ЧИПЕ

А.А. Евстрапов, А.Л. Буляница, Г.Е. Рудницкая, Т.А. Сальникова, Я.И. Алексеев*

Институт аналитического приборостроения РАН,

Санкт-Петербург, 190103, Рижский пр., 26, e-mail: evstra@iai.rssi.ru

**ЗАО «СИНТОЛ», Москва, 127434, ул. Дубки, 12, e-mail: jalex@iab.ac.ru*

Показана возможность фракционирования смеси синтетических олигоаденилатов на планарных микрофлюидных микрочипах (МФЧ) методом капиллярного электрофореза [1]. Проанализированы образцы: Amix (10, 20, 30, 40 и 50 звеньев) и Amix100 (10, 20, 30, 40, 50, 75 и 100 звеньев). Разделение проведено в среде полидиметилакриламида. Время анализа составило 130 и 250 с, соответственно. При этом обеспечивалось визуально достоверное разрешение всех пиков.

В экспериментах использовался МФЧ с одноканальной топологией, позволяющей осуществлять дозирование пробы по схемам «простой» и «двойной крест» (объемы анализируемой пробы – 50 и 800 пЛ, соответственно). Рабочая длина микроканала 35 мм, средняя полуширина сечения 35 мкм, глубина – около 20 мкм.

В работе [2] предложена двумерная математическая модель массопереноса веществ, базирующаяся на нестационарном уравнении Навье-Стокса. Конвективный скоростной профиль определялся системой управлений Пуассона-Больцмана при предположении о постоянстве температурного поля в канале МФЧ.

На основе метода моментов [2] оценены основные параметры аналитических пиков (центр тяжести, дисперсия, коэффициент асимметрии) и базирующиеся на них требуемые времена разделения и рабочие длины микроканала. Полученные оценки имеют совпадение с данными экспериментов. Существующие расхождения объясняются: а) упрощением модели, что приводит к заниженным оценкам дисперсии из-за обмена веществом между слоями, б) влиянием аппаратной функции при формировании информативного сигнала, в) нестационарностью температурных полей и, следовательно, изменением параметра клиновидности профиля.

Литература:

1. Буляница А.Л., Курочкин В.Е., Петряков А.О., Евстрапов А.А., Рудницкая Г.Е., Сальникова Т.А., Алексеев Я.И. // Журнал аналитической химии. 2004. 6. (в печати)
2. Буляница А.Л., Евстрапов А.А., Рудницкая Г.Е. // Научное приборостроение, 2003. Т.13, № 4. С.28-40.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРТАТИВНОГО ХРОМАТОГРАФА ДЛЯ ПОИСКА НЕФТИ МЕТОДОМ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СЪЕМКИ ПО СНЕЖНОМУ ПОКРОВУ

Р.И. Тимшанов, А.П. Ефименко*, В.В. Федотов**

Западно-Сибирский Филиал Института геологии нефти и газа СО РАН,

Тюмень, ул. Таймырская, 74; e-mail: niigig_be@mail.ru

**ООО «Мультихром», Новосибирск*

***ЗАО «Новосибирское опытно-конструкторское бюро*

геофизического приборостроения», Новосибирск

Прямые геохимические методы являются мощным инструментом при поисках залежей нефти и газа, общим обоснованием которых является формирование углеводородных ореолов над залежами нефти и газа в процессе вертикальной миграции по ослабленным геологическим зонам. На территории Западной Сибири активно применяется метод углеводородной (УВ) съемки по снежному покрову.

Анализ проб производили в условиях полевой лаборатории на хроматографе ЭХО-ЕW с фотоионизационным детектором с ручным шприцевым вводом паровой фазы над снеговой водой. В качестве поисковых показателей использовали значения концентраций ароматических (C₆-C₈) и нормальных (C₆-C₉) УВ.

На результаты анализа влияли фоновое содержание УВ в воздухе лаборатории и температура лабораторного бокса, постоянства которых трудно добиться в полевых условиях. В связи с этим, наряду с рабочими пробами периодически производили анализ тестовых проб, что позволило корректировать результаты анализов и оценить статистическую погрешность измерений.

Также была реализована схема отбраковки проб, загрязненных при отборе, хранении и транспортировке. Для этого использовали массив хроматограмм с углеводородами техногенного происхождения, а именно: используемых ГСМ, специальных проб, полученных в процессе имитации загрязнения, явно загрязненных проб (выявленных другими способами) и т.д.

Стабильность выявляемых ореолов показала, что методика снеговой УВ съемки с применением портативного хроматографа в условиях полевой лаборатории удовлетворяет нефтепоисковым требованиям и имеет ряд преимуществ. К последним относятся: высокая производительность (около 12 анализов в час), простая пробоподготовка благодаря высокой чувствительности хроматографа к аренам, возможность оперативного повторного пробоотбора при получении сомнительных результатов и возможность корректировки мест отбора проб.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

З.Л. Баскин, А.Л. Лаптев*, А.А. Лавринов*

Вятский государственный гуманитарный университет, Вятка

**Кирово-Чепецкий химический комбинат, Кирово-Чепецк*

Хроматографии 101 год. Она признана одним из самых выдающихся открытий XX века. Газовой хроматографии 56 лет. Она быстро прошла путь от простых газоаналитических приборов до интеллектуальных микропроцессорных аналитических комплексов. Уже в 1970 г. в СССР более 50% газовых анализов выполнялось хроматографическими методами и они давали около 90% аналитической информации.

Газовая хроматография стала наиболее информативным методом промышленного анализа. Промышленный (автоматический) газохроматографический контроль технологических процессов в химической, нефтехимической, металлургической, атомной и других отраслях промышленности необходим для эффективного управления быстродействующими крупнотоннажными химико-технологическими процессами по составу контролируемых газовых потоков.

Периодический лабораторный газохроматографический контроль состава технологических потоков во многих случаях уже не обеспечивает технологический персонал достоверной информацией о контролируемых процессах. Это приводит к снижению качества продуктов, увеличению выбросов и сбросов, повышению стоимости продукции.

Основные требования к контролю состава технологических газовых потоков – это получение правильной информации о составе контролируемых газовых смесей и динамике его изменения. Поэтому анализ должен производиться с частотой, превышающей частоту изменения контролируемого параметра.

Основные проблемы создания промышленных хроматографов для технологического контроля связаны с разработкой специализируемых для каждого объекта коррозионно-стойких и надежных в эксплуатации узлов газовой схемы, систем пробоотбора и пробоподготовки, кранов – дозаторов и переключателей газовых потоков, стабильных во времени хроматографических колонок, универсальных и селективных детекторов с широким линейным диапазоном и требуемой чувствительностью.

Современный газохроматографический контроль технологических процессов должен быть промышленным, автоматическим, основанным на использовании специализированных аналитических комплексов.

Специализированные промышленные газохроматографические комплексы должны градуироваться и проверяться динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим.

Кировское областное отделение Российской академии естественных наук совместно с КЧХК, НПО «Химавтоматика» и другими специализированными организациями приступили к разработке специализированных промышленных газовых хроматографов ХП-АФС для контроля состава агрессивных фторсодержащих сред на элементной базе нового поколения.

В докладе приведены примеры схем и элементов промышленных газовых хроматографов.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА РАБОЧИХ И ЖИЛЫХ ЗОН

З.Л. Баскин, А.Л. Лаптев*, А.А. Лавринов*

Вятский государственный гуманитарный университет, Вятка

**Кирово-Чепецкий химический комбинат, Кирово-Чепецк*

Непрерывность процессов загрязнения воздуха рабочих и жилых зон и случайный характер появления и изменения содержания токсичных веществ, загрязняющих воздух, определяют необходимость непрерывного промышленного автоматического и автоматизированного эколого-аналитического контроля (ЭАК) этих веществ.

Надежное и эффективное решение этой проблемы было разработано и внедрено в производство на Кирово-Чепецком химическом комбинате. Здесь впервые были созданы специализированные автоматические газовые хроматографы для непрерывного контроля примесей фторорганических соединений в воздухе рабочих зон, в которых были обеспечены представительный сорбционный пробоотбор и достоверный анализ отобранных проб.

В приборах была применена хроматографическая система типа «электронный нос». Принцип действия ее, как и биологической системы обоняния, основан на сорбции микроколичеств анализируемых веществ из контролируемого воздуха, разделении (идентификации) сконцентрированных примесей и детектировании (индикации) их в потоке того же контролируемого воздуха, когда концентрация превышает нижний предел обнаружения (порог чувствительности) системы. Разработанный метод назван непрерывным хроматографическим методом (НХМ), поскольку непрерывна одна из основных его операций – пробоотбор.

Основные проблемы создания хроматографов для непрерывного промышленного эколого-аналитического контроля примесей загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе рабочих зон, жилых зон, а также выбросных технологических газов связаны с обеспечением представительного пробоотбора, высокочувствительного анализа отобранных проб, а также в метрологическом обеспечении хроматографов в комплекте с пробоотборными устройствами в условиях, соответствующих рабочим.

Для этих целей разработаны методы и средства непрерывного сорбционного пробоотбора, конструкции специализированных промышленных газовых хроматографов, а также стабильные источники микропотоков газов и паров СИМГП «Микрогаз» и динамические установки для приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) «Микрогаз-Ф», с помощью которых реализуется метрологическое обеспечение измерений (МО) в условиях, соответствующих рабочим.

Для объектов со случайным характером проявления и изменения концентрации ЗВ в контролируемых газовых потоках и зонах необходимы НСП, НХМ и МО, реализованном в хроматографах «ТОКСИГАЗ» и установках «Микрогаз-Ф».

ИНДУЦИРОВАННЫЕ ГРАДИЕНТЫ pH В ЖИДКОСТНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ

А.В. Иванов, С.С. Кубышев, П.Н. Нестеренко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119992, Москва, ГСП-3, Ленинские горы, E-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru*

Жидкостная капиллярная хроматография со свободной неподвижной фазой - новый вариант хроматографии, активно развивающийся в последние 10 лет. Особенностью этого варианта является использование в качестве неподвижной фазы достаточно вязких гидрофобных жидкостей, равномерно распределяющихся на внутренних стенках капилляра. Одно из преимуществ подхода состоит в возможности быстрого и легкого удаления жидкой неподвижной фазы из капилляра в случае необратимой сорбции компонентов. Для развития метода интересно было бы изучить системы, подобные разработанным в вариантах колоночной хроматографии, в частности, в ионообменной хроматографии с градиентным pH-элюированием.

Показана возможность индуцирования восходящих и нисходящих градиентов pH в тонких капиллярах (диаметром до 0,4-0,5 мм) со свободной неподвижной фазой. Индуцирование предполагает введение ограниченного объема (5-50 мкл) вязкой слабой кислоты или основания в поток элюента, представляющего собой раствор слабого основания или кислоты, соответственно, часто – с добавками амфолитов. Вводимое в поток вещество одновременно служит неподвижной фазой и индуцирует градиент pH: в случае введения кислоты – восходящий, в случае основания – нисходящий. В результате вначале pH эфлюента резко изменяется, а затем плавно достигает первоначального значения из-за медленной нейтрализации элюентом.

Изучено влияние природы и концентрации неподвижной и подвижной фаз на время формирования, рабочий интервал и профиль индуцированного градиента pH. Восходящие градиенты pH получены в системе: октановая или гептановая кислота (неподвижная фаза) – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в водно-органической смеси (подвижная фаза). Для нисходящих градиентов pH использовали систему: пропиламин, 2-бутиламин, диизопропилэтиламин или водные растворы полиэтиленимина (неподвижная фаза) – водные растворы уксусной, 6-аминокапроновой кислот и Трис (подвижная фаза). Выбраны условия индуцирования градиентов, линейных в диапазоне более 5 ед. pH.

Секция 5.
АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ,
МЕДИЦИНСКИХ И
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВЭЖХ В ТЕРАПЕВТИЧЕСКОМ ЛЕКАРСТВЕННОМ МОНИТОРИНГЕ

Г.И. Барам, Г.А. Федорова

Лимнологический институт СО РАН

664033, Иркутск, Улан-Баторская, 3. E-mail: fedorova@lin.irk.ru

Активное использование ВЭЖХ в повседневной клинической практике ограничено по многим причинам, в том числе и из-за отсутствия методик, удобных для рутинного серийного анализа. Разработка максимально унифицированных, экономичных и экспрессных методик позволит снизить расходы на проведение анализа и внедрить ВЭЖХ в практику лекарственного мониторинга.

Предложена унифицированная, оптимизированная и экономичная ВЭЖХ-методика для определения противосудорожных препаратов, метотрексата и циклоспорина А, позволяющая хроматографировать все соединения на колонке с обращенно-фазовым сорбентом типа «С18» при использовании одной и той же двухкомпонентной подвижной фазы, состоящей из водного раствора перхлората лития (рН 3) и ацетонитрила. Методика позволяет определять противосудорожные препараты в любых их сочетаниях при проведении комплексной терапии. Применение многоволнового фотометрирования обеспечивает повышенную надежность идентификации пиков на хроматограмме.

Предложена унифицированная и экономичная методика подготовки образца сыворотки крови для прямого анализа лекарственных соединений методом ВЭЖХ. Методика обеспечивает возможность работы с малыми объемами образцов крови и позволяет проводить более 400 анализов противосудорожных препаратов в сыворотке на одной колонке, что существенно повышает экономичность всего метода.

Вся работа выполнена на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО «ЭкоНова», Новосибирск) с колонкой размером 75×2 мм, заполненной сорбентом Нуклеосил 100-5 С18.

Разработанные методики апробированы в рутинной клинической практике. Данные мониторинга в сочетании с клиническими показателями были использованы врачами для коррекции доз лекарственных препаратов.

На примере свыше 700 определений подтверждено соответствие метрологических характеристик разработанных методик требованиям, принятым для биоаналитических методов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ 11 β -ГИДРОКСИСТЕРОИД ДЕГИДРОГЕНАЗЫ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О.П. Черкасова

*Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, 630090,
пр. Академика Лаврентьева 13/3, факс (383-2)332067, e-mail: fed@laser.nsc.ru*

11 β -гидроксистероиддегидрогеназа (11 β -ГСД) – ключевой фермент, осуществляющий пререцепторный метаболизм кортикостероидных гормонов. Различные изоформы данного фермента локализованы с глюкокортикоидными и минералокортикоидными рецепторами и обнаружены в печени, почках, жировой и других тканях. Нарушение в активности этого фермента приводит к возникновению и развитию различных видов гипертензии, ожирению, патологиям сердечно-сосудистой и центральной нервной систем. Исследования 11 β -ГСД начались сравнительно недавно и для понимания механизмов его действия необходимо создание адекватных методов определения активности фермента в различных тканях. Таким образом, цель работы состояла в разработке методики определения активности 11 β -ГСД в гомогенатах почек крыс.

Активность 11 β -ГСД определяли следующим способом: 100 мкл гомогената коры почки крысы инкубировали 1 час при 37 $^{\circ}$ C в присутствии 12 нМ кортикостерона, 1,5 мМ НАДФ в 0.1 М натрий-фосфатном буфере pH 8,5. После добавления 100 мкл ацетонитрила и центрифугирования, 10 мкл реакционной смеси наносили на хроматографическую колонку размером 62x2 мм (Силасорб C₁₈, 5 мкм). Хроматографический анализ проводили в градиенте от 28% до 45% ацетонитрила в воде, с длиной волны детектирования 240 нм. Активность фермента выражали в нмоль 11-дегидрокортикостерона, образованного за 1 минуту из 1 грамма ткани (нмоль мин⁻¹г⁻¹). Данным методом была определена активность 11 β -ГСД в почках гипертензивных крыс линии НИСАГ и нормотензивных крыс линии WAG. Были обнаружены существенные отличия в активности фермента 11 β -ГСД как в исходном состоянии, так и при стрессе.

Таким образом, разработанная методика позволяет оперативно определять активность 11 β -ГСД в гомогенатах почек при различных состояниях.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЭЖХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФАРМАКОКИНЕТИКИ ПРИ БАКТЕРИЦИДНОЙ ТЕРАПИИ
ТУБЕРКУЛЕЗА ЛЕГКИХ**

Л.А. Кожанова, Т.И. Петренко*, Н.С. Кизилова*,

Л.И. Еремеева*, Ю.М. Харламова*

ЗАО «ЭкоНова», ул. Николаева, 8, e-mail: kozhanova@econova.nsk.su

**Новосибирский научно-исследовательский институт туберкулеза, ул. Охотская, 81А*

Туберкулез – одна из основных болезней в развивающихся странах, приводящая к смерти более 3 миллионов людей в год. Из-за большого риска токсических эффектов, а также множественной лекарственной устойчивости микобактерий туберкулеза, необходимо строго контролировать уровень лекарств в крови пациента. ВЭЖХ – наилучший способ решения подобных задач. Данное исследование посвящено разработке метода количественного определения изониазида (INH), рифампицина (RIF), пипразинамида (PZA), протионамида (PNA) в сыворотке крови человека с помощью ВЭЖХ и применению этого метода для исследования фармакокинетики при бактерицидной терапии туберкулеза легких в обычной лечебной практике.

Использовали микроколоночный жидкостный хроматограф «Милихром А-02» (ЭкоНова, Новосибирск, Россия). Разделение проводили на колонке с обращенной фазой (ProntoSIL 120-5-C18 AQ) 2×75 мм в градиентном режиме. Для повышения надежности идентификации хроматографических пиков применяли многоволновую UV детекцию. INH, PZA, PNA определяли одновременно из одной порции сыворотки (осаждение белков 10% трихлоруксусной кислотой), RIF отдельно из другой порции (осаждение белков ацетонитрилом). Градуировочные кривые линейны в широком диапазоне концентраций (0,5 – 45 мкг/мл), воспроизводимость (СКО) и правильность, оцененные для различных концентрационных уровней, находятся в интервале 1,5 – 4,5%. Пределы обнаружения в сыворотке крови составляют 0,2 – 0,5 мкг/мл.

Разработанный метод применяли для изучения фармакокинетических параметров у больных с впервые выявленным деструктивным туберкулёзом лёгких. Показано, что концентрации INH и RIF в крови в первые 2-3 часа после их внутривенного введения значительно превышают их бактериостатическую и бактерицидную активность. Определен период полувыведения этих препаратов. Приём PZA за 2 часа до начала внутривенной химиотерапии приводит к созданию его пиковой концентрации в крови в тот же временной промежуток, когда отмечается и максимальное количество INH и RIF.

ГИБРИДИЗАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДНК

В.Ф. Зарытова

Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН

Новосибирск, e-mail: zarytova@niboch.nsc.ru

Метод гибридизационного анализа ДНК обеспечил настоящую революцию в медицинской диагностике онкологических, наследственных и других заболеваний, в основе которых лежит изменение структуры ДНК. Этот метод состоит из нескольких стадий. Главные из них:

1. иммобилизация олигонуклеотидов на твердые поверхности,
2. гибридизация иммобилизованного олигонуклеотида и исследуемой ДНК,
3. выявление гибридизационного комплекса, образованного иммобилизованным олигонуклеотидом и исследуемой ДНК.

Мы предложили и разработали новый подход к гибридизационному анализу фрагментов нуклеиновых кислот, позволяющий дискриминировать нормальные ДНК от ДНК, содержащих однонуклеотидные замены. Стратегией предложенного метода является лигирование с помощью T4 ДНК лигазы кооперативного тандема трех коротких олигонуклеотидов, комплементарных нормальной или мутированной ДНК, с учетом того, что короткие олигонуклеотиды более чувствительны к однонуклеотидным мутациям. Показано, что наличие любого однонуклеотидного несоответствия в сайте связывания короткого олигонуклеотида с ДНК, полностью блокирует лигирование тандема и, тем самым, обеспечивает надежную детекцию точечных мутаций в структуре ДНК.

Новизной данного подхода является использование тандема трех коротких олигонуклеотидов, вместо двух протяженных, используемых в литературе. Преимуществом нашей технологии является достижение большей чувствительности при дискриминации нативной и мутированной ДНК, а также возможность использования доступного и недорогого оборудования для считывания полученной информации.

Мы продемонстрировали преимущества нашего метода созданием и использованием различных тест систем для анализа и генотипирования вируса гепатита С, для выявления форм HIV-1, устойчивых к лекарствам, для выявления точечных мутаций R408W в PAN гене человека, который ответственен за фенилкетонурию, для выявления SNP в Tat локусе Y хромосомы человека.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНОВ ПОГЛОЩАТЬ ЦИСПЛАТИН ПРИ ХИМИОТЕРАПИИ ОПУХОЛЕЙ

Н.А. Колпакова, Е.А. Смышляева

*Томский политехнический университет,
химико-технологический факультет*

634050, Томск, просп. Ленина, 30, e-mail: larina@tpu.ru

В настоящее время существует большое число комплексных соединений платины, применяющихся при лечении различных форм онкологических заболеваний. Цисплатин представляет собой препарат на основе платины, используемый в химиотерапии опухолей. Дозировка препарата в каждом случае строго индивидуальна, а содержание платины в органах, тканях, опухолях и крови онкологических больных находится на уровне ультраследовых количеств. В связи с этим, необходимы чувствительные методы для аналитического контроля биологических объектов, содержащих платину. Этим требованиям отвечает метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), давно и успешно используемый нами для определения платины в биологических материалах.

Целью данной работы было исследование способности организма как животных, так и человека поглощать платиносодержащие препараты различными органами и тканями по сравнению со способностью поглощать эти препараты опухолью.

Проведенные исследования показали, что максимальное содержание платины находится в опухолевой ткани (29.9 мг/кг), в сравнении с регионарными лимфатическими узлами (3.7 мг/кг), легочной тканью (1.7 мг/кг) и периферической кровью (0.8 мг/кг).

Исследована способность опухоли поглощать препарат до лечения цисплатином ($2,5 \cdot 10^{-5}$ г/г) и через три месяца после лечения ($1,8 \cdot 10^{-8}$ г/г).

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭССЕНЦИАЛЬНО ЗНАЧИМЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МАТЕРИНСКОМ МОЛОКЕ

В.Г. Меркулов, Н.А. Барабаш*, М.В. Хабас*

ГНУ «НИИ ядерной физики при ТПУ»,

634050, Томск, пр. Ленина, 2а. E-mail: vva@npi.tpu.ru

**Сибирский государственный медицинский университет,*

Томск, Московский тракт, 2. E-mail: pf@ssmu.net

Оптимальным продуктом для питания детей раннего возраста является грудное молоко, что обусловлено сбалансированностью пищевых компонентов, в том числе и микроэлементов. Недостаток или избыток последних приводит к специфическим нарушениям развития или заболеваниям. В связи с этим нами было изучено содержание йода, селена, железа, цинка и марганца в грудном молоке разных периодов лактации, что в настоящее время является малоизученным вопросом. Выбор элементов определяется как их значимостью для организма, так и ожидаемой дефицитностью для региона.

Нейтронно-активационный анализ благодаря своей недеструктивности и высокой чувствительности наиболее оптимален для анализа таких объектов. Пробы перед облучением подвергались лиофильной сушке, аликвотные части взвешивались и упаковывались в кварцевые или полиэтиленовые ампулы, обеспечивающие герметичность при облучении. В качестве образцов сравнения были использованы злаковая травосмесь (СБМТ-02) и молоко сухое (ИАЕА, МАГАТЭ). При анализе по короткоживущим изотопам (йод, марганец) пробы облучались совместно с эталонами 20-30 секунд, а по долгоживущим (цинк, железо, селен) пять часов в потоке тепловых нейтронов $5,0 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²сек.

Особенностью активационного анализа данных объектов является их интенсивный радиолиз в процессе облучения с возможным образованием летучих металлоорганических соединений, поэтому пробы перед вскрытием охлаждались жидким азотом. Содержимое ампул переносили в измерительные емкости, ампулы промывали этиловым спиртом, который объединяли с сухой частью пробы. Относительное среднеквадратическое отклонение для всех элементов в интервале определяемых концентраций не превышало 10-12%.

Полученные результаты позволяют выявить некоторые органические поражения в организме матери и наметить меры по предотвращению развития патологических изменений у ребенка.

**БЕЗЭТАЛОННАЯ МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ
ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ**

Г.А. Ковальская

Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3. E-mail: kovalska@ns.kinetics.nsc.ru

Элементный анализ биологических образцов рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) проводился в Центре СИ ИЯФ СО РАН. В связи с ограниченным количеством источников СИ, метод РФА СИ в основном применяется для анализа образцов малыми сериями, но разнообразных по своему происхождению. Обеспечить работы по анализу природных объектов полным набором адекватных стандартных образцов состава – задача непосильная. Предложена и обоснована методика количественной интерпретации результатов измерения интенсивности линий характеристического спектра биологических образцов с легкой матрицей при использовании единого тонкого стандарта. Введено понятие базового состава образца, исходя из которого определяется массовый коэффициент поглощения [1]. Аналогичная методика предложена для образцов с легкой матрицей, но с большим содержанием кальция (костные ткани и т.д.), где кальций играет роль как базового, так и аналитического элемента. Созданы соответствующие программы.

Экспериментальное подтверждение предлагаемой методики.

1. Элементный анализ образцов растительной пыльцы, имеющих массовую толщину от 3 до 200 мг/см², с использованием единого тонкого стандарта. После введения поправок наблюдается линейная зависимость интенсивности аналитических линий от массовой толщины образца [1].
2. Анализ тонких образцов атмосферных аэрозолей с параллельным использованием тонких стандартов и международных биологических стандартов в виде таблеток. Совпадение результатов с точностью до статистического разброса.
3. Параллельные измерения элементного состава колонки торфяного болота методом ИНАА (Дубна) и РФА СИ (с использованием предлагаемой методики).
4. Элементный анализ стандартных образцов почвы с использованием единого тонкого стандарта.

Ковальская Г. А. Сибирский экологический журнал, 2000. Т. 7. №1. С. 93—96.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВИТАМИНА В₁ В ФАРМПРЕПАРАТАХ, БИОЛОГИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ОБЪЕКТАХ

Е.В. Михеева, Л.С. Анисимова, Г.Б. Слепченко

Томский политехнический университет, Томск

634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, каф. ФиАХ

E-mail: microlab@tpu.ru

Существенный дефицит витаминов в питании человека и животных привел к необходимости создания широкой гаммы поливитаминных препаратов и витаминизированных продуктов питания. Контроль качества таких продуктов на содержание витаминов является актуальным.

Целью работы являлось исследование и разработка методик количественного химического анализа водорастворимого витамина В₁ (тиамина хлорида и тиамин нитрата) в фармпрепаратах, витаминизированных продуктах питания, премиксах вольтамперометрическим (ВА) методом.

Исследовано ВА поведение тиамин на РПЭ при $E_{1/2} = -1,25$ В в растворах 12 различных фоновых электролитов. В качестве оптимальных выбраны 0,1 М перхлорат и гидрофосфат натрия. Нижняя граница определяемых содержаний (C_n) и предел обнаружения ($C_{min,p}$), рассчитанный по 3- σ критерию соответственно равны 0,85 мг/л и 0,58 мг/л.

Для изучения влияния водорастворимых витаминов С, В₂, В₆, РР и микроэлементов Cu, Zn, Mn, Se, Fe, присутствующих в больших количествах в исследуемых объектах, на ток восстановления витамина В₁ готовили модельную смесь названных выше витаминов и микроэлементов из фармакопейных препаратов и ГСО в соотношении, соответствующем составу поливитаминных драже.

Вольтамперометрические измерения проводили на компьютеризированном анализаторе СТА (ООО «ИТМ», г. Томск) в постоянно-токовом и дифференциально-импульсном режиме съемки вольтамперограмм, серийном полярографе ПУ-1.

В качестве объектов исследования использовали мультивитаминные препараты: «Дуовит», «Макровит», «Гексавит», «Гендевит», витаминизированные подкормки для животных и птиц: «Солнышко», «Иван Иваныч», «Элита», «Рябушка», и др.

Методики экспрессны, время анализа одной пробы не превышает 10-15 минут с учетом пробоподготовки.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

В.А. Федорчук, Л.С. Анисимова, Г.Б. Слепченко

Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ микропримесей

Тел./факс: (3822) 563-860, 563-572, E-mail: microlab@tpu.ru

Расширение числа лекарственных препаратов (ЛП) в результате их синтеза или получения из природных источников, возрастающая доступность лекарств вследствие международного сотрудничества делают необходимым усиление контроля за их качеством. Фармацевтический анализ главным образом предусматривает определение основных компонентов в лекарственных формах, требует наличия аналитических методик и оснащения необходимым современным лабораторным оборудованием.

Наличие большого спектра как органических, так и неорганических соединений, входящих в состав ЛП, предполагает использование разнообразных методов их количественного определения (химические, оптические, электрохимические, хроматографические). Вольтамперометрический (ВА) метод анализа, на наш взгляд, обладает большими достоинствами по сравнению с другими методами благодаря своей экспрессности, высокой чувствительности, дешевизне и простоте проведения анализа.

Широкие возможности метод ВА дает для определения разнообразных групп органических веществ, таких как водо- и жирорастворимые витамины, антибиотики различных групп, флавоноиды, кардиопрепараты, гормоны, ферменты, нуклеиновые кислоты, аминокислоты, белки, сахара и др., а также неорганических: Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, Mn, Ni, Sb, Bi, Ag, As, I, Se, NO_2^- , NO_3^- и др.

Круг объектов анализа при ВА определении достаточно широк: таблетки, капсулы, ампульные растворы, биологически активные добавки, поливитаминные препараты, биологические объекты (сыворотка крови, моча, ткани организма, волосы, ногти), минеральные и другие воды, а также пищевые продукты.

Методики, разработанные на основе метода ВА, могут быть применены в любой аналитической лаборатории нашей страны благодаря простоте и низкой стоимости анализа. Существенным преимуществом также является то, что в настоящее время в России налажен выпуск вольтамперометрических анализаторов, таких как СТА (г. Томск), ИВА (г. Екатеринбург), АВА (г. С.-Петербург) и др., стоимость которых выгодно отличается от зарубежных аналогов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Г.Б. Слепченко, Н.М. Дубова

Томский политехнический университет, ХТФ,

Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: microlab@tpu.ru

В настоящей работе проведены исследования достаточно простым и относительно дешевым методом амперометрического титрования по разработке методики определения кальция в физиологических растворах, находящихся в контакте с биосовместимыми кальциофосфатными покрытиями, нанесенными на используемые в медицине имплантанты. Используются известные реакции осаждения кальция ферроцианидом или оксалатом с последующим окислением указанных титрантов на вращающемся графитовом электроде при постоянном потенциале.

Установлено, что ток окисления ферроцианида калия значительно выше, чем ток окисления оксалат-иона, поэтому все дальнейшие исследования проведены с ферроцианидом калия. Выбраны: потенциал, при котором регистрировался ток окисления ферроцианида – $E=1.0$ В; оптимальная концентрация фонового электролита – 0.01 М ацетат аммония; объемное соотношение фон:спирт, равное 35:65. Соотношение кальция и ферроцианида в осадке в эквивалентной точке, найденное графически из кривой титрования, было равно 1:1, что согласуется с литературными данными. Установлен диапазон определяемых концентраций указанным методом в выбранных условиях определения $1,4 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

При разработке методик учитывалось влияние матрицы пробы, хлорида натрия, который повышал растворимость осадка за счет увеличения ионной силы раствора. Для этого проводили разбавление анализируемой пробы до концентрации, позволяющей проводить определение кальция методом АТ. Для улучшения вида кривых титрования вводился раствор $0,01$ М аммиака.

Проанализированы пробы, находящиеся различное время (от 2 до 10 недель) в контакте с кальциофосфатными покрытиями КФ-29 и КФ-37.

Содержание Ca^{2+} в экстракте от времени контакта физиологического раствора с имплантантом колебалось от 20 до 80 мг/л. Полученные данные позволили объяснить вероятный механизм быстрого врастания имплантанта в костную ткань.

Анализируемые образцы предоставлены Центром ортопедии и медицинского материаловедения ТНЦ СО РАМН (г. Томск).

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛОНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА С ПОМОЩЬЮ ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

В.В. Рогожин, Т.Т. Курилюк

*Якутская государственная сельскохозяйственная академия,
677007, Якутск, ул. Красильникова, 15. E-mail: vrogozhin@mail.ru*

Изобретение относится к медицине и может быть использовано в биохимических лабораторных методах исследования. Цель изобретения - повышение чувствительности и точности определения малонового диальдегида в биологическом материале. Поставленная цель достигается тем, что для анализа используется минимальное количество сыворотки крови или гомогената (0,2-0,5 мл), растворение ТБК и инкубацию образца проводят в присутствии тритона X-100, смесь перемешивают с постоянной частотой колебаний, реакцию останавливают дигидрохверцетином; перед определением оптической плотности образца добавляется трилон Б (для стабилизации окраски) и смесь этанола с хлороформом в соотношении (7:3). В основе метода лежит реакция между малоновым диальдегидом (МДА) и тиобарбитуровой кислотой, которая при высокой температуре и кислом значении рН протекает с образованием окрашенного триметинового комплекса, содержащего одну молекулу МДА и две молекулы тиобарбитуровой кислоты. Максимум поглощения комплекса приходится на 532 нм.

Определение скорости перекисного окисления липидов в отсутствие прооксиданта проводили в следующей последовательности. 0,5 мл сыворотки или гомогената ткани инкубировали 30 мин при температуре 40°C, при постоянном перемешивании с частотой 120 качаний в минуту. Реакцию останавливали 0,2 мл 3 мМ раствором дигидрохверцетина. Затем к исследуемому образцу последовательно добавляли 0,5 мл 1% раствора тритона X-100, 0,2 мл 0,6 М раствора HCl и 0,8 мл 0,06 М рабочего раствора ТБК. Смесь нагревали в кипящей водяной бане в течение 10 мин. Охлаждение проводили при температуре 15°C в течение 30 мин. Для стабилизации окраски добавляли 0,2 мл 5 мМ раствора трилона Б и 5-10 мл смеси этанола с хлороформом в соотношении (7:3). Оптическую плотность измеряли при 532 нм. Контролем служила пробирка, в которую добавляли все эти же растворы, только вместо сыворотки или гомогената добавляли бидистиллированную воду. В расчетах концентрации МДА использовали молярный коэффициент поглощения $156 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛКОГОЛЬДЕГИДРОГЕНАЗЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭТАНОЛА В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

В.В. Рогожин, Т.В. Рогожина

*Якутская государственная сельскохозяйственная академия,
677007, Якутск, ул. Красильникова, 15. E-mail: vrogozhin@mail.ru*

Этанол является самым распространенным соединением растительных и животных тканей, так как может служить энергетическим субстратом клеток, регулировать интенсивность перекисного окисления липидов и проницаемость клеточных мембран. Этанол в тканях живых организмов способен окисляться в присутствии НАД алкогольдегидрогеназой (АДГ).

Используя лиофилизированные препараты АДГ из семян пшеницы, нами разработан селективный способ определения содержания этанола в биологическом материале. Для этого предварительно путем микроперегонки отделяли этанол от сыворотки крови или гомогената ткани, внося 3 мл биоматериала в пенициллиновый флакон. Туда же помещали стеклянные или пластмассовые открытые капсулы, объемом 0,8-1 мл, так, чтобы верхний слой капсулы был на 4-5 мл выше уровня сыворотки во флаконе. В капсулы опускали наконечники охлаждающей системы. Затем нагревали флаконы на водяной бане при 80°C в течение 1 ч. Подготовленная проба может храниться в закрытой капсуле несколько дней.

Перед определением этанола в исследуемом образце строили калибровочную кривую. Для этого определяли активность приготовленного перед измерением раствора АДГ от концентрации стандартных растворов этанола, внося в спектрофотометрическую кювету 1 мл 0,1 М глицин/NaOH буферного раствора, рН 10, 0,1 мл 36 мМ водного раствора НАД, 0,1 мл иоднитротетразолиевого фиолетового, с исходной концентрацией 3,8 мг/мл и по 0,2 мл раствора этанола с концентрацией от 0,75 до 75 мМ. Реакцию инициировали введением 0,2 мл раствора АДГ (активностью 24 МЕ). Измерение оптической плотности фиксировали при длине волны 510 нм на спектрофотометре или ФЭКе. Для определения содержания этанола в исследуемом биоматериале вместо раствора этанола с известной концентрацией вносили в кювету 0,2 мл отгона из капсулы. Используя калибровочную кривую устанавливали концентрацию этанола в образце.

Изобретение может быть использовано в медицине, при проведении судебно-медицинской экспертизы, или с целью диагностики предрасположенности к алкоголизму в наркологической практике, а также работниками ГБДД.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Л.И. Соколова, А.П. Черняев, А.А. Машкина

Дальневосточный государственный университет,

690950, Владивосток, ул. Октябрьская 27, e-mail: sokolova@chem.dvgu.ru

Цефалоспориновые антибиотики (ЦС) – наиболее многочисленный и разнообразный по химической природе класс β -лактамовых антибиотиков, характеризующийся устойчивостью к β -лактамазам грамотрицательных бактерий, пониженной токсичностью, лучшей всасываемостью, более длительным пребыванием в организме. В последнее время эти антибиотики находят широкое применение при лечении различных заболеваний. В клинической практике применяют более 40 ЦС. Выделяют ЦС первого, второго, третьего и четвертого поколения. Нами исследована возможность определения остаточного содержания ЦС первого (цефазолин) и третьего (цефотаксим, цефтриаксон, цефоперазон) поколений в биологических объектах (моча, кровь человека).

Определены минимально детектируемые количества исследуемых ЦС при анализе методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором при оптимальной длине волны. Для цефазолина минимально детектируемое количество составило $0,9 \pm 0,11$ нг, для цефотаксима – $0,3 \pm 0,08$ нг; для цефтриаксона $0,5 \pm 0,07$ нг; для цефоперазона – $0,7 \pm 0,09$ нг (по результатам пяти измерений).

Для выделения ЦС из разбавленных биологических растворов нами предложена методика, включающая концентрирование исследуемых препаратов на модифицированных кремнеземах. Пределы обнаружения ЦС по разработанной методике составили для цефазолина $2,9 \pm 0,10$ нг, для цефотаксима – $1,5 \pm 0,12$; для цефтриаксона $1,3 \pm 0,13$; для цефоперазона – $1,5 \pm 0,12$ нг.

С использованием разработанной методики были исследованы образцы крови и мочи десяти пациентов с диагнозом – пневмония, проходящих курс лечения цефотаксимом в Дальзаводской больнице г. Владивостока. По данным анализа рассчитаны фармакокинетические характеристики препарата: связывание с белками крови достигает 60%, выведение антибиотика мочой – 20-35%. Полученные результаты применялись при планировании дальнейшей антибиотикотерапии.

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОВОДИМОСТЕЙ ПИГМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ рН СРЕДЫ

Б.Б. Танганов, А.В. Цыренжапов*, С.М. Николаев*,

В.Ч.-Д. Гармаев, Н.В. Сячинова

*Восточно-Сибирский государственный технологический университет,
670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40 «В». E-mail: tanganov@rambler.ru*

**Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН,
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. E-mail: ioeb @ bsc. buryatia.ru*

Билирубин является пигментом в биологической жидкости организма, в частности в желчи, который является ядром конденсации поверхностно-активных веществ с последующим литогенезом [Галкин, 2002].

Целью исследования явилась кондуктометрия растворов билирубина при различных рН среды.

В экспериментах был использован химически чистый билирубин (5 мг/мл). В качестве растворителей использовали физиологический раствор и этанол. Моделирование рН среды (5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0) проводили растворами Na_2HPO_4 и KH_2PO_4 [Лурье, 1979]. Кондуктометрию растворов билирубина проводили реохордным мостом P577 с платиновым электродом при температуре 17°C [Ганиткевич и др., 1985]. В качестве контроля использовали билирубин в растворе NaCl (0,9%). Статистическую обработку полученных данных проводили с помощью математической программы обработки результатов «Параб» [Танганов, 1999].

В результате экспериментов установлено, что электропроводность раствора билирубина при рН 5,5 значительно ниже по сравнению с контрольным раствором. При этом излом кривой электропроводности билирубина при рН среды 5,5 определяется при его разбавлении 1/32. Возрастание рН среды сопровождается постепенным повышением электропроводности раствора билирубина. Следует отметить резкое повышение электропроводности раствора при рН 7,5. Излом кривой электропроводности находится при разведении 1/4. При дальнейшем повышении рН среды до 8,0 наблюдается возрастание электропроводности раствора билирубина и излом кривой также отмечается при разведении 1/4.

Таким образом, установлена прямая зависимость между возрастанием рН среды и электропроводностью раствора билирубина.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ КЛЕТОК И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СУСПЕНЗИИ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗАТОРА МИКРОЧАСТИЦ

Г.Н. Шорина, В.Г. Стуров, И.В. Миндукшев*, А.Р. Антонов

Новосибирская государственная медицинская академия, Новосибирск

**Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН,*

Санкт-Петербург, Россия. E-mail: root@def.mail.iephb.ru

В работе представлена информация о применении лазерного анализатора микро-частиц «Ласка-Био» (НПФ «Люмекс», С-Петербург) для количественной оценки агглютинации, агрегации клеток крови, иммунного и неиммунного лизиса клеточных субстанций, а также свойств поверхности и формы клеток.

Прибор работает по принципу малоуглового светорассеяния. Интенсивность рассеяния света от лазерного источника, направленного под углом 90° на кюветы, регистрируется фотодиодами в углах: 2,4,6,8,10,12°. Сигнал из фотодиодов через первичный блок преобразования выводится на РС. Состояние клеток, их взаимодействие, реакция клеток на регулирующие и повреждающие воздействия осуществляется в суспензии клеток, растворенных в солевой среде. Условия оптимального количества клеток и регулирующего воздействия подбирается в каждом конкретном случае.

Программное обеспечение прибора позволяет получать графическое изображение изменения состояния клеток, кинетику их взаимодействия (агглютинация, агрегация и т.д.), визуализированного на угловой диаграмме (индикатрисе), исследующего расчетные параметры: EC50 – значение полумаксимальной эффективной концентрации БАВ, U_{\max} – нормированной (по концентрации клеток) максимальной скорости взаимодействия клеток, обусловленную поверхностными свойствами клеточной мембраны, а также С – концентрации клеток в единице объема (1 мкл).

Используя запатентованную методику малоуглового светорассеяния, апробирован метод функциональной оценки клеточного взаимодействия. Количественная характеристика статуса тромбоцитов основывается на оценки величины EC50, которая связана с чувствительностью P2YADP-пуринорецепторов к АДФ. Вещества, увеличивающие внутриклеточную концентрацию циклических нуклеотидов, конкурентно ингибируют агрегацию. Предварительная активация тромбоцитов (без агрегации) в дальнейшем

УД-5-15

приводит к снижению чувствительности клеток к АДФ. Показана возможность аппаратной количественной регистрации реакции гемагглютинации при использовании минимального объема агглютининов и крови.

В ответ на повышение внутриклеточной концентрации кальция, активируется аденилатциклаза, и при отсутствии дополнительного стимула, необходимого для ее угнетения, клетки переходят в рефрактерное состояние. Было показано, что для развития рефрактерного состояния достаточно только активации клеток. Были оценены временные константы (k) и периоды полуразвития рефрактерного состояния ($t_{1/2}$). Можно предположить следующий сценарий процесса. В ответ на повышение внутриклеточной концентрации кальция, активируется аденилатциклаза, и при отсутствии дополнительного стимула, необходимого для ее угнетения, клетки переходят в рефрактерное состояние. Нарушение в процессе развития рефрактерности может быть одной из причин развития массового тромбоза.

Таким образом, вышеописанный способ количественной оценки перспективен для использования в любых клинико-диагностических тестах, основанных на агглютинации, агрегации, лизисе клеток, преципитации частиц.

Представленный новый метод позволяет оценивать функцию клеток двумя параметрами: EC_{50} и U_{max} , что позволяет количественно характеризовать функциональную активность тромбоцитов и эритроцитов. Данный метод удобен для сопоставления данных из разных серий опытов. Дополнительный графический анализ данных позволяет дать предварительную оценку механизма нарушения клеточного статуса как в условиях эксперимента, так и в клинической практике.

Секция 6.
АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЧИВОСТИ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

К.П. Куценогий, Т.И. Савченко, О.В. Чанкина

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

Новосибирск, 630090, Институтская ул., 3, e-mail: savchenko@ns.kinetics.nsc.ru

Ранее методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) нами были проведены широкие исследования многоэлементного состава атмосферных аэрозолей различных регионов, а также тканей человека и животных. Важным этапом этих исследований является выявление количественных связей между полученными данными. Главными особенностями, с которыми встречаются исследователи при изучении закономерностей в реальной природе, являются сложные многофакторные взаимодействия и широкая изменчивость значений измеряемых параметров. Для оценки закономерностей в распределении концентраций элементов в работах многих авторов используются среднеарифметическое значение измеренных концентраций и среднее квадратичное отклонение в сгруппированном ряду при большом числе объектов. В то же время реальные данные исследуемых объектов во многих случаях имеют достаточно яркие качественные признаки, которые противоречат форме нормального распределения – симметричности функции плотности вероятности относительно среднего значения.

Целью данной работы было выяснение причин асимметрии экспериментальных аналитических данных по концентрациям элементов и поиск функциональных зависимостей более адекватного их описания.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных показали, что распределение измеряемых нами значений концентраций элементов аэрозолей и биосубстратов является асимметричным. Предложена методика описания изменчивости измеряемых нами значений концентраций в различных объектах окружающей среды с использованием интегральной функции и показано преимущество ее применения.

В работе приводятся графическая иллюстрация описания экспериментальных данных и примеры аппроксимации логнормальным распределением концентраций элементов в аэрозолях и крови человека.

КОНЦЕПТУЛЬНАЯ МОДЕЛЬ «НАКОПЛЕНИЕ – СМЫВ» ДЛЯ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

С.В. Темерев, И.В. Индюшкин*

Алтайский государственный университет,

656099, Барнаул, пр. Ленина, 61. E-mail: temerev@mail.ru

**Городской центр ГСЭН, 656049, Барнаул, ул. Радищева, 50*

В работе представлены экспериментальные результаты снегосъемки 2003 г. на опорных площадках промышленного центра и в области его влияния, проведен сравнительный анализ химического состава твердого и жидкого снегового стока. Объектом исследования выбран снежный покров (38 кернов) и подстилающая поверхность (22 образца почвогрунтов) на общей площади около 1200 км². В лабораторных условиях талый снег фильтровали через мембранные фильтры в атмосфере аргона. Твердые частицы снежного покрова, собранные на фильтр, обрабатывали смесью минеральных кислот и анализировали на содержание железа, марганца, меди, кадмия, свинца и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии после атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени. В фильтрате определяли pH, Eh, χ , а также Cu, Cd, Pb, Zn методом инверсионной вольтамперометрии с помощью ртутного пленочного электрода. Объемные концентрации Fe и Mn в фильтрате находили методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии после общего 10-тикратного концентрирования. Дополнительно определяли общее содержание ТМ в водной и кислотной вытяжках из почвогрунтов также атомно-абсорбционным методом. Ранее было установлено, что на поверхности твердых частиц снежной массы преобладает на 80 - 90% неорганический свинец, на органические формы свинца приходится 3 - 9 %, в том числе 2 - 5 % антропогенного происхождения. Полученные аналитические данные для металлов использованы для оценки объемов химического снегового стока металлов в русловую сеть реки Обь в представлениях модели типа «накопление – смыв» для урбанизированных водосборов. Определен общий объем химической нагрузки по металлам на водоток в период снегового паводка 2003 года, оценен вклад снегового стока металлов в формирование речного стока на модельном участке водотока в замыкающем створе мониторинга. Вклад химического снегового стока металлов в объем речного стока составил 5 - 60 %. Полученные величины химической нагрузки на водоток можно проранжировать в ряд Fe (60%) > Zn(25%) > Cu(5%).

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДАМИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

М.Ю. Гузняява, Ю.П. Туров

Институт химии нефти СО РАН,

634021 Томск, пр. Академический, д.3, e-mail: mary@ipc.tsc.ru

В последнее время органические вещества признаны определяющими весь ход гидрогеохимических процессов и техногенеза окружающей среды в целом. Основную часть общего органического загрязнения окружающей среды составляют загрязняющие вещества нефтяного происхождения – сырая нефть, разнообразные продукты ее переработки и отходы после неполного их использования. Вследствие широкой вариабельности состава нефтей, многочисленности источников поступления органических загрязняющих веществ в окружающую среду аналитическим методом для корректного количественного их определения в компонентах окружающей среды и установления источников загрязнения является хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС).

В докладе приведены результаты ГХ-МС анализов при исследовании состава и поведения органических загрязняющих веществ в компонентах окружающей среды – природных водах, донных отложениях и почвах юга Западной Сибири на территориях районов с максимальной техногенной нагрузкой. В результате проведенных работ установлено, что на территории работ основным фактором, определяющим распространение органических загрязняющих веществ, является атмосферный перенос. Показана однородность компонентного состава полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных осадках бассейна р. Томь, что свидетельствует о дальнем транспорте загрязняющих веществ на взвешенных частицах. Возможности ГХ-МС по определению изомерного состава ПАУ и использование для оценки химического загрязнения природной среды «бензпиренового эквивалента» (В.А. Коптюг, А.Г. Аншиц, А.Р. Суздорф и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 1997) показали сверхнормативные уровни загрязнения этими токсичными веществами водных объектов на территории Кемеровской и Томской областей.

По результатам ГХ-МС анализов сформирована региональная база данных по органическим примесям, содержащая сведения о более чем 500 химических соединений, идентифицированных методом хромато-масс-спектрометрии в природных водах, почвах, грунтах и донных отложениях.

РАЗЛОЖЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В СУГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ

Х.С. Тасибеков, С.Е. Батырбекова, М.К. Наурызбаев, А.С. Абрамов

Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби»,

«Центр физико-химических методов исследования и анализа»,

Республика Казахстан, Алматы, ул. Карасай-батыра, 95а,

e-mail: batyrbekova@nursat.kz

Воздействие ракетно-космической деятельности космодрома «Байконур» привело к образованию зон повышенного экологического риска, вызванного поступлением на поверхность Земли высокотоксичного компонента ракетного топлива – несимметричного диметилгидразина (1,1-ДМГ) в результате падений первых ступеней отделяющихся частей ракет-носителей (ОЧРН), работы стартовых и технических комплексов, а также при аварийных ситуациях.

Для выявления особенностей поведения 1,1-ДМГ в почвах районов падения ОЧРН проведены исследования системы суглинистая почва – 1,1-ДМГ в лабораторных условиях. Исследована временная зависимость степени разложения 1,1-ДМГ при различной влажности почвы и характере его распределения.

Экспериментально установлено, что убыль концентраций 1,1-ДМГ в почве происходит с различными скоростями в зависимости от времени контакта и влажности. Максимальное значение скорости разложения наблюдается в первые периоды времени (до 6 суток). Величина периода полураспада при этом составила 2-3 суток. Затем через 2-3 месяца величина периода полураспада возросла до 3-7 недель. Также установлено, что увеличение влажности и отсутствие контакта с кислородом приводит к замедлению процесса разложения 1,1-ДМГ в почве.

Уменьшение концентрации 1,1-ДМГ может быть вызвано различными факторами: испарение исходного вещества, окисление кислородом воздуха, а также химическое взаимодействие с почвой. Если принять убыль вещества в почве, как необратимую реакцию некоторого порядка, тогда ее порядок можно определить исходя из зависимости периода полураспада от исходного количества вещества.

Известно, что в первом приближении порядок реакции указывает на количество веществ, участвующих в данной реакции. Результаты расчетов показали, что взаимодействие 1,1-ДМГ с суглинистыми почвами протекает по реакциям второго и третьего порядка. Поэтому в реакциях разложения 1,1-ДМГ в данных типах почв могут участвовать по меньшей мере еще 1-2 вещества.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФРАГМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ СИБИРСКИХ ТОРФОВ

В.Д. Тихова, М.М. Шакиров, В.П. Фадеева, Н.В. Юдина*

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

**Институт химии нефти СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, 3*

Гуминовые кислоты (ГК), являющиеся природными высокомолекулярными системами нерегулярного строения, представляют собой необычайно сложный объект для анализа. Они являются основным носителем биологической активности препаратов, получаемых из торфов и используемых как регуляторы роста растений. Знание состава и структурных особенностей этих компонентов торфа позволило бы управлять их свойствами в технологических процессах. Предлагаемая методическая основа для количественной оценки элементного и фрагментного состава ГК разного генезиса включает органический элементный и термический анализ, ИК и ЯМР спектроскопию.

Были исследованы следующие гуминовые кислоты:

- выделенные из торфа различного растительного происхождения – мохового (сфагнум), травяно-мохового (фускум), травяного (осока), древесного, древесно-травяного (пушица);
- выделенные из торфа низинного с использованием механохимической активации исходного сырья с различными добавками;
- полученные с использованием различных модификаций методики выделения.

Для проведения оценки различий гуминовых кислот в каждой серии опытов, необходимо было выяснить, насколько значимы погрешности, обусловленные различиями в процессе их выделения и анализа. Для этого были определены доверительные интервалы ($P=0.95$), в которых изменяются параметры элементного и фрагментного состава гуминовых кислот торфа, выделенных по стандартной методике, а именно: % (массовая доля) C ± 1.4 , % H ± 0.6 , % N ± 0.1 ; % (относительное содержание) карбоксильных фрагментов ± 2.8 , ароматических фрагментов ± 3.3 , полисахаридных фрагментов ± 1.7 , алифатических фрагментов ± 2.5 .

ГК из торфов разного растительного происхождения имеют значимые различия по большинству полученных параметров элементного и фрагментного состава.

ГК, выделенные с использованием мехактивации исходного сырья и мехактивации с добавкой целловиридина к исходному сырью, практически не отличаются по параметрам элементного состава, содержанию ароматических и карбоксильных фрагментов как между собой, так и от исходной ГК, полученной без мехактивации. Значимые различия по всем параметрам появляются только при использовании в качестве добавки NaOH.

Использование при осаждении ГК различных минеральных кислот (HCl или H₂SO₄) не оказывает влияния на состав и структуру ГК. Отсутствие стадии деминерализации 10% HCl на первоначальном этапе получения ГК не приводит к значимым изменениям элементного состава, однако заметны отличия во фрагментном составе – увеличение относительного количества ароматических и карбоксильных фрагментов. Использование перегретого пара (130 и 160°C) для обработки исходного сырья приводит к фатальному уменьшению выхода ГК (от 8 до 2%) и резкому изменению состава получаемых продуктов, происходит гидролиз и вымывание карбоксильных и, особенно, полисахаридных фрагментов, за счет этого увеличивается относительное содержание ароматических (до 44-45%).

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МОРСКОГО И ОЗЕРНОГО ПЛАНКТОНА (НА ПРИМЕРЕ БЕЛОГО МОРЯ И ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)

Г.А. Леонова, В.А. Бобров, Ж.О. Бадмаева, В.Н. Ильина

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3, e-mail: leonova@uiggm.nsc.ru*

Использование планктона для мониторинга уровней металлов в природных водах имеет определенные преимущества перед методологией «прямого» измерения концентраций в пробах воды. Планктон отражает реальный уровень содержания металлов в воде исследуемых водоемов, тогда как непосредственное содержание металлов в воде подвержено значительным колебаниям. Более того, в ряде случаев содержание металлов в воде ниже предела обнаружения, и судить о состоянии данного водоема можно только по уровням концентраций металлов в водных организмах.

В результате исследований элементного состава планктона Белого моря (Кандакшский, Онежский, Двинский заливы) с использованием комплекса высокочувствительных аналитических методов (атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный, рентгенофлуоресцентный на базе СИ ВЭППЗ) показано, что концентрации биофильных микроэлементов в планктоне Белого моря значительно выше таковых в планктоне изученных ранее пресноводных бассейнов (озера Западной Сибири) и планктоне открытого океана. Последний факт отражает интенсивность континентального сноса в мировой океан и согласуется с представлениями о потоках вещества в маргинальных фильтрах краевых морей (Лисицын А.П., Купцов В.М., 2003; Романкевич Е.А., 2003). Биогенное вещество, основу которого в пелагиали морей и океанов составляет планктон, определяет судьбу в вертикальных потоках вещества около 50 так называемых биофильных элементов, из которых примененный комплекс аналитических методов позволяет определить как минимум 30.

Для оценки степени концентрирования элементов в планктоне Белого моря вычислены коэффициенты обогащения (КО). Наиболее высокие КО отмечаются для Br, Na, Cr, Zn, Cu, Cd, Sb, Hg, Pb, Se, в меньшей степени для K, Ca, Sr, Rb, Cs. Такие высокие коэффициенты обогащения свидетельствуют о биоаккумуляции перечисленных выше элементов планктоном Белого моря.

К числу биофильных элементов, интенсивно накапливающихся в планктоне озер Алтайского края, относятся Zn, Hg, Cd, Cu.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-05-64638).

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МОРСКОГО ПЛАНКТОНА МЕТОДАМИ РФА СИ И ИНАА

В.А. Бобров, Ю.И. Колмогоров, Г.А. Леонова

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3, e-mail: leonova@uiggm.nsc.ru*

Уникальное свойство планктона извлекать микроэлементы из воды хорошо известно океанологам и отражено в их работах (Виноградова З.А., 1962; Морозов Н.П., Петухов С.А., 1979; Патин С.А., 1980; Лукашин В.Н., 1981; Лисицын А.П., 2001 и др.). Солевой состав морской воды содержит значительно больше концентраций подвижных (растворимых) форм элементов по сравнению с пресноводными водоемами. Традиционно для изучения элементного состава планктона применялся атомно-абсорбционный метод (АА) на ограниченный круг элементов (порядка 10).

Нами использован комплекс аналитических методов РФА СИ и ИНАА, позволивший вести анализ на 40 микроэлементов с сохранением миллиграммовых навесок исходного вещества. Определенные методические трудности при анализе морского планктона в виде исходного воздушно-сухого и озоленного материала вызвано высокими концентрациями Br. В методе ИНАА относительно короткоживущий радиоизотоп Br-82 перекрывает практически весь аппаратный гамма-спектр облученного образца за счет своих десяти интенсивных гамма-линий. В методе РФА СИ бром создает существенное поглощение флуоресцентных линий, к тому же отсутствуют аттестованные образцы сравнения с матрицей (вещественный состав) морского планктона. Корректировка результатов анализа производилась путем сопоставления примененных методов и дополнительно данными по АА. Получена удовлетворительная сходимость данных по воздушно-сухому и озоленному веществу планктона.

В результате выполненной работы установлены значения коэффициентов обогащения (EF) в ряду элементов Br, I, Na, Cd, Cr, Zn, Sb, Cu, Pb, Se, Ca, K, Sr, Sn, Hg от 1000 (Br) до 10 (Hg).

Таким образом, примененный комплекс аналитических методов значительно расширяет группу подвижных (растворимых) элементов в солевом (морском) водоеме, в том числе так называемых биофильных, судьбу которых в вертикальных потоках вещества в пелагиали определяет планктон.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-05-64638).

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ВОДОПОДГОТОВКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
ЕВТРОФИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД**

**Л.М. Кондратьева, В.Л. Рапопорт*, Л.М. Чухлебова,
Г.Ф. Золотухина*, Т.И. Пельих***

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск

**Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск*

680000 Хабаровск, ул. Ким-Ю-Чена 65. E-mail: kondrlm@rambler.ru

Для централизованного водоснабжения г. Хабаровска используются поверхностные воды р. Амур. Специфика загрязнения воды состоит в высоком содержании биогенных элементов и азотсодержащих органических веществ (АОВ), регулярном превышении ПДК по нефтепродуктам, появлении резких химических запахов в период ледостава. В результате водоподготовки на МУП «Водоканал» при хлорировании качество воды, особенно зимой, ухудшается по органолептическим показателям. В период ледостава 2002-2003 г.г. проведены комбинированные исследования эффективности водоподготовки методом сравнительного анализа амурской и питьевой воды, прошедшей водоподготовку, илов из отстойников, загрузочного материала фильтров. Использованы традиционные гидрохимические параметры, биоиндикация, современные физико-химические методы (ИК- и УФ-спектроскопия, газожидкостная хроматография, хроматомасс-спектрометрия). После твердофазного концентрирования 500 л природной воды на селективном сорбенте установлено, что 80% ОВ представлено углеводородами различного генезиса. Проведено групповое разделение концентрата на 7 фракций, путем различных способов последовательного экстрагирования. Получены следующие выводы: амурская вода эффективно очищается от АОВ, моноароматических соединений, растворенных гуминовых и фульвокислот, уменьшается ее цветность; после очистки исчезает запах, сконцентрированный во фракции А-4, имеющей спектральные характеристики индолов; фенолы не являются носителями специфического запаха воды в р. Амур и не влияют на качество питьевой воды; илы из отстойников обладают высокой полифенолоксидазной и пероксидазной активностью и выступают в качестве источников загрязнения питьевой воды летучими веществами; результаты по оценке загрязнения воды фталатами неоднозначны, так как не обнаружено корреляции между усилением запаха и их присутствием в воде; летучие соединения в питьевой воде находятся в виде микропримесей, их можно идентифицировать только после концентрирования и с привлечением высокоточного аналитического оборудования.

**ЭКОГЕОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ИСТОЧНИКОВ
ПИТЬЕВЫХ ВОД УСТЬ-ОРДЫНСКОГО БУРЯТСКОГО
АВТОНОМНОГО ОКРУГА ПО ДАННЫМ МАКРО- И
МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА**

В.В. Коковкин, П.В. Коваль*, Ф.В. Сухоруков, В.Д. Страховенко**,
Б.Л. Щербов**, О.В. Шуваева, Г.А. Белоголовая***

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3, basil@che.nsk.su*

**Институт геохимии им. А.П. Виноградова СОРАН,
Иркутск, 664033, ул. Фаворского, 1а, koval@igc.irk.ru*

***Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука
СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. Акад. Коптюга 3, poligon@uiggm.nsc.ru*

На территории Усть-Ордынского Бурятского автономного округа имеются радиационно-загрязнённые зоны, а также населенные пункты и группы населения, пострадавшие от ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне. Изучение в этих зонах современного состояния компонентов окружающей среды и их влияния на здоровье населения - цель Интеграционного проекта СО РАН № 168.

Качество питьевой воды является одним из существенных факторов риска заболеваемости населения. До начала наших работ было известно о неблагоприятном составе вод, используемых для питьевых нужд в регионе (данные СибГеохи).

Для оценки текущего состояния по качеству питьевых вод в летний сезон 2003 г. проведен отбор проб в нескольких десятках населенных пунктах. Состав проб определен в стационарных лабораториях ОИГГМ СО РАН, ИНХ СО РАН и ИГХ СО РАН методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, потенциометрии, титриметрии и капиллярного электрофореза.

Результаты межлабораторного эксперимента с учетом неоднородности проб удовлетворительно согласуются. Хорошее совпадение наблюдается и по суммам катионов и анионов, что свидетельствует о полноте и правильности проведенных определений. Показано, что только в 10% проб качество вод удовлетворяет требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 по 25 нормируемым параметрам. Остальные 90% неблагоприятны для употребления по числу параметров от 2 до 7. Среди главных неблагоприятных параметров – суммарное содержание элементов 1 и 2 классов опасности, содержание Mn, Fe, нитратов и сульфатов, высокие минерализация, жесткость (Ca+Mg) и величина pH. Употребление таких вод может приводить к «букету» влияющих на здоровье населения неблагоприятных факторов.

Работа выполнялась в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 168.

**АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
МОНИТОРИНГА МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМ**

Л.Т. Ковековдова, М.Г. Блохин*

*Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр
(ТИНРО-Центр). 690600, Россия, Владивосток, ГСП, пер. Шевченко, 4*

Факс: (8-4232) 300751, E-mail: kovekovdova@mail.ru

**Дальневосточный государственный университет.
690950, Россия, Владивосток, Октябрьская, 27*

Щелочной элемент литий является макрокомпонентом литосферы и входит в ткани живых организмов как микроэлемент.

Региональные особенности содержания и изменения концентрации этого элемента, в результате антропогенной деятельности в морской среде дальневосточных морей, не исследованы.

Существующие физико-химические методы определения лития не позволяют устанавливать его концентрацию с высокой точностью в таких многокомпонентных системах, как морские донные отложения, поэтому выбор методов определения лития и последующее установление уровней его концентрации в абиотических и биотических компонентах морской среды были целью данной работы.

Экспериментально доказано, что оптимальная точность и чувствительность определения лития в объектах морской среды достигается при использовании пламенно-эмиссионного метода.

Этим методом было определено содержание лития в морских донных отложениях залива Петра Великого. Диапазон концентраций кислоторастворимых форм элемента находился в пределах от 15 до 200 мкг/г. Процент извлечения кислоторастворимых форм из донных отложений составил 78,8% от валового содержания лития. Максимальные значения диапазона концентраций соответствовали концентрациям элемента в отложениях из районов, подверженных наибольшему антропогенному прессу. Выявлены особенности накопления лития промысловыми моллюсками. В промысловых двусторчатых моллюсках было найдено от 18,8 до 80,3 мкг/г лития.

Таким образом, использование пламенно-эмиссионного метода позволило установить закономерности распределения лития в компонентах экосистемы залива Петра Великого.

РАДИАЦИОННЫЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И АЭРОЗОЛЕЙ В СЕВЕРНЫХ ШИРОТАХ

Н.А. Мельник, А.А. Райских*, П.Н. Корнилов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, д. 26а, Академгородок. E-mail: kuzne_vj@chemy.kolasc.net.ru

**Апатитский центр Госсанэпиднадзора, Апатиты, Мурманская обл.*

Атмосферные осадки и аэрозоли являются потенциальным источником высокой степени опасности, в том числе радиационной, связанной с проникновением их внутрь организма через органы дыхания и значительной эффективности внутреннего облучения. Северные широты характеризуются повышенным уровнем космического излучения, являющегося одной из причин образования ^7Be , который также может стать источником дополнительного облучения населения.

Исследования показали, что анализируемые пробы не содержат техногенных радионуклидов в измеримых количествах. В аппаратурных спектрах концентрированных проб, отобранных в течение недели и месяца, хорошо различим пик полного поглощения гамма-квантов ^7Be с энергией 478 кэВ и ^{40}K с энергией 1461 кэВ. Причем, в аэрозолях обнаружены более высокие содержания ^7Be , чем в атмосферных осадках. Максимальные концентрации ^7Be в атмосферных аэрозолях, которые наблюдались в 2001-2003 г.г., достигают значения равного 1.68 Бк/м^3 , минимальные – в январе 2002 г. – 0.05 Бк/м^3 , при среднемесячном значении – 0.60 Бк/м^3 . Во временном распределении наблюдаются довольно сильные вариации концентраций ^7Be . Установлено, что скачкообразное повышение концентрации ^7Be в атмосферных аэрозолях в феврале-апреле и июле 2002 г., в осадках – весной и осенью является следствием изменения интенсивности космических лучей в стратосфере и процессов стратосферно-тропосферного обмена в атмосфере, которые происходят в периоды межсезонья. Ярким подтверждением этого является увеличение в 4 раза содержания ^7Be в осадках в период событий, происшедших на солнце в октябре 2003 г.

Проведенные исследования показывают, что в северных широтах атмосферные осадки и аэрозоли содержат значительные количества космогенного радионуклида ^7Be , которые могут оказывать большое влияние на живые организмы.

Работа выполнена по проекту РФФИ-север № 03-05-96179.

**ТЕСТ–ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ВОЗДУХА ЖИЛЫХ
И АДМИНИСТРАТИВНЫХ ПОМЕЩЕНИЙ ПОСЛЕ
«ЕВРОРЕМОНТА»**

Ю.Е. Силина, Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман

*Воронежская государственная технологическая академия
394000 Воронеж, пр. Революции, 19; korenman@vgta.vrn.ru*

Актуальная эколого-аналитическая задача состоит в разработке тест–способа оценки загрязненности воздуха помещений жилого и административного назначения, содержащего более 250 соединений различных классов опасности (в том числе формальдегид, аммиак, фенол, ацетон, стирол, хлорвинил, продукты их деструкции, образовавшиеся в результате фотохимических реакций). Источники этих токсикантов – бытовые приборы (особенно на основе пластика, ПВХ), мебель (ДВП, ДСП), строительные материалы, применяемые для внутренней отделки помещений при евроремонте (панели на основе ПВХ, самоклеющиеся пленки, строительные замазки для плитки, полимерные материалы для покрытия потолков, клеи, краски).

Цель исследования – разработка тест–способа определения легколетучих соединений, содержащихся в воздухе помещений после евроремонта. Оценку безопасности воздуха помещений проводили с применением матрицы сенсоров, при этом исключаются стадии концентрирования, фракционирования, транспортировки пробы, пробоподготовки. Способ включает формирование матрицы на основе разнородных массчувствительных сенсоров, алгоритм считывания сигнала при сорбции, качественный и количественный анализ по суммарному аналитическому отклику матрицы, представляемому в виде «визуальных отпечатков» (визуальное сравнение, геометрия «визуального отпечатка» запаха), установление времени окончания эмиссии легколетучих соединений с поверхности строительных материалов в воздух помещений. Разработанный способ с применением матрицы сенсоров позволяет отдельно определять фенол, формальдегид, аммиак и ацетон в воздухе помещений после ремонта с использованием строительной замазки, самоклеющейся пленки, полимерных материалов для отделки потолков.

Предложенный тест–способ рекомендуется для определения токсикантов в воздухе помещений без пробоотбора и пробоподготовки и сопоставления их концентраций с ПДК, а также для установления оптимального времени начала эксплуатации помещений после проведения евроремонта.

МЫШЬЯК И ДРУГИЕ ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ТЕХНОГЕННЫХ ПОТОКАХ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ, ДАЛЬНЕГОРСКИЙ РАЙОН)

С.Б. Стрельбицкая

Дальневосточный Геологический Институт ДВО РАН,
690000, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159

Тел.: (4232)318-750, Факс: (4232)317-847

E-mail: svetik_stb@mail.ru

Горнорудная промышленность является основной отраслью Приморского края, здесь сосредоточены значительные запасы сульфидных руд, переработка которых сопровождается образованием поверхностных техногенных литоаккумуляций с высоким содержанием мышьяка и других тяжёлых элементов.

В августе 2003 года проведены исследования техногенных вод «старого» хвостохранилища Краснореченской обогатительной фабрики (рис.), которая перерабатывала руды месторождений Верхне-Уссурского рудного района. В задачи исследования входило изучение перераспределения и концентрирования As, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni в условиях техногенной системы.

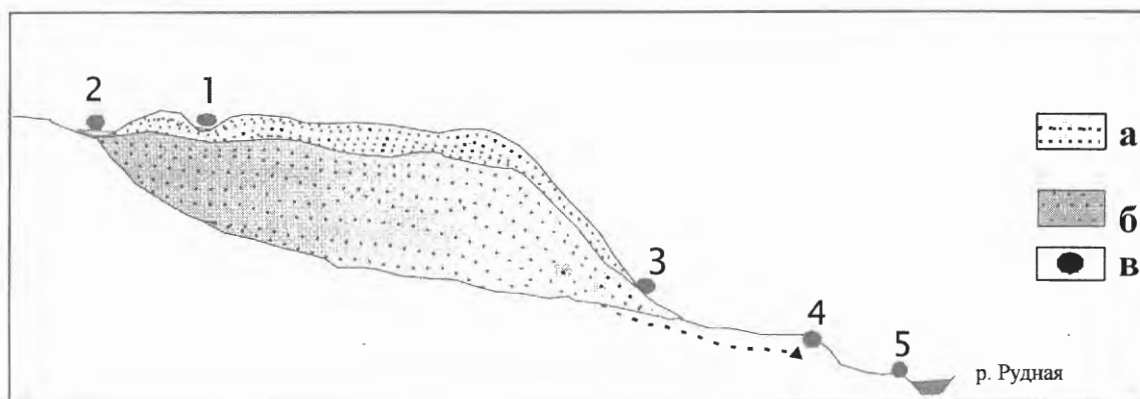


Рис. Схематический продольный разрез через хвостохранилище
(По П.В. Елпатьевскому, 2003)

а – зона окислительных вод;

б – зона восстановительных вод (граница между ними условная);

в – места отбора проб.

В результате отобрано 5 водных проб. Отбор и консервация проб проводились по общепринятой стандартной методике. Нестабильные параметры (рН, t°C) измерялись на месте, используя портативный рН метр (HI 8314).

УД-6-13

Количественный химический анализ проб воды осуществлялся автором в лаборатории аналитической химии Дальневосточного Геологического Института ДВО РАН. Пробы анализировались методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на следующие элементы: Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Co и Ni. С целью увеличения чувствительности определения мышьяка использовалась гидридная установка в сочетании с атомно-эмиссионным спектрометром. Стандартное отклонение не превышало 2% для каждой пробы. Результаты сравнивались с предельно-допустимыми концентрациями для воды рыбохозяйственных водоемов (1997 г.).

В результате проведенного исследования установлено, что в толще хвостохранилища формируются воды с повышенным содержанием всех исследуемых элементов, и по химическому составу отличаются от вод поверхностных водотоков. Максимальные содержания As до 1 мкг/л; Al – 64,49 мкг/л; Fe – 2084; Zn – 10,8; Mn – 600; Cu – 0,928; Co – 0,1 и Ni – 0,3 мг/л, были зафиксированы в водной пробе №1, отобранной на поверхности массива хвостов. Эти воды кислые (рН = 2,6), сульфатно-железистые.

Пройдя через толщу хвостохранилища, воды выходят у подножия дамбы (проба №3) с расходом примерно 30 м³/час, далее техногенный поток уходит в надпойменную террасу р. Рудной и выходит на земную поверхность (проба №4). Эти воды почти нейтральные (рН 6,5). Содержание исследуемых элементов в них значительно меньше, чем в кислых (проба №1). Однако при впадении в р. Рудную (проба 5), концентрация рудных элементов остаётся высокой и составляет для Fe – 37 ПДК, Mn – 700 ПДК и Zn – 230 ПДК.

Таким образом, созданные при обогащении руд техногенные объекты, под воздействием гипергенных процессов, становятся постоянным источником элементов, изменяющих химический состав природных вод и пагубно влияющих на окружающую среду.

Литература

1. П.В. Елпатьевский. Гидрохимические потоки, продуцируемые сульфидизированными техногенными литоаккумуляциями // Охрана окружающей среды. 2003, №2.
2. Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК, ОБУВ вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.:ВНИРО, 1997

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СТОЧНЫХ
ВОД УСТЬ-КАМЕНОГОРСКОГО «ВОДОКАНАЛА»,
ПОСТУПАЮЩИХ В БАССЕЙН ТРАНСГРАНИЧНОЙ
РЕКИ ИРТЫШ**

Е.А. Мамбетказиев, Р.А. Мамбетказиева, К.М. Джигитчиева

*Казахстанско-Американский свободный университет,
492000, Усть-Каменогорск, ул. Бажова, 68, tanya_levina@mail.ru*

В Северо-восточной индустриальной зоне Казахстана сконцентрированы предприятия крупных горно-металлургических комплексов: «Казцинк», «Алюминий Казахстана», «Ульбинский металлургический завод», филиал «ВостокКазмедь» корпорации «Казахмыс», «АЭС УКТЭЦ», УК «Водоканал» и другие. До сих пор территория деятельности Семипалатинского ядерного испытательного полигона представляет собой среду повышенного экологического риска для акватории бассейна реки Иртыш, его жителей, флоры и фауны. И, несмотря на сложившуюся экологически неблагоприятную обстановку, эта река и ее притоки протекают через многие заповедники, заказники, национальные парки и реликтовые сосновые леса. Загрязнение акватории наносит непоправимый урон не только территории нашего государства, но и оказывает отрицательное воздействие на сопредельные государства.

Водные ресурсы области испытывают интенсивную нагрузку от сбросов вод гигантов горно-металлургической промышленности. Чрезмерная концентрация производственных мощностей горно-металлургического комплекса приводит к загрязнению вод бассейна ионами различных металлов, взвесей и других вредных веществ, что ухудшает качество питьевой воды и отражается на состоянии здоровья населения. Так, в водоемы области только за один год сброшено более 86 тыс. тонн загрязняющих веществ, в том числе токсических металлов: цинка – более 125 тонн, меди – более 5 тонн, свинца – около 1 тонны. Сюда же относятся мышьяк, цианиды, кислоты, взвеси и др. В воды притоков Иртыша попадают неочищенные шахтные воды и шахтные воды самопроизвольного разлива бесхозных рудников. Коммунальные стоки дополнительно дают загрязнения за счет нитритов, нитратов, соединений фосфора, органических соединений и т.д., что отражается на показателях ХПК и БПК.

УД-6-14

Ухудшение качества вод Иртыша представляет серьезную опасность как потенциальный источник загрязнения вод Мирового океана, т.к. река Иртыш является притоком реки Оби, впадающей в Северный Ледовитый океан. В значительной мере эту проблему можно решить в результате готовности немецкой и российской сторон к передаче нам ноу-хау по применению современных технологий, которые успешно внедрены в Германии и России по возрождению рек Рейна и Волги. Это приоритетное экологическое направление решалось в рамках региональной программы «Чистая вода» на Усть-Каменогорском «Водоканале». Применение оптимальных флокулянтов марки Praestol (на основе акриламида и сополимеров с анионными и катионными свойствами) в сочетании с современной технологией (в системе автоматического дозирования и управления) в значительной мере (от 25 до 80%) решают экологические проблемы чистой воды бассейна трансграничной реки Иртыш. Для мониторинга качества воды бассейна реки Иртыш необходимо осуществлять регулярные лабораторные определения классического био-физико-химического анализа речных вод, почвы и атмосферы по единому графику для всех точек отбора проб в строго определенное время суток.

Нарастающие антропогенные нагрузки нуждаются в совершенствовании законодательных актов и международных соглашений по решению проблем использования и охраны водных ресурсов трансграничных бассейнов на основе принципов экологической безопасности и экономической интеграции государств, в частности, сопредельных по Иртышскому бассейну – России, Казахстана, Китая.

Секция 7.

**МЕТРОЛОГИЯ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ
МЕТОДИК АНАЛИЗА, БАЗЫ ДАННЫХ**

ГРАДУИРОВКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

В.И. Калмановский, Д.Б. Китаев

Региональный центр экологического мониторинга

606025 г. Дзержинск Нижегородской обл. E-mail: bsvel@sinn.ru

В конце 2002 г. введены в действие новые нормативные документы: изменения к ГОСТ Р 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений» и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (части 1-6) «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Они существенно изменяют требования к содержанию, разработке, оформлению и аттестации методик количественного химического анализа (МКХА).

В дополнение к погрешности введены новые формы выражения характеристик точности измерений: показатели прецизионности и правильности или неопределённости. Установлены жёсткие сроки внесения обязательных изменений в действующие МКХА.

В докладе приведен анализ показателей качества методик анализа: сходимости, промежуточной прецизионности, воспроизводимости и правильности. Материал иллюстрирован примерами МКХА, основанными на методе хроматографии.

Рассмотрена неопределённость как характеристика качества результата анализа. Обсуждено выявление источников неопределённости и их оценка на основе анализа физической модели и структурной схемы МКХА.

Проанализирована процедура разработки методик количественного хроматографического анализа. Рассмотрены вопросы построения градуировочных характеристик (ГХ) и оценки их метрологических свойств. Математические приёмы построения ГХ, основанные на методе наименьших квадратов, позволяют получить желаемый характер зависимости погрешности ГХ от определяемого содержания. Поэтому их выбор связан с назначением методики.

Рассмотрены вопросы оперативного контроля точности результатов анализа, включающие методы оценки сходимости, промежуточной прецизионности и правильности.

На основе опыта работы аккредитованной метрологической службы обсуждаются вопросы аттестации методик анализа.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ОСНОВЕ БАНКОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

К.С. Лебедев

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева,

301665, Новомосковск Тульской обл., ул. Дружбы 8. E-mail: analitika@novomoskovsk.ru

Рассматривается общий подход к решению одной из наиболее массовых задач аналитической практики – качественный анализ органических соединений по спектральным данным. Он основан на использовании банков данных типа «структура соединения – спектр» и предусматривает выполнение следующих основных операций:

- поиск в банке данных соединений, спектры которых наиболее близки предъявленному;
- анализ результатов поиска с целью идентификации ранее описанных соединений и получения сведений о строении соединений, спектры которых отсутствуют в банках данных (молекулярная масса, элементный состав, структурные фрагменты);
- генерирование на основе выявленной информации структурных гипотез и их ранжирование с целью выбора наиболее вероятных для изучаемого соединения;
- проверка структурных гипотез на соответствие предъявленным спектрам.

Каждая из этих операций включает собственный набор программных средств, позволяющих решать аналитические задачи, как по отдельным видам спектров (масс-, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР), так и по некоторым их комбинациям.

Структурная задача решается «шаг за шагом» путем уточнения, дополнения и расширения сведений о строении изучаемого соединения, начиная от определения молекулярной массы и кончая получением списка наиболее вероятных структурных формул. На каждом этапе формируются ранжированные списки решений, среди которых с высокой степенью вероятности (как правило, более 95%) находятся правильные ответы.

Эффективность подхода и реализованных на его основе компьютерных методов демонстрируется на примерах решения задач идентификации ранее описанных соединений, определения молекулярной формулы, функциональных групп, крупных фрагментов и полной структурной формулы неизвестного соединения с использованием различных видов спектров (масс-, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР).

МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

И.А. Питерских

*ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
620219, Екатеринбург, ул. Красноармейская д.4. E-mail: piterskikh@uniim.ru*

Качество анализа объектов окружающей среды (ООС) характеризуется прежде всего точностью полученных результатов. Повышение или достижение требуемой точности результатов невозможно без стандартных образцов (СО) состава и свойств веществ и материалов, которые являются основным средством обеспечения единства измерений и используются для градуировки и поверки средств измерений, метрологической аттестации и контроля погрешности методик количественного химического анализа (КХА). СО состава растворов химических веществ менее универсальны, чем СО состава чистых веществ, но более удобны в практике массовых анализов, так как предназначены для метрологического обеспечения конкретных методик КХА. И хотя в настоящее время некоторые организации интенсивно ведут разработку государственных СО состава растворов тех химических веществ, содержание которых в ООС подлежит контролю в соответствии с нормативными документами, номенклатура таких СО по-прежнему ограничена. Государственный реестр утвержденных типов СО содержит несколько десятков типов СО состава растворов неорганических анионов и катионов, значительно меньше – пестицидов и других токсичных органических соединений.

Одной из причин сложившейся ситуации является то, что аналитики, не четко представляя себе те метрологические нормы и правила, которые необходимо соблюдать при разработке СО состава и свойств веществ и материалов, либо исключают этот вид деятельности из сферы своих интересов, либо представляют на экспертизу в Головной орган Государственной службы СО – ФГУП «УНИИМ» материалы, не соответствующие требованиям нормативных документов государственной системы обеспечения единства измерений.

Для установления основных метрологических характеристик СО состава растворов химических веществ (аттестованного значения СО и его погрешности) в настоящее время чаще всего применяют два способа: 1) по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления; 2) по аттестованным методикам КХА (метод прямой передачи размеров единиц концентрации). В докладе рассмотрены достоинства и недостатки этих способов, а также условия и примеры использования методов КХА при их реализации.

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ СРЕД. СОСТОЯНИЕ МИРОВОЙ И ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КОЛЛЕКЦИИ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Л.Л. Петров, Е.А. Анчутина, И.Н. Мысовская, Л.А. Персикова, В.Е. Суслопарова

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

Известно, что любые аналитические работы требуют обеспечения качества получаемой информации, а одним из основных средств его обеспечения являются стандартные образцы (СО). Стандартных образцов состава различных природных и техногенных сред существует в мировой аналитике сотни тысяч. Мы обратим внимание в данном сообщении только на многоэлементные СО (имеющие более 10 аттестованных оценок) природных сред, широко применяемых в аналитических проектах, связанных в первую очередь с геохимическим картированием и другими проектами регионального плана. Структура сообщения приведена ниже.

- Рассматриваются основные объекты анализа: их перечень, различия в их химическом составе.
- Иллюстрируется сближение составов горных пород и почв с сухими остатками вод и озолёнными субстратами.
- Перечисляются источники информации по стандартным образцам: от обзоров К. Govindaraju (1994) до электронной базы МАГАТЭ.
- Многоэлементные СО состава магматических и метаморфических пород алюмосиликатного состава (диаграммы, таблицы).
- Многоэлементные СО метаморфических пород карбонатного состава.
- Многоэлементные СО состава осадочных пород (речные, озерные, морские осадки).
- Многоэлементные СО состава растительных материалов.
- Многоэлементные СО состава животных тканей.
- Многоэлементные СО золы углей.

Обсуждение, посвященное современному состоянию мировой и отечественной коллекций СО состава природных сред. Краткое резюме по поводу направления дальнейших исследований по проблеме СО природных сред.

СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ КАЧЕСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ И БИОМАТЕРИАЛОВ

С.С. Беднаржевский, Г.Ю. Сажин^{*}, Г.И. Смирнов,

Ю.С. Шафринский, Н.Г. Шевченко^{**}

*Сибирское отделение Международного института нелинейных исследований РАН,
Новосибирск, НСО, Краснообск, e-mail: vostok_kcb@online.nsk.su*

**Министерство сельского хозяйства РФ, Москва*

***Сургутский государственный университет, Сургут, e-mail: sng@surgu.ru*

Эффективное применение существующих и разработка новых высокоточных методов и технологий экологического анализа токсических микропримесей в объектах окружающей среды, агросырье и продуктах его переработки требует наличия соответствующего метрологического обеспечения – стандартных образцов (СО) состава анализируемых сред.

До 1970 г. в нашей стране и за рубежом не было аттестованных СО состава горных пород, почв и растений. Начальными звеньями создаваемой системы СО состава природных веществ и материалов для экоаналитического контроля окружающей среды стали государственные стандартные образцы (ГСО) горных пород [1], почв [2] и растительных материалов [3] (по три образца каждого объекта), созданные в 1974, 1976 и 1978 гг., соответственно. Затем, в 1983 г., были разработаны двенадцать разных ГСО состава четырех типов почв с числом аттестованных компонентов от 35 до 40 фоновой, средней и повышенной концентраций. Кроме того, в 1995 г. были изготовлены пять ГСО состава почв, аттестованные на большое количество агрохимических показателей (до 40), включая подвижные формы микроэлементов, в том числе тяжелых металлов [4].

Завершающим этапом исследований по формированию системы эталонов для идентификации качества пищевых продуктов и биоматериалов были СО состава: золы биоматериалов (ГСО 7870-2000, комплект СОЗБМ), растительных материалов (ГСО 8242-2003, комплект СОРМ), алкогольной продукции (водок, спиртов и др., всего двадцать три СО) [3, 4, 5]. В ГСО 7870-2000 и ГСО 8242-2003 аттестованы тяжелые металлы,

УД-7-5

Sr^{90} , Cs^{137} и др. элементы (всего от 32 до 49 показателя). Эти СО предназначены для калибровки приборов и контроля точности измерений показателей качества и безопасности агросырья, пищевой продукции животного и растительного происхождения, различных биоматериалов.

В исследованиях по созданию описанного унифицированного экоаналитического комплекса СО было задействовано более 300 аналитических лабораторий из России, СНГ, а также США, Германии, Италии, Болгарии, Польши, Венгрии и других стран.

Область применения созданной системы СО: лаборатории, исследующие химический состав почв, растительных материалов, кормов, пищевой продукции, медицинских сред и других веществ и материалов биологического происхождения.

Литература

1. Шафринский Ю.С., Таусон Л.В. и др. Геохимические стандарты магматических горных пород. – В кн.: Ежегодник 1974. Новосибирск: Наука, 1976, С. 370-376.
2. Шафринский Ю.С., Важенин И.Г. и др. Стандартные образцы почвенных масс, их изготовление и использование. – Почвоведение, 1977, № 7, С. 111-118.
3. Сажинов Г.Ю., Беднаржевский С.С. Экологическая безопасность пищевой продукции. – Новосибирск: СО МИНИ РАН, 1999. – 416 с.
4. Беднаржевский С.С., Харитонов С.Г., Шафринский Ю.С., Шевченко Н.Г., Клок Д.А. ГСО для контроля качества и идентификации агро- и пищевой продукции растительного происхождения. // Партнеры и конкуренты. – 2003. – № 8, – С. 55.
5. Беднаржевский С.С., Шевченко Н.Г. Идентификация качества алкогольной продукции. – Новосибирск: СО МИНИ РАН, 2003.– 309 с.

ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ИОНИТОВ

О.В. Бородина, Н.М. Иголинская*, А.В. Гуляева, А.С. Злобина, С.П. Туркина

ЗАО «Токем», 650099, Кемерово, Карболитовская, 1. E-mail: kumskov@tokem.ru

**Кузбасский государственный технический университет,
650026, Кемерово, Весенняя, 28. E-mail: igolinsky@gradlan.ru.*

Действующие в настоящее время в контроле качества ионитов ГОСТ не имеют приписанных метрологических характеристик погрешности, регламентируемых в МИ 2336 – 2002 и ГОСТ Р ИСО 5725 – 2002. В некоторых случаях указана только характеристика повторяемости (сходимости, по прежней терминологии).

Объективная проблема качества методик – отсутствие стандартных образцов (СО), аттестованных смесей, метод «введено – найдено» не приемлем. В связи с этим оценить правильность методик нельзя. При проведении определения динамических показателей качества ионита на одних и тех же образцах в разных лабораториях в один и тот же период получают противоречивые результаты. Критерии приемлемости результатов и межлабораторной воспроизводимости отсутствуют.

При испытании ионитов в динамических условиях по ГОСТ отсутствует стандартное оборудование (хроматографические колонки, регуляторы скорости потока жидкостей, автоматический контроль насыщения и др.). В итоге сложно обеспечить единство измерений даже в условиях сходимости.

При введении входного контроля качества ионитов у потребителя (ГРЭС, ТЭС), проблема еще больше обостряется. Из-за недостатка опыта аналитического обслуживания хроматографической установки при отсутствии нормируемых показателей погрешности и СО повышается вероятность нарушения достоверности анализа (ошибки контроля I и II рода, когда качественная партия бракуется, и, наоборот, некачественная признается годной). Анализ трудоемкий (3 – 4 суток, 4 – 5 циклов, 2 или 4 смены операторов), экономически обременителен, и получение не достоверных результатов для изготовителя и потребителя убыточно.

В КузГТУ разработаны ускоренные методики определения динамических показателей ионитов (А.С.2036159), которые имеют метрологические характеристики, полученные расчетным способом. Но правильность их не оценена и поэтому они без дополнительного сравнения со стандартным методом или межлабораторного эксперимента не могут быть аттестованы.

**ПРОГРАММНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. НОВАЯ ВЕРСИЯ**

А.А. Зирка, Л.Н. Шабанова*

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

630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

**ООО Химполитех, Новосибирск, ул. Зеленая Горка, 1*

Методы количественного химического анализа (КХА), используемые в аккредитованных лабораториях, должны быть метрологически аттестованы.

В 2002 году вступил в силу новый государственный стандарт Российской Федерации «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» (ГОСТ ИСО 5725-4 – 2002). В соответствии с этим документом была выпущена рекомендация ФГУП «УНИИМ» Госстандарта России МИ-2336-2002, регламентирующая методы оценки показателей точности, правильности и прецизионности методик КХА.

В соответствии с требованиями этих нормативных документов, нами была разработана новая версия программного продукта METROLOG. Программа дает возможность:

1. Обращать результаты экспериментов по оценке точности, правильности и прецизионности методики КХА.
2. Обращать результаты анализа, полученные при проведении оперативного контроля метрологических характеристик методик КХА с выдачей протокола контроля.
3. Обращать совокупность результатов оперативного контроля с целью проверки статистической подконтрольности аналитического процесса.
4. Обращать результаты экспериментов по определению погрешности пробоотбора.

В отличие от предыдущих пакетов, сделанных под DOS, данная версия программы METROLOG разработана под операционную систему Windows и хорошо сочетается с приложениями пакета Microsoft Office.

ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ИНФОРМАЦИОННЫХ ПРОГРАММ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

А.Г. Терещенко, О.В. Терещенко, Т.В. Толстихина, В.А. Терещенко,
Е.И. Короткова*, Н.П. Пикула*

*НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете,
634050, Томск, пр. Ленина, 2а, e-mail: git@hvd.tpu.ru*

**Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 43*

Необходимость использования в практике химических лабораторий автоматизированных информационных систем (АИС), повышающих прозрачность и, в конечном итоге, управляемость производственного процесса, сегодня ни у кого не вызывает сомнений.

В НИИ ВН ведется разработка нескольких поколений АИС для химических лабораторий. В настоящее время завершена работа над лабораторно-информационной системой (ЛИС) «Химик-аналитик», необходимой для оптимизации деятельности лабораторий на уровне лаборантов и инженеров, и начались работы по созданию ЛИУС – управленческой программы, удовлетворяющей потребности руководства лаборатории в контроле, планировании и управлении. ЛИС «Химик-аналитик» охватывает все основные функции лаборатории и обеспечивает выполнение следующих задач:

- ведение электронных лабораторных журналов с метрологической обработкой и контролем результатов анализа, включая вспомогательные журналы приготовления растворов, учета прихода и расхода реактивов, химпосуды и оборудования;
- внутрилабораторный контроль в соответствии с ГОСТ 5725-2002 и МИ 2335-2003;
- автоматизированный документооборот аналитической лаборатории;
- статистическая обработка результатов измерений и представление их в выходных документах лаборатории в виде отчетов, протоколов анализов и графиков;
- организация системы менеджмента качества лаборатории.

В процессе создания компьютерных программ для аналитических лабораторий у разработчиков возникало множество различных затруднений, которые успешно разрешались. Чаще всего эти затруднения связаны с нормативной документацией:

УД-7-8

- либо с неудовлетворительным ее качеством (например, до сих пор отсутствует добротный документ, регламентирующий процедуру расчетов и представление результатов калибровочного графика – градуировочных зависимостей);
- либо с заменой устаревшего или появлением нового нормативного документа (например, появление нового ГОСТ Р ИСО 5725-2002);
- либо с неправомерным игнорированием отдельными разработчиками методик требований нормативных документов;
- либо с какими-то особенностями самих методик количественного химического анализа (КХА), например:
 - а) достаточно часто в методиках проведения анализа какой-либо пробы масса навески для приготовления аттестованной смеси дается исходя из химической формулы вещества с точностью до 4-ого знака, без учета содержания основного вещества в навеске. Если задаваться содержанием основного вещества 99 %, то программа выдает значение концентрации аттестованной смеси, отличающееся от указанного в методике уже во 2-ой или 3-ей значащей цифре.
 - б) кроме методик КХА, встречаются методики по измерению физических характеристик, имеющие свои особенности, которые также необходимо отразить в программе. Например, при измерении вязкости существует еще один более низкий уровень измерений – ниже параллельных измерений. При определении шума прерывистого и локальной вибрации есть такие показатели, как «уровень звука», «корректированный уровень вибрации», конечный результат для которых рассчитывается не как среднеарифметическая величина, а как среднегеометрическая.

**О СИСТЕМЕ ДОБРОВОЛЬНОЙ СЕРТИФИКАЦИИ
ИНФОРМАЦИОННЫХ УСЛУГ ПО ВОПРОСАМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОБРАЩЕНИИ НА РЫНКЕ
ЛАБОРАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ**

В.В. Толмачев

*ФГУП «УНИИМ» - Уральский научно-исследовательский институт метрологии при
Госстандарте РФ, 620000, Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4, tow@sommet.ural.ru*

Создание Системы сертификации поставщиков лабораторного оборудования и средств контроля преследует три цели, обозначенные в законе «О техническом регулировании»:

1. с помощью независимой и компетентной третьей стороны удостоверить, кто из продавцов и производителей лабораторного оборудования и средств контроля соблюдает требования закона «Об обеспечении единства измерений»,
2. помочь покупателям в компетентном выборе поставщиков продукции и услуг,
3. способствовать повышению конкурентоспособности продукции и услуг на российском рынке лабораторного оборудования.

Подтверждение соответствия в Системе осуществляется для информирования потребителей о соблюдении поставщиками требований ГСИ при выпуске, продаже и импорте лабораторного оборудования и средств контроля.

В Систему сертификации поставщиков лабораторного оборудования входят: руководящий орган Системы – ФГУП УНИИМ; Совет Системы, создаваемый из заинтересованных организаций; органы по сертификации, уполномоченные руководящим органом; заявители на проведение сертификации. Работа по сертификации осуществляется экспертами, прошедшими обучение в учебном центре «Метрон» и аттестованными руководящим органом Системы.

Процедура сертификации включает в себя: подачу заявки на сертификацию, рассмотрение и принятие решения по заявке, оценку соответствия заявителя требованиям ГСИ, принятие решения о выдаче (отказе в выдаче) сертификата, выдача сертификата соответствия, инспекционный контроль за сертифицированной услугой.

Выдаваемый сертификат содержит следующую информацию, важную для потребителя: обладатель сертификата, его контактные данные; наименование продукции, продаваемой с соблюдением требований ГСИ, изготовитель продукции, основание для выдачи сертификата, место нанесения знака соответствия.

Стендовая сессия I.
ХИМИЧЕСКИЕ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ЗОЛОТОНОСНЫХ КОМПЛЕКСАХ МРАМОРСКОЙ ЗОНЫ СМЯТИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

О.Б. Азовская, Л.Н. Баженова*, О.В. Корякова*, И.Я. Кошечева**, Л.М. Сомова*,
М.Ю. Янченко***

ОАО Уральская геологосъемочная экспедиция, Екатеринбург;

**Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург;*

***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва;*

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

Органическое вещество (ОВ) принимает активное участие в различных рудных процессах. Это определяет необходимость изучения ОВ на известных месторождениях и при проведении прогнозных или поисковых работ. Было изучено рассеянное ОВ из золотосодержащих пород: мраморов, углеродисто-кварцевых метасоматитов и кор выветривания. ОВ из кор выветривания выделяли флотацией. Необходимость обогащения проб, содержащих ОВ, вызвана помехами, вносимыми минеральной частью. Для выделения ОВ карбонатную матрицу обрабатывали растворами HCl и HF для разрушения и удаления минеральной составляющей. Нерастворимый остаток был исследован с помощью ТА, РСА, ИКС и элементного (CHNS) анализа. При кислотном разложении идёт потеря «легких» углеводородных фракций. Экстракция гексаном выделяет в основном углеводородную часть ОВ, что приводит к обогащению остатка графитом и графитоидами, а также высокомолекулярными ароматическими соединениями с полярными группами, содержащими N, O, S.

Результаты свидетельствуют о неполном преобразовании (графитизации) ОВ, а присутствие S и N – о возможном образовании металлорганических комплексов, в том числе и с Au. Преобразование ОВ на определенных стадиях рудного процесса приводит к совместному отложению скрытокристаллического и тонкочешуйчатого графита, графитоидов, антраксолита и тонкого микронного золота, что наблюдается в образцах пород Мраморской зоны. В составе углеродистого вещества присутствуют тонкочешуйчатый и скрытокристаллический графит (60-80%), шунгит + битумоиды (антраксолит, кериты) (15-30%), иногда – нефтеподобные продукты (5-20%).

Наличие углеводородных компонентов, низкая степень преобразования (графитизации) рассеянного ОВ Мраморской зоны, которая не соответствует уровню метаморфизма вмещающих пород, свидетельствуют о более позднем наложенном характере ОВ.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СУЛЬФИДОБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ ПРОИЗВОДНЫМИ
ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Н.Н. Аветисян, В.К. Чеботарев

Рубцовский индустриальный институт, Рубцовск, e-mail: rii@inst.rubtsovsk.ru

Производные дитиофосфорной кислоты, как и другие серосодержащие аналитические органические реагенты, дают прочные внутрикомплексные соединения с сульфидобразующими ионами металлов. Отличительная особенность этих реагентов – избирательное взаимодействие с ионами металлов, высокая устойчивость как самих реагентов, так и их комплексов в сильнокислых средах, малая растворимость в воде. Применяя в качестве титрантов дитиофосфаты с различным числом углеродных атомов в радикале, можно значительно повысить селективность потенциометрического титрования и определения многокомпонентных смесей.

Потенциометрическим методом и методом линеаризации кривой титрования определены произведения растворимости дитиофосфатных комплексов серебра (I), ртути (I, II), меди (I), таллия (I, II), палладия (II), свинца (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), никеля (II), олова (II), висмута (III), сурьмы (III), индия (III), мышьяка (III), галлия (III), селена (IV) и теллура (IV) со всеми изучаемыми дитиофосфатами.

Эти данные послужили основой для прогнозирования возможности использования данных органических реагентов в потенциометрическом анализе и избирательности их действия. В качестве критерия дифференцированного титрования компонентов использована степень продвижения аналитической реакции. Теоретические расчеты подтверждены практически.

Лучшими реагентами для потенциометрического титрования исследуемых металлов являются: для титрования меди – дигептил- и диоктилдитиофосфаты калия; кадмия – динонилдитиофосфат; никеля – дицедилдитиофосфат; цинка – дидецил- и диундецилдитиофосфаты калия.

Разработанные методики потенциометрического определения металлов апробированы на стандартных образцах и используются в заводских лабораториях.

Результаты определения всех элементов отличаются хорошей точностью. Относительная ошибка определений не превышает 1,0 %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II, III) РЕАГЕНТАМИ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

А.Г. Аксенова, Н.А. Гавриленко, Г.М. Мокроусов

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

Разработка экспрессных и простых методов определения железа (II, III) в природных и питьевых водах является важной задачей аналитической химии. Это связано с его высокой распространенностью в объектах окружающей среды и медико-биологическим действием избытка ионов железа на организм человека.

Показана возможность применения оптически прозрачной полиметакрилатной матрицы, модифицированной реагентами, в качестве индикаторной системы для определения железа (II, III). В качестве реагентов использовали 2,2'-дипиридил и о-фенантролин, применяемые при фотометрическом определении общего содержания железа в анализе вод.

Подобраны оптимальные условия иммобилизации реагентов в полиметакрилатную матрицу. Иммобилизацию реагентов проводили их сорбцией из 0,5%-ного водного раствора в течение 5 минут. Реагенты достаточно прочно связываются с полиметакрилатной матрицей, что предотвращает вымывание реагента и продуктов аналитической реакции при последующем использовании данного материала в качестве индикатора в жидких средах.

Иммобилизованные реагенты сохраняют свои аналитические свойства. Спектры светопоглощения полиметакрилатной матрицы, содержащей 2,2'-дипиридил или о-фенантролин, после контакта с раствором железа (III) с добавлением аскорбиновой кислоты имеют общий вид со спектрами поглощения комплексов железа (II) с 2,2'-дипиридилом или о-фенантролином в растворе.

Исследована кинетика сорбции железа полиметакрилатной матрицей, содержащей реагенты, определен состав образующихся при этом комплексов и их константы устойчивости в полимерной фазе.

Разработана и апробирована методика твердофазно-спектрофотометрического и визуального определения железа (II, III) в модельных растворах и минеральных водах с использованием данного материала. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,04-1,00 мг/л и 0,04-5,00 мг/л, соответственно, для твердофазно-спектрофотометрического и визуального определения, предел обнаружения – 0,01 мг/л.

**СТАЦИОНАРНЫЙ, ПОГРУЖНОГО ТИПА, АВТОМАТИЧЕСКИЙ,
СВЕТОВОДНЫЙ РЕФРАКТОМЕТР ДЛЯ
НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ СОСТАВА ЖИДКИХ СРЕД В
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

**А.М. Алексеев, М.Б. Винниченко, С.А. Клемешев, В.М. Немец,
С.Г. Парчевский, Д.А. Прохоров**

*НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1*

E-mail: apver@paloma.spbu.ru

Основным элементом (датчиком) световодного рефрактометрического анализатора является U-образный многомодовый стеклянный световод. При погружении световода в контролируемую жидкость через его боковую поверхность выходит часть излучения, величина которой зависит как от соотношения коэффициентов преломления материалов световода и жидкости, так и от отношения радиуса изгиба световода к его диаметру. Анализатор содержит блоки датчика и индикации. Световод блока датчика представлен изогнутым стеклянным стержнем диаметром 5-7 мм. Радиус изгиба его составляет 60 мм. Свет от светодиода, помещенного на одном торце световода, проходит через последний и улавливается фотоэлементом, размещенным на другом торце световода. Кроме того, этот блок включает в себя термодатчик для непрерывного контроля температуры жидкой среды, усилители сигналов, генератор, задающий режим работы световода, и часть узла обработки сигналов. Несущим элементом блока датчика является фланец, с помощью которого через уплотнения блок датчика крепится к технологической магистрали. Уплотнения световода, проходящего через плоскость фланца, позволяет выдерживать давление жидкости до 4 атм. Непогружаемая часть блока датчика имеет теплозащиту от нагретой технологической магистрали. Блок индикации включает и узел обработки поступающих сигналов, преобразующий их для дальнейшего использования в системе автоматического измерения. В этом блоке расположен и узел питания анализатора. Индикация результатов измерения в тех случаях, когда требуется определение того или иного компонента жидкости осуществляется цифровым способом в единицах концентрации (например, в случае измерения содержания сахара в технологических растворах при ее производстве), а также иным, по согласованию с потребителем, способом. Модель такого анализатора прошла испытания на технологической линии производства сахара на Волоконовском (Белгородская обл. РФ) заводе.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ВАНАДИЯ (V) В РАСТВОРАХ

Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, Д.С. Серикпаева, М. Казбек

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
470074, Караганда, Казахстан, ул. Университетская, 28,
E-mail: amerhanova@chem.kargu.krg.kz*

Вопросы экологии в настоящее время являются актуальными и требуют для их разрешения наличия высокоэффективных, точных методов определения и извлечения макро- и микроколичеств различных элементов. Учитывая специфику такой области, как нефтехимия, кратко остановимся на аналитических проблемах энергоносителей, в частности нефти и ее фракций. Одна из важнейших составляющих гетероатомных компонентов нефти – это ванадийсодержащие соединения. Поэтому извлечение и определение ионов ванадия в растворах актуально на сегодняшний день.

Целью настоящей работы является оценка возможности извлечения и определение ионов ванадия в растворах. Особое внимание уделяется возможности использования водорастворимых полимеров, в частности поливинилового спирта (ПВС) и полиакриламида (ПАА) в качестве матричных основ при извлечении и анализе тяжелых металлов, которые выступают как высокоактивные флокулянты. Механизм действия (ПАА) заключается в том, что молекулы этого полимера адсорбируют различные микрочастицы, содержащиеся в воде и образующиеся в процессе восстановления V^{5+} гидразином.

В литературе рассматриваются методы определения V^{5+} в растворах, полученных растворением образцов стали в кислотах. Потенциометрический метод определения V^{+n} основан на титровании раствора окислителем (восстановителем) в присутствии платинового электрода, основными недостатками которого являются невысокая селективность, дрейф потенциала и большое время отклика. В связи с этим нами исследована возможность использования халькогенидных электродов на основе хизлевудита (Ni_3S_2) в определении V^{5+} в растворах. В таблице №1 представлены экспериментальные значения коэффициентов селективности

Таблица №1

Сульфид	S (мВ/рFe)	Предел обнаружения (моль/л)	Интервал допустимых значений рН	Время отклика (мин)	$k_{V^{5+}/Cu^{2+}}^{nom}$
Ni_3S_2	32±3	$1 \cdot 10^{-6}$	2-7	0,5-1,5	0,01
NiS	10±5	$1 \cdot 10^{-2}$	0,5-4,5	0,5-1,5	0,5

Таким образом, нами была показана возможность извлечения и определения V^{5+} .

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА (ПВС) ДЛЯ АНАЛИЗА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, Д.С. Серикпаева, Е. Шумакова, В.Б. Пак

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
470074, Караганда, Казахстан, ул. Университетская, 28,
E-mail: amerhanova@chem.kargu.krg.kz*

В последнее время уделяется большое внимание изучению систем полимер-металл, тем более что полимерные материалы широко используются при извлечении металлов из промышленных сточных вод [1]. Особый интерес среди полимерных кислот и оснований представляют соединения, обладающие значительной биологической активностью [2]. В данной работе изучено взаимодействие ПВС с ионами Cu^{2+} , Cr^{3+} в водных растворах в присутствии карбамида. При анализе растворов методом прямой потенциометрии установлено, что в присутствии ПВС концентрация свободных ионов меди минимальна. Значения стационарных потенциалов системы $\text{Cu(II)} - \text{L}$ значительно выше таковых в присутствии полимера, что свидетельствует о более прочном связывании меди. Для подтверждения экспериментальных данных нами были определены термодинамические характеристики систем $\text{Cu(II)} - \text{L} - \text{ПВС}$ и $\text{Cr(III)} - \text{L} - \text{ПВС}$, представленные в таблицах №1 и №2.

Таблица №1.

Т, К	$\ln K_{\text{равн.}}$	ΔH_f^0	ΔG_f^0	ΔS_f^0
298	-5,34	150,15	132,31	45,94
338	18,24	149,83	-61,67	44,51

Таблица №2

Т, К	$\ln K_{\text{равн.}}$	ΔH_f^0	ΔG_f^0	ΔS_f^0
298	-7,74	363,87	398,95	-117,72
338	-5,75	363,41	402,69	-119,17

Таким образом, нами установлено, что ПВС можно использовать для отделения меди от хрома в растворах, содержащих карбамид или другие реагенты.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Г.С. Ананьева, Е.Г. Ермакова, С.В. Лапшина, Ф.М. Гараева

Открытое акционерное общество «Казаньоргсинтез»

420051, Казань, ул. Беломорская, 101. E-mail: closintez@kos.ru

Одним из направлений совершенствования процесса получения этиленгликолей путем гидратации окиси этилена является улучшение качества выпускаемых гликолей путем уменьшения содержания микропримесей.

При получении товарных гликолей, в частности моноэтиленгликоля, возможно образование различных альдегидов, которые оказывают негативное влияние на качество готового продукта.

Альдегиды, которые могут образовываться в ходе технологического процесса, условно подразделяются на 3 группы: низкокипящие (ацетальдегид, формальдегид, акролеин), среднекипящие (гликолевый, кротоновый альдегиды) и высококипящие (с большим молекулярным весом).

Целью исследования была разработка методов контроля за содержанием вышеуказанных карбонильных соединений в технологических потоках производства гликолей. Для решения поставленной задачи предложены два метода: спектрофотометрический и хроматографический.

Спектрофотометрический метод основан на измерении интенсивности окрашенного хиноидного красителя, который образуется при взаимодействии реактива Шиффа с альдегидами. Этот метод позволяет проводить экспресс-анализ суммарного содержания альдегидов в гликолевых потоках. Он достаточно чувствителен, но малоселективен.

Раздельное определение альдегидов возможно методом газожидкостной хроматографии. Лучшие результаты получены с использованием насадочной колонки с неподвижной жидкой фазой 1-6-гексакис- β -цианэтоксигексан и детектора ионизации в пламени. Недостатком данного метода является низкая чувствительность по формальдегиду. Хроматографический метод позволяет определять другие возможные примеси, например, метанол.

ЗАВИСИМОСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ С МЕТАЛЛАМИ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В.Ю. Аникин

Курский государственный университет

305000, Курск, ул. Радищева, 33, e-mail: kgpu@pub.sovtest.ru

В теории действия полимерных хелатных сорбентов хорошо доказано наличие линейных корреляций между кислотно-основными параметрами сорбентов ($pK_{\text{ионизации}}$) и между такими величинами как pH_{50} -ной сорбции (pH_{50}) и константами устойчивости сорбентов ($lgK_{\text{уст}}$). Есть примеры установления более сложных зависимостей pH_{50} от природы сорбируемого металла ($pK_{\text{гидролиза}}$). В то же время неясными остаются вопросы прогнозирования параметров сорбции.

Ранее была теоретически обоснована возможность расчёта pH максимальной сорбции (pH_{max}). В настоящее время рассмотрены математические модели, связывающие устойчивость комплексов и природу реагирующих сорбентов ($pK_{\text{ион}}$) и сорбируемых металлов (pK_r). Показано, что в общем виде зависимость между этими параметрами может быть выражена соотношением:

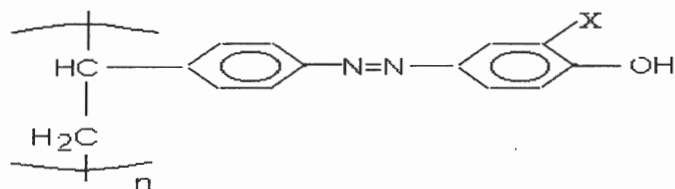
$$lgK_{\text{уст}} = (14 - 0,5 \cdot (pK_{r1} + pK_{r2}) - pK_{\text{ион}}),$$

если металл вступает в реакцию в негидролизованном состоянии. Или

$$lgK_{\text{уст}} = (14 + (pK_{r2} - pK_{r1}) - pK_{\text{ион}})/2,$$

если первая и вторая константы гидролиза металла близки, и металл вступает в комплексообразование будучи гидролизированным по первой ступени.

Теоретические результаты сравнили с практическими для серии сорбентов



где X - $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-AsO_3H_2$, $-N(CH_3COOH)_2$, $-CH_2N(CH_3COOH)_2$.

Для системы «хром(III) – сорбенты»:

практически найдено $lgK_{\text{уст}} = (9,0233 - pK_1)/0,9786$, теоретически $lgK_{\text{уст}} = 8,9 - pK_1$

Для системы «висмут(III) – сорбенты»:

практически найдено $lgK_{\text{уст}} = (14,419 - pK_1)/1,8259$, теоретически $lgK_{\text{уст}} = (14,44 - pK_1)/2$.

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Т.В. Антонова, В.И. Вершинин

*Омский государственный университет,
644077, Омск, пр. Мира, 55а, e-mail: vershin@univer.omsk.su*

В технике водоподготовки широко используют флокулянты. Действующим началом многих из них являются полимерные производные четвертичных аммониевых солей (ЧАС), например полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПХ). Токсичность ПХ требует контроля его остаточного содержания в водопроводной воде на уровне ПДК ($0,1 \text{ мг/дм}^3$), для чего наиболее применим спектрофотометрический метод. Основным реагентом на ПХ является один из трифенилметановых красителей (ТФМ) – эозин. Однако чувствительность определения ПХ с эозином недостаточна для контроля его содержания на уровне ПДК. Цель работы – поиск других ТФМ-реагентов для спектрофотометрического определения катионных флокулянтов, в частности ПХ, на уровне его ПДК.

Для исследования отобраны 14 известных ТФМ-реагентов, для 9 из них обнаружены достоверные изменения в спектрах поглощения в присутствии ПХ (1 мг/л). Характер изменений зависит от природы реагента и величины рН, он сводится к перераспределению интенсивности и небольшом ($5\text{-}30 \text{ нм}$) батохромном сдвиге полос поглощения. Эффект можно объяснить образованием малопрочного ионного ассоциата поликатиона ПХ и аниона ТФМ. Оптимальные концентрации всех ТФМ-реагентов довольно близки и составляют $(1\text{-}8) \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Максимальные отклонения от аддитивности (ΔA) наблюдаются при величине рН, в каждом случае соответствующей доминированию анионной формы. Для всех систем ΔA пропорциональна концентрации ПХ в области от $0,1$ до $1,0 \text{ мг/дм}^3$, градуировочные графики проходят через начало координат. Для непосредственных аналогов эозина (ксантеновых красителей) линейный характер зависимости наблюдается в интервале до $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Наибольшей чувствительностью к ПХ обладают бенгальский красный, пирокатехиновый фиолетовый (ПФ) и эритрозин. Пределы обнаружения ПХ составляют $0,07$; $0,09$ и $0,12 \text{ мг/дм}^3$, что несколько лучше, чем с эозином. Относительная ошибка не превышает 10% даже на уровне ПДК. Коэффициенты вариации для разных ТФМ близки и составляют $5\text{-}10\%$, кроме менее воспроизводимой методики с применением ПФ. В докладе обсуждаются способы дальнейшего снижения пределов обнаружения катионных флокулянтов.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СОРБЕНТЕ – SiO₂-ADFK

С.А. Ахмедов, М.А. Бабуев, Р.З. Зейналов

Дагестанский государственный университет

Дагестан, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43^а, e-mail: babuev@mail.dgu.ru

Медь, цинк, железо и ряд других элементов являются загрязнителями окружающей среды, в частности гидросферы. Современные физико-химические методы их контроля не всегда позволяют выполнять прямое определение из-за их низких концентраций и влияния матричного состава пробы, в частности, в природных водах. Увеличение чувствительности определения чаще всего достигают методами сорбционного концентрирования, особенно с применением химически модифицированных минеральных сорбентов.

Нами исследованы физико-химические свойства нового сорбента – модифицированного аминодифосфоновой кислотой силикагеля (SiO₂ – ADFK). Изучены влажность, набухаемость, константа диссоциации ионогенных групп, статическая емкость сорбента по натрию, и условия сорбции Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и As.

Установлены основные параметры сорбента:

$$\text{СЕС}_{\text{Na}^+} = 13,8 \text{ мг/г};$$

$$K'_{\text{дис}} = 2,53 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{влажность сорбента} - X = 5,4 \%;$$

$$K''_{\text{дис}} = 2,69 \cdot 10^{-7}.$$

$$\text{набухаемость сорбента} - H = 148 \%;$$

Определены оптимальные условия сорбции меди: кислотность среды, время контакта фаз, температура, концентрация. Комплекс, образующийся в фазе сорбента, отличается устойчивостью во времени и высокой контрастностью, что нами использовано для определения меди методом отражательной спектрометрии. Условия количественного выделения Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и As изучили в статическом режиме при $t=20 \pm 3$ °С. Максимальная сорбция исследуемых ионов металлов (90-98%) достигается в области pH 3 – 8 при 5-10 минутном контакте фаз. Установлено, что в присутствии уксусно-ацетатного буфера, в качестве регулятора кислотности, эффективность сорбции возрастает более чем в 1,5 – 2 раза. Исследовано влияние различных силовых полей (магнитное, электрическое, микроволновое) и давления на сорбционную емкость сорбента – SiO₂ – ADFK на примере меди.

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ КХА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ С, Н В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ЭКСПРЕСС-ГРАВИМЕТРИИ

Л.Н. Баженова, Л.М. Сомова, И.В. Щур, Е.В. Ратникова, И.В. Степаненко

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

620219, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20.

E-mail: analysis@ios.uran.ru

Метод основан на сожжении навески органических соединений (ОС) в кварцевой трубке, в динамическом режиме в атмосфере кислорода в присутствии катализатора при температуре 900-950 °С. Продукты сожжения улавливаются во взвешиваемых аппаратах, заполненных для поглощения H₂O ангидроном, для поглощения CO₂ аскаритом. Массовую долю (%) С, Н рассчитывают по привесу аппаратов.

Метод используется в лабораториях элементного анализа ОС в течение многих лет. Традиционно допустимой погрешностью результата считается значение $\omega(C)_T - \omega(C)_i \leq \pm 0.3\%$. Для обеспечения единства измерений в широком диапазоне содержаний С, Н в ОС проведена метрологическая аттестация методики КХА. Аттестация проведена по алгоритму методики, с помощью активного внутрилабораторного эксперимента с использованием ГСО, СО импортных средств измерений и СОП ОС. Использовано 10 ОС, для каждого из них получены выборки из 16 серий по 2 параллельных определения. Подтверждена гипотеза о нормальности распределения полученных результатов. Оценена погрешность МКХА ($\pm \Delta$), её случайная (S_{Δ}°) и систематическая составляющие. Установлены нормативы контроля: сходимости результатов параллельных определений (d_2), воспроизводимости результата анализа (D) и точности результата анализа (K).

Таблица.

Метрологические характеристики МКХА № 88-16358-17-02 (в % при $p = 0.95$)

Элемент	Диапазон	Δ	S_{Δ}°	d_2	D	K
Углерод	15.0 – 85.0	0.59	0.17	0.47	0.39	0.59
Водород	1.5 – 15.0	0.41	0.16	0.41	0.46	0.41

МКХА внесена в Реестр Центра сертификации и метрологии УрО РАН (Аттестат Центра в Реестре аккредитованных метрологических служб Госстандарта РФ № 01.00076).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО И РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА ЦИРКОНИЯ

И.Б. Баньковская, М.П. Сёмов, А.Е. Лапшин, Т.Г. Костырева

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корпус 2, e-mail: yuritsyn@mail.ru

Химический анализ и количественный рентгенофазовый анализ были использованы как основные методы исследования при разработке технологии компактных материалов и жаростойких покрытий на графит при работе на воздухе на основе боридов циркония и диоксида кремния.

Материалы на основе боридов металлов обладают хорошими механическими свойствами, но недостаточной стойкостью к окислению при высоких температурах. Введение кремнийсодержащих добавок позволяет получать материалы стойкие к окислению благодаря формированию аморфной матрицы, капсулирующей исходные частицы.

Химический метод анализа борсодержащих соединений был модифицирован и усовершенствован с целью количественного определения всех компонентов сложной смеси. Содержание циркония в образцах определяли методом комплексометрического титрования раствором ЭДТА с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Кремний определяли спектрофотометрически в виде восстановленного кремнемолибденового комплекса. Количественный анализ бора проводили методом автоматического потенциометрического титрования маннитоборной кислоты раствором гидроксида натрия с предварительным осаждением основной массы циркония в виде гидроксида и при введении в анализируемый раствор перекиси водорода и ЭДТА для устранения влияния остаточных количеств циркония в растворе.

Следует отметить, что в процессе термообработки на воздухе при высоких температурах наряду с частичным сохранением исходных компонентов образуются оксид и силикат циркония, борный ангидрид и альфа-кristобалит. Параллельное проведение рентгенофазового анализа позволило подтвердить и дополнить результаты химического анализа.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТОНАЦИОННОГО УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

К.С. Барабошкин, И.С. Ларионова, В.Ф. Комаров*

ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,
Бийск, e-mail: zaic@frpc.secna.ru

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск

Детонационный углерод является многокомпонентной углеродной системой, в состав которой входят несколько углеродных фаз разной структуры. В виду их высокой дисперсности и активности отдельные компоненты системы выделить и исследовать невозможно. Для их дифференцирования применен метод последовательного окисления конденсированных продуктов взрыва растворами на основе азотной кислоты. Исследованы два вида детонационных продуктов – шихта не содержащая алмазной фазы и шихта с алмазом.

В результате окисления получен и выделен ряд углеродных продуктов с закономерно убывающим содержанием неалмазного углерода, как в работе [1]. Целью данных исследований был анализ текстурных характеристик продуктов окисления. Исследования проводились по изотермам адсорбции – десорбции азота полученными на объемной автоматической установке «ASAP-2000» при 77.5 К. Получены зависимость удельной поверхности и распределение пор по размерам от степени окислительного разложения неалмазных фаз.

$A_{БЭТ}, м^2/г$

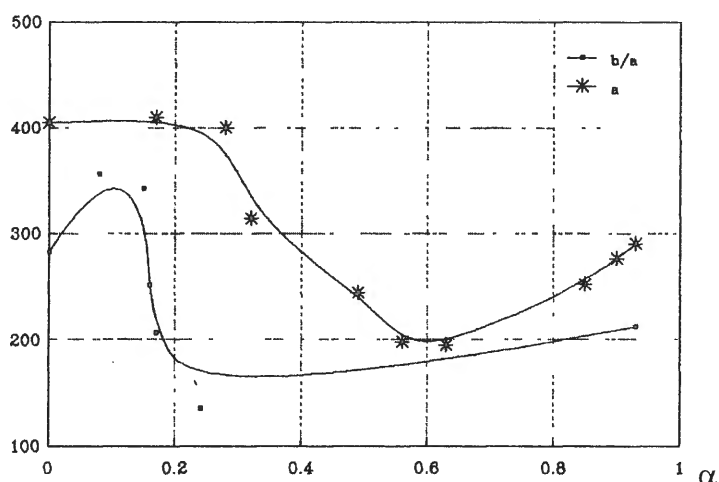


Рис. 1. Изменение удельной поверхности безалмазного (---) и алмазосодержащего (-*-) образца от степени окислительного разложения.

По характеру изменения удельной поверхности алмазной шихты (Рис.1) можно судить о процессах, происходящих при увеличении степени окислительного разложения углеродных фаз. Поверхность углерода безалмазной шихты после удаления аморфных компонентов не претерпевает существенных изменений, в то время, как выделение алмазной фазы сопровождается немонотонным изменением текстурных ха-

рактеристик. Показано, что в безалмазный образец шихты имеет более широкое распределение объемов пор по размерам.

1. Барабошкин К.С., Губаревич Т.М., Комаров В.Ф. Особенности текстуры порошков конденсированного алмазосодержащего углерода // Колл. журнал 1992.-Т.54.-№ 6.-С.9-12.

АНАЛИЗ ТЕКСТУРЫ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ АЛМАЗНОГО ГИДРОЗОЛЯ

К.С. Барабошкин, А.В. Фролов, И.С. Ларионова, В.Ф. Комаров*

ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,

Бийск, e-mail: zaic@frpc.secna.ru

**Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск*

Особенностью ультрадисперсных алмазов (УДА [1]) является способность образовывать седиментационно устойчивые гидрозоли, в которых неравномерно распределены алмаз-углеродные компоненты и примеси. С целью исследования текстурных характеристик твердой фазы и особенностей ее строения проведено центробежное разделение золь. Выделен ряд алмазных фракций, отличающихся размером составляющих их агрегатов. Для каждой фракции исследованы текстурные характеристики. Для их определения применен метод адсорбции азота. Изотермы адсорбции – десорбции сняты на объемной автоматической установке «ASAP-2000». Для отработки режимов разделения агрегатов УДА из водных суспензий эксперименты проводили на промышленных партиях УДА с разным распределением объемов пор по характерным размерам.

Полученные результаты свидетельствуют о специфическом распределении текстурных характеристик в зависимости от размера алмазных агрегатов. С уменьшением размера агрегатов наблюдается увеличение площади удельной поверхности, что, по-видимому, предопределяет рост агрегативной устойчивости фракций. В то же время, пористая структура агрегатов меняется не линейно: для средних фракций характерны поры большего объема, что обуславливает их более рыхлую структуру. Вместе с тем, наиболее тонкие фракции – более плотные, с узкими порами.

По результатам проведенных исследований разработаны рекомендации по выбору режимов центробежного разделения, которые отвечают выделению фракций с заданными текстурными характеристиками, в частности распределением пор по размерам.

Показана принципиальная возможность использования фракционирования УДА для получения материалов с минимизированным содержанием примесей.

1. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва/А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров//Физика горения и взрыва.- 1984- т.20, -№ 5- С.100-104.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ
N-АРИЛ-3-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ**

Н.В. Баранова, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук*, А.А. Вшивков, Ю.А. Скорик

Уральский государственный университет,

620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51; E-mail: Ludmila.Neudachina@usu.ru

**Институт органического синтеза УрО РАН,*

620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20

Полимерные хелатные сорбенты на основе N - арил-3 - аминпропионовых кислот (ААПК) могут быть использованы для селективного извлечения меди(II) из водных растворов.

В данной работе синтезировано несколько сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Сорбенты I и II отличаются способом присоединения фрагмента ААПК к полимерной матрице. В сорбенте I фрагмент ААПК непосредственно соединен с матрицей сорбента, а в соединении II – через метиленовый мостик. Сорбенты Ia и Ib принадлежат к разным партиям сорбента I. Все сорбенты идентифицированы методами элементного анализа, ИК- и ПМР – спектроскопии.

Сравнение основных характеристик сорбентов Ia и Ib, таких как количество функциональных групп на единицу массы сорбента, их константы ионизации, статическая обменная емкость по ионам водорода, оптимальное значение рН извлечения меди(II), совпадают в пределах погрешности эксперимента, что может служить доказательством хорошей воспроизводимости свойств при синтезе сорбента.

Изучение кинетических свойств сорбентов Ia и Ib методом ограниченного объема показало, что при периодическом перемешивании процесс сорбции меди (II) идет в смешаннодиффузионном режиме, а при постоянном перемешивании лимитирующей стадией является внутренняя (гелевая) диффузия.

Время установления равновесия в статических условиях составляет 3 суток при периодическом перемешивании и около 2 часов при постоянном перемешивании.

Сорбент II отличается от сорбента I меньшей обменной емкостью по ионам водорода, меньшей скоростью установления равновесия.

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РФ (научная программа «Университеты России», грант УР.05.01.038) и Уральского НОЦ «Перспективные материалы» (грант CRDF REC-005, ЕК-005-X1).

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ И
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

В.И. Белый, С.Г. Козлова, А.А. Расторгуев, А.А. Ремова, В.Е. Федоров,
В.В. Каичев*, А.М. Сорокин*, А.И. Тимошин**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 3. E-mail: rast@casper.che.nsk.su*

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

***Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск*

1. В докладе представлены результаты исследований centrosymmetric димеров трифторацетатов (ТФА) Eu(III); Gd(III); Tb(III), синтезированных различными способами. Для (ТФА)Tb(III), полученного из Tb(OH)₃, анализ формы электронного перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ выявил неэквивалентность позиций ионов Tb(III) в димере. Дополнительные исследования методами РСА, магнитной восприимчивости, H^1 ЯМР, позволили объяснить это противоречие структурными особенностями соединения.

2. В твёрдых растворах Eu(ТФА) – Gd(ТФА) происходит сенсбилизация европия гадолинием. Для выяснения природы механизма сенсбилизации (внутри- или межмолекулярной) необходимо различать димеры, состоящие из одного сорта атомов, и содержащие разные атомы. На основе детального анализа спектров пропускания в области переходов $^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$, $^6P_{3/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$ Gd(III) и $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ Eu(III) впервые было установлено наличие в твёрдых растворах димеров обоих типов.

3. Применён метод синхронного (двойного) сканирования для сопоставления спектрально-люминесцентных экспериментов (электронно-возбуждённых состояний) и квантово-химических расчетов (основное состояние). Исследование молекулярного бесфононного 0-0 перехода, на примере комплексного кластерного соединения рения(III) – $[V_4N]_4[Re_6Se_8(CN)_6]$, позволило впервые однозначно связать люминесцентные экспериментальные данные с квантово-химическими расчетами электронной структуры основного состояния изучаемых веществ.

Экспериментальные результаты получены на многофункциональном спектрофотометрическом комплексе УФ – видимого диапазона [1].

[1] А.М. Сорокин, А.И. Тимошин, В.В. Каичев и др., Тезисы настоящей конференции.

**ДВУХЦВЕТНЫЙ, СВЕТОВОДНЫЙ, АВТОМАТИЧЕСКИЙ
РЕФРАКТОМЕТР ПОГРУЖНОГО ТИПА ДЛЯ
ДИСПЕРСИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЖИДКОСТЕЙ**

В.В. Берцев, В.Б. Борисов, М.Б. Винниченко, В.М. Немец

НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета

198504, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1.

E-mail: apver@paloma.spbu.ru

Дисперсионметрический подход в рефрактометрическом методе позволяет обеспечить более эффективный контроль состава нефтепродуктов и структуры молекул. Реализация дисперсионметрического подхода требует измерения рефракционной дисперсии. Существуют различные варианты дисперсионметрического подхода, требующие одновременного измерения рефракции на двух, а в некоторых случаях и на трех длинах волн. Использование для этого «классических» лабораторных рефрактометров по очевидным обстоятельствам не совсем удобно, в связи с чем нами был разработан и изготовлен двухцветный световодный, автоматический рефрактометр погружного типа. Рефрактометр изготовлен в моноблочном варианте и содержит узлы датчика, системы обработки и индикации результатов измерений дисперсии. Узел датчика представлен U-образным стеклянным стержнем диаметром 3 мм и радиусом кривизны 10 мм. На одном торце стержня расположен двухцветный источник света, способный излучать в красной или зеленой областях спектра. На другом – фотоприемник. Совместно с оптическим датчиком расположен датчик температуры, измерение и учет влияния которой осуществляется автоматически. Генератор, ответственный за режим работы датчика, обеспечивает попеременное включение источника света на разных длинах волн с измерением в соответствующие моменты интенсивности прошедшего излучения на одной и на другой длине волны. Система обработки сигналов включает двухканальные усилители оптических сигналов и сигнала термодатчика. В процессе измерений она осуществляет операции с измеренными сигналами, в результате чего на дисплее микропроцессора индицируется значение дисперсионметрического коэффициента $D_{кр,зел}$.

**ПОРТАТИВНЫЙ, АВТОМАТИЧЕСКИЙ, СВЕТОВОДНО-
РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ПОГРУЖНОГО ТИПА
ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

В.В. Берцев, В.М. Немец, Ю.А. Пиотровский, А.А. Соловьев

*НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1
E-mail: apver@paloma.spbu.ru*

Разработана и изготовлена моноблочная модель портативного, автоматического, световодно – рефрактометрического анализатора в виде штанги длиной 40 см, на одном конце которой расположен блок датчика, на другом – блок обработки информации и индикации. Блок датчика включает U-образный стеклянный стержень диаметром 3 мм и радиусом кривизны 10 мм. На одном торце стержня укреплен источник света, на другом – фотоприемник. Непосредственно в головке узла датчика находится термодатчик для контроля температуры жидкости. Сигналы от фотоэлемента и термодатчика подаются в узел усиления сигналов, их обработки и индикации, находящийся в верхней части анализатора. Результат измерений индицируется на дисплее микропроцессора непосредственно в единицах концентрации ароматических соединений в контролируемой среде. Анализатор имеет автономное батарейное питание напряжением 5,6 В и приводится в действие нажатием одной управляющей кнопки. Через 30 с после нажатия кнопки на табло высвечивается результат измерения. Потребляемая мощность 3 Вт. Масса 1,5 кг. Характерный размер анализатора 40 см. Размер головки индикации 10 × 10 × 5 см. Анализатор может быть использован для контроля жидких нефтепродуктов в любой емкости, диаметр входного отверстия в которой не менее 2 см. Измерения могут быть проведены на двух диапазонах: от 0 до 10 масс.% и от 10 до 70 масс.%. Анализатор прошел лабораторные испытания в НИИ Физики СПбГУ и на ООО «Киришинефтеоргсинтез» (контроль содержания ароматических соединений в продуктах переработки нефти – рафинате, катализате и их смесях).

ДИФФУЗИОННО-МАНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА (H_2) В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Берцев, В.М. Немец, Ю.А. Пиотровский, А.А. Соловьев, В.И. Цыбуля

*НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1.*

E-mail: apver@paloma.spbu.ru

Для решения задачи непрерывного, автоматического контроля содержания водорода (H_2) в потоке его смеси с углеводородами (C_1 – C_6 , содержание H_2 от 70 до 100% об.) разработан автоматический, непрерывного действия, проточный, диффузионно-манометрический анализатор. Действие анализатора основано на высокой селективной проницаемости нагретой палладиевой мембраны относительно водорода. Его особенность состоит в применении к анализу газовых, содержащих водород и углеводороды ($H_2 + H_m C_n$), потоков. Анализатор имеет моноблочное исполнение и состоит из трех основных узлов. Узел датчика представлен герметичной камерой, через которую протекает контролируемый газ при давлении P_1 , превышающем атмосферное. Внутри камеры находится закрытая с одного конца, вакуумированная, палладиевая трубка длиной 60 мм и внутренним диаметром 2 мм, нагреваемая пропускаемым через нее током. Давление продифундировавшего в трубку водорода P_2 . Узел управления осуществляет автоматическое с необходимыми временными задержками включение всех систем анализатора и поддержание их рабочих режимов. Узел обработки и индикации осуществляет обработку сигналов, получаемых с датчиков давлений, получение искомого содержания водорода и вывод его на дисплей микропроцессора. Исследования условий измерений позволили оптимальным образом выбрать температуру палладиевой трубки, соотношение объемов ее и проточной камеры, объемную скорость контролируемого газа и его давление в проточной камере. Проведена оценка роли процессов каталитической диссоциации углеводородов с образованием H_2 на поверхности нагретого палладия. Показано отсутствие значимой роли каталитической диссоциации углеводородов в выбранных условиях.

Анализатор прошел лабораторные испытания в НИИ Физики СПбГУ и на ООО «Киришинефтеоргсинтез». Получен государственный сертификат.

СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ МАКРОСЕТЧАТЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ КБ-2Э

Л.А. Бобкова, Е.Б. Чернов

*Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: onm@xf.tsu.ru*

При определении содержания нормируемых компонентов в питьевых, поверхностных и сточных водах целесообразно использовать простые методы и методики с минимальным набором доступных реагентов. Анализ природных объектов, содержащих компоненты на уровне ПДК, зачастую требует предварительного концентрирования. Наиболее перспективно сорбционное концентрирование.

В работе исследовалась избирательность сорбции ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} на макросетчатых карбоксильных катионитах КБ-2Э различной сшитости.

Избирательность катионитов к ионам Cu^{2+} и Cd^{2+} изучали в статических условиях на Na-форме сорбентов из слабокислых растворов ($\text{pH} \sim 4 - 4,3$) при ионной силе (μ) 0,1 и 0,5. Концентрация ионов в исходных растворах составляла $(0,05-2) \cdot 10^{-3}$ М. Постоянство ионной силы поддерживали добавлением нитрата натрия. Содержание Cu^{2+} в равновесных растворах определяли фотоколориметрически в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом натрия, ионов Cd^{2+} – методом ИВА.

Рассчитанные значения коэффициентов распределения (K_d) ионов Cu^{2+} составляют $n \cdot 10^5$ ($n=1-10$). Значения K_d показывают, что при повышении ионной силы растворов избирательность сорбции меди практически не меняется. Вероятно, в случае катионитов КБ-2Э экранирующее действие ионов фонового электролита ослабляется за счет высокой энергии координационной связи в ионитных комплексах меди. Значения коэффициентов распределения Cu^{2+} мало зависят от сшитости обменников.

Коэффициенты распределения Cd^{2+} в диапазоне исходных концентраций $(1-2) \cdot 10^{-4}$ моль/л и $\mu=0,1$ имеют порядок 10^{-3} , независимо от сшитости катионитов. Данный факт можно объяснить тем, что радиус гидратированных ионов Cd^{2+} больше по сравнению с Cu^{2+} . Это препятствует проницаемости их в поры ионита, ослабляет связь с функциональными группами и в результате приводит к тому, что ионы кадмия практически не поглощаются катионитами КБ-2Э из разбавленных растворов.

Таким образом, макросетчатые карбоксильные катиониты КБ-2Э являются перспективными для сорбции ионов меди из растворов с высокой ионной силой как с целью количественного определения Cu^{2+} , так и для разделения ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} .

ВЫЯВЛЕНИЕ ТИПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИРОДНЫХ МОНАЦИТОВ КОМПЛЕКСОМ МЕТОДОВ ИНАА, РФА-СИ И ICP-MS

В.А. Бобров*, Г.Р. Колонин*, Ю.П. Колмогоров*, С.В. Мельгунов*,
С.В. Палесский*, М.А. Федорин***, Г.П. Широносова***

**Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Коптюга-3; e-mail: kolon@uiggm.nsc.ru*

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

Монацит (Ce,La,Nd)PO₄ является наиболее распространенным редкоземельным минералом, образующимся во многих геохимических процессах (магматических, метаморфических, гидротермальных). Формально являясь фосфатом Ce, он дополнительно содержит La, Nd; в меньшем количестве — средние и тяжелые лантаноиды, а часто также высокие концентрации Ca, Th, U и др. Особенности химического состава монацита тесно связаны с условиями порообразования, предопределяя ему важную роль индикатора физико-химических параметров формирования и типа редкоземельного оруденения.

С помощью инструментальной нейтронной активации авторами выполнен анализ 12 образцов монацитов Минералогического музея РАН с оценкой в них концентраций Ce, La, Nd, Sm, Gd, Eu, Tm, Yb, Lu и др. Кроме того, для этих же монацитов и дополнительно для коллекции из 15-ти образцов из ИМГРЭ (Москва) были сняты рентгенофлуоресцентные спектры K-серий всех лантаноидов при энергии монохроматизированного источника синхротронного излучения E=64 кэВ. Выявлены два крайних типа распределения РЗЭ: для первого из них характерно уменьшение нормированных по хондриту содержаний тяжелых лантаноидов на четыре порядка по отношению к легким, тогда как для второго — только на два порядка. Совместное использование указанных методов, а также ICP-MS позволило установить содержание в изученных образцах всей группы редкоземельных элементов, включая Sc (ИНАА) и Y (РФА-СИ). Кроме того, получены концентрации других важных типохимических элементов-примесей, отражающих специфику геохимических условий кристаллизации монацитов (Th — методом ИНАА, Ca и Sr — методом РФА). Для Eu, представляющего отдельный физико-химический интерес, рассчитаны также нормированные отношения Eu/Eu*. Наконец, выявлены наиболее перспективные образцы монацитов для дальнейшего изучения валентного состояния в них Eu методом XANES-спектроскопии.

Работа проводится при поддержке грантов РФФИ № 04.05.64370 и Научной программы «Университеты России» № 09.01.023.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ И ЕГО УСПЕШНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕОЛОГИИ

В.П. Букарь

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов,
121357, Москва, ул. Вересаева, дом 15, e-mail: imgre@imgre.iitp.ru*

Преимуществом применения термолюминесцентного анализа в геологии перед другими методами изучения типоморфного значения минералов и пород является его простота измерений и высокая чувствительность.

При регистрации кривых термолюминесценции, на соответствующей установке, соблюдались следующие условия проведения анализа: постоянная скорость нагревания образца, одинаковая степень измельчения образца, соответствующий объем образца на единицу площади нагревания.

Положение пика (отчасти и форма) термолюминесценции зависит от скорости нагрева образца. Диапазон скорости нагревания, при исследованиях термолюминесцентного свечения, достаточно широк и колеблется от 0,1 до 10° С/с. При очень малой интенсивности свечения скорость нагревания образца следует увеличить до 10° С/с, а для большего разрешения пиков – 0,1- 0,5° С/с.

Отбор образца и его подготовка к анализу требуют некоторых условий. Прежде всего, необходимо учитывать подвергался ли образец тепловому воздействию или солнечной радиации. Такие воздействия могут повлиять на интенсивность и форму пиков термолюминесценции, что, в конечном итоге, приведет к неверной интерпретации данных анализа.

При измельчении образца так же необходимо избегать теплового воздействия. Крупность измельчения подбирается опытным путем и наиболее подходящей является в диапазоне 0,5-1 мм.

Пики термолюминесценции минералов и пород, как правило, наблюдаются в области температур от 80-100 до 400-450° С.

Изменчивость кривых термолюминесценции минералов определяется наличием дефектов и вакансий, центров захвата на различных примесях, что является характерной особенностью для определенных генетических типов образцов.

Интерпретация кривых термолюминесценции по проявлению тех или иных пиков и их интенсивностей позволяет идентифицировать типоморфные минералы.

Термолюминесцентный анализ можно использовать в геолого-минералогических исследованиях для определения возраста, температур образования и прогрева, генезиса, поисков полезных ископаемых и диагностики минералов.

По данным термолюминесцентного анализа типоморфных минералов удается довольно точно определять зоны «пропаривания» и уровень эрозионного среза.

В качестве примера исследовано термолюминесцентное свечение мономинеральной фракции барита, который является «транзитным» по всему разрезу месторождения «Меридиональная зона» Центрального Карамазара.

При интерпретации кривых термолюминесценции барита выявлена линейная зависимость между интенсивностью пика высвечивания и глубиной нахождения.

Интенсивность свечения пика термолюминесценции барита уменьшается с глубиной залегания, а пик несколько смещается в сторону более высоких температур.

Таким образом, по данным термолюминесцентного анализа можно точно и недорого устанавливать уровень эрозионного среза месторождений полезных ископаемых.

СТРУКТУРА И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С БИНАРНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ-ТИТАНА

Л.Ю. Булдакова, В.Г. Харчук*, Ю.В. Микушина*, Л.А. Петров*, М.Ю. Янченко

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург,

620219, ГСП-145, ул. Первомайская, 91. E-mail: Yanchenko@ihim.uran.ru

Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 20

Ранее авторами показано, что присутствие гидрогелей оксидов элементов оказывает существенное влияние на ход и параметры окислительной трансформации гидроксидов. Гидратированные оксиды элементов представляют собой подвижные высокоорганизованные структуры, обладающие развитой системой водородных связей, полярными оксидными связями. Эти и другие особенности гидрогелей приводят к способности не только сорбировать на своей поверхности реагенты, но и изменять их свойства и реакционную способность, приводящую к изменению скорости реакции окисления и повышению ее селективности. Дополнительные возможности влияния на ход и параметры окислительных процессов возникают при использовании смешанных оксидных гелей вследствие образования в них новых активных центров. Для точной характеристики полученного смешанного геля необходимо знать не только его химический состав, но и порядок расположения атомов, входящих в состав геля. На примере смешанных гелей SiO_2 и TiO_2 разного состава показана возможность использования электрохимического восстановления Cu^{2+} , сорбированной из раствора на поверхность геля для контроля за равномерностью распределения атомов Si и Ti.

Полученные потенциалы волн восстановления Cu^{2+} и вид кривой восстановления изучаемого смешанного геля сравнивали с аналогичными кривыми для индивидуальных гелей. В случае образования блоковой структуры мы будем наблюдать наложение кривых восстановления Cu^{2+} и исследуемого геля, характерные для индивидуальных гелей. В случае равномерного распределения атомов Si и Ti мы увидим изменение потенциала восстановления Cu^{2+} , также изменится и вид кривой восстановления смешанного геля.

Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования вольтамперометрии при изучении структуры полученных смешанных гидрогелей SiO_2 и TiO_2 , в частности при изучении равномерности распределения атомов.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ХЕМОСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
СИСТЕМЫ $V_2O_5 - TiO_2 - Cu(II)$**

Л.Ю. Булдакова, Г.С. Захарова

Институт химии твердого тела УрО РАН

620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. E-mail: Buldakova@ihim.uran.ru

Электрохимические превращения хемосорбированного кислорода служат источником информации о дефектной структуре твердых веществ и позволяют прогнозировать каталитическую активность соединений. Методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ) изучена хемосорбционная способность наноструктурированной системы $V_2O_5-TiO_2-Cu(II)$, полученной золь-гель методом. Данные соединения относятся к каталитически активным в реакциях окисления органических соединений.

Вольтамперометрические исследования проводили на полярографе ПУ-1. В качестве фонового электролита использовали раствор 0,5 М H_2SO_4 . УПЭЭ поляризовали анодно до потенциала выделения кислорода из фонового электролита ($E = 1,8$ В), затем катодно до $-1,4$ В с последующей анодной разверткой. На катодной ветви вольтамперограммы наблюдаются две волны при потенциалах $E_1 = -0,75$ В и $E_2 = -1,10$ В. Вероятно, первая волна отвечает за совместное восстановление $Ti(IV)$ и $V(V)$. Об этом свидетельствует наблюдаемое уширение пика, а также его раздвоение для некоторых образцов. Вторая волна соответствует дальнейшему восстановлению ванадия (IV). Анодная волна при $E = -0,78-0,85$ В принадлежит окислению соединений титана. Соотношение ванадия и титана в исследуемой системе остается постоянным, но величины токов описанных сигналов зависят от количества введенной меди (II). Можно сделать вывод, что при введении меди происходят фазовые переходы, связанные с изменением структуры, что влияет на электрохимическую активность изучаемых соединений. После проведения анодной поляризации на катодной ветви кривой появляется волна при $E = 0,65$ В, соответствующая восстановлению хемосорбированного кислорода. Её значение изменяется немонотонно в зависимости от концентрации меди в образцах. Максимальные величины токов наблюдаются при содержании меди в интервале 0,005-0,02 г-моль на одну формульную единицу.

Поддержано: РФФИ, проект 03-03-32104; РФФИ – ГФЕН Китая 03-03-39009.

**КОРРЕЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Cu(II),
СОРБИРОВАННОЙ НА НАНОДИСПЕРСНЫХ
ГИДРАТИРОВАННЫХ ДИОКСИДАХ Si, Ti, Zr, Sn
С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОКСИАРЕНОВ**

Л.Ю. Булдакова, В.Г. Харчук*, А.Б. Шишмаков*, Л.А. Петров*, М.Ю. Янченко

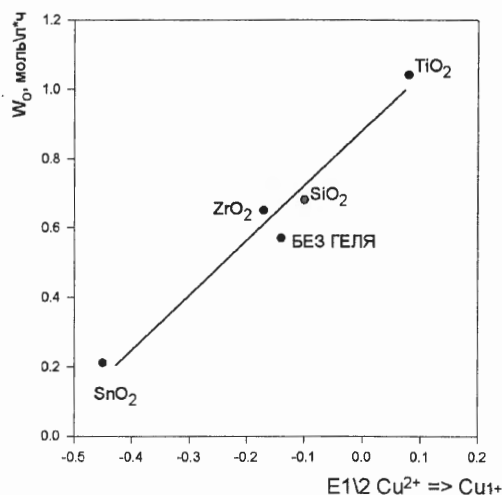
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург,

620219, ГСП-145, ул. Первомайская, 91. E-mail: Yanchenko@ihim.uran.ru

**Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 20*

Введение гидрогелей оксидов элементов IV группы в сферу процессов окисления гидроксиаренов оказывает существенное влияние на ход и параметры взаимодействия реагентов. Окисление субстрата при введении в реакцию среду ионов Cu(II) значительно интенсифицируется. Исследования показали образование H-связанных комплексов ТМГХ - гидрогель и трех типов высокоорганизованных каталитических комплексов Cu(II), формирующихся в фазе гелей.

При адсорбции ионов меди на поверхности геля появляются дополнительные пики восстановления меди, изменяется форма пиков, сдвигаются потенциалы окисления/восстановления меди. Характер изменений зависит от геля, на котором происходит адсорбция. Электродный процесс восстановления Cu(II) для большинства гелей становится более обратимым. Из анализа электрохимических кривых можно предположить образование двух или трех комплексов Cu(II) – гель (в зависимости от геля). Наиболее активно окислительные свойства меди ($\Delta E = \max$) проявляются на геле гидроксида титана, что подтверждается кинетическими наблюдениями. В частности, для него наиболее выражен сдвиг потенциала восстановления Cu(II) \Rightarrow Cu(I). Сдвиг потенциала восстановления меди по первой ступени коррелирует с изменением начальной скорости окисления триметилгидрохинона (см. рис). Следовательно, измерив сдвиг $E_{1/2}$ Cu(II) \Rightarrow Cu(I), мы можем предсказать изменение начальной скорости реакции каталитического окисления на примере гидроксиарена.



СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ РОДИЯ (III) И ИРИДИЯ (IV) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ N-МЕТИЛДИФЕНИЛАМИН-4- СУЛЬФОКИСЛОТЫ ПЕРИОДАТ-ИОНАМИ

Н.А. Бурмистрова, Е.В. Капустина, С.П. Муштакова

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410026, Саратов, ул. Астраханская 83,
e-mail: burmistrovana@info.sgu.ru*

Окислительно-восстановительные процессы – единственный тип индикаторных реакций, применяющихся в настоящее время в дифференциальных каталитических методах, причем количество таких реакций весьма ограничено.

Реакция каталитического окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) периодат-ионами в слабокислой среде исследована в качестве индикаторной для дифференциального кинетического определения родия (III) и иридия (IV) без их предварительного разделения.

Одной из проблем дифференциального анализа смесей соединений близкой природы являются синергетические эффекты. В связи с этим проведена оценка синергетического эффекта родия (III) и иридия (IV) в реакции окисления МДФАСК периодат-ионами. С этой целью сопоставлены константы скорости реакции в присутствии индивидуальных катализаторов и при добавлении в систему различных количеств второго компонента на стадии пробоподготовки их каталитически активных форм.

Установлено, что константа скорости реакции окисления МДФАСК периодатом калия в присутствии иридия (IV) практически постоянна до 50-кратного избытка родия (III). Дальнейшее увеличение содержания родия (III) в смеси приводит к отрицательному синергетическому эффекту (~30%). Константа скорости реакции окисления МДФАСК периодатом натрия в присутствии иридия (IV) не изменяется до соотношения $Ir : Rh = 1 : 5$, а в присутствии родия до соотношения $Rh : Ir = 1 : 1 \div 20 : 1$.

Последующее увеличение концентрации компонентов смеси приводит к отрицательному синергетическому эффекту (~20%).

Полученные результаты использованы для совместного определения иридия (IV) и родия (III) по реакции окисления МДФАСК периодат-ионами в слабокислой среде в модельных системах сложного состава.

СОСТОЯНИЕ ИРИДИЯ (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д.М. Ваденеев, С.П. Муштакова, А.П. Гуменюк

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83. E-mail: vadeneevdm@rambler.ru*

Для сложных химических процессов, возможность целенаправленного регулирования их протекания в определяющей степени основана на знании тонкой химической структуры реагирующих веществ и ее изменчивости в растворах под воздействием внешних факторов. К таким процессам в первую очередь относятся каталитические, ионнообменные, комплексообразования и др.

В работе представлены результаты изучения состояния иридия (IV) в растворах соляной, азотной, серной, хлорной кислот ионнообменным методом. Установлены особенности проведения ионного обмена и оптимальные условия спектрофотометрического детектирования. Контроль осуществляли по реакции взаимодействия иридия с бромидом олова (II) в бромистоводородной кислоте. Построены градуировочные графики для определения содержания катионных, анионных и нейтральных комплексов иридия в каждой из кислот. Определены концентрационные интервалы выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера.

Показано, что в растворах кислот (за исключением серной) иридий присутствует в виде анионных, катионных и нейтральных комплексов. В растворах серной кислоты фиксируются только катионные и анионные комплексы. Для растворов иридия в соляной кислоте при увеличении кислотности (pH3 – pH1) наблюдается уменьшение относительного процентного содержания анионных комплексов и увеличение нейтральных и положительно заряженных. Дальнейшее повышение кислотности приводит к увеличению содержания анионных и уменьшению нейтральных и положительных форм. Раствор иридия в азотной кислоте показывает общую плавную тенденцию для анионных и катионных комплексов к уменьшению их содержания при увеличении кислотности до pH1, а содержание нейтральных возрастает. В растворе иридия в серной кислоте отсутствуют нейтральные почти полностью, а катионные и анионные комплексы ведут себя примерно также как в соляной кислоте. Для раствора иридия в хлорной кислоте отмечено, что при повышении кислотности (pH1) наблюдается значительное увеличение содержания катионных и резкое уменьшение нейтральных при незначительном увеличении отрицательно заряженных комплексов.

Полученные результаты для растворов иридия согласуются с данными капиллярного электрофореза и электрофореза на обращеннофазных пластинах.

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С ГЕТАРИЛФОРМАЗАНАМИ В ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Г.П. Вишневская, Е.Н. Фролова, И.Г. Первова*, Г.Н. Липунова**,

Ю.А. Горбатенко*, И.Г. Липунов*, К.Ю. Нагулин***

Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН

420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7;

**Уральская государственная лесотехническая академия, Екатеринбург;*

***Уральский государственный технический университет, Екатеринбург;*

**** Казанский государственный университет,*

420008, Казань, Кремлевская 18, e-mail: frolova@mail.knc.ru

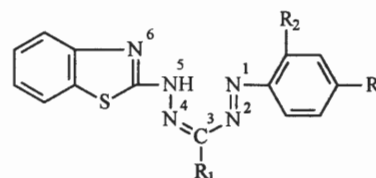
Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) использован для изучения структуры комплексов двухвалентной меди Cu(II) с органическими лигандами – гетарилформазаами (ГФ) – в различных матрицах: жидких и застеклованных спиртовых растворах, модифицированном формазаами ионообменном полимере АН-18 и поликристаллах.

Лиганды ГФ имеют следующее строение:

I: $R_1 = \text{CH}_2\text{Br}$; $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{NO}_2$

II: $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R_3 = \text{SO}_3\text{H}$

III: $R_1 = \text{CH}_2\text{Br}$



Анализ спектральных параметров (g -факторов, констант СТС и ДСТС от лигандов) позволил установить, что в различных матрицах образуются практически тождественные структуры комплексов меди(II) с ГФ, плоскоквдратные или псевдотетраэдрические конфигурации которых существенно зависят от типа заместителей при N^1 формазанового фрагмента.

При избытке лигандов ГФ(I) и ГФ(II) образуются мооядерные комплексы с координационным узлом $\text{Cu}(4\text{N})$. При недостатке лигандов ГФ(I) формируется комплекс состава $\text{Cu}(3\text{N O})$ с участием атомов азота N^1 , N^5 , N^6 и координирующей ОН-группой. При недостатке лигандов ГФ(II) образуется биядерный комплекс меди с участием исходного ацетата меди. Для лиганда ГФ(III) в обоих случаях формируются комплексы состава $\text{Cu}(3\text{N O})$ с участием атомов кислорода растворителя (этанол) или исходного соединения меди.

Выявлено влияние заместителей в первом положении формазановой группировки на величину ковалентности плоскостной σ -связи металл-лиганд. Установлено, что меньшая степень ковалентности свойственна соединениям меди с ГФ(I), содержащим в качестве заместителя сильную акцепторную группу NO_2 .

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ MoCl₅ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев, В.Н. Стрекаловский

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С. Ковалевской 22. E-mail: Vstrek@ihite.uran.ru*

Локальный анализ состава и структуры гетерогенных неоднородных веществ становится повседневно необходимым. Нами отработаны методические приемы вещественного анализа таких образцов, чувствительных к побочному воздействию кислорода и влаги атмосферы, или же устойчивых только при особых условиях на базе Раман-анализатора «Микрозонд МОЛЕ» – источник возбуждения – Ar⁺ лазер с $\lambda = 514,5$ нм, напряжение на ФЭУ – 1,3 кВ, чувствительность усилителя $2 \cdot 10^{-9}$ А, интерференционный фильтр с шириной полосы пропускания 2,5 нм, возможность работать в макрокамере или под микроскопом.

Впервые методом КР-спектроскопии исследован вещественный состав продуктов взаимодействия MoCl₅ с хлоридами одно- и двухвалентных элементов, поскольку уточнение сведений по этому вопросу важно при организации производства высокочистого молибдена по хлоридной технологии.

Порошки соответствующих хлоридов выдерживали совместно с MoCl₅ при 350-360°C в течение 5-7 ч в запаянных кварцевых ампулах. Частицы реакционной массы, имевшей почти черный цвет, в сухом боксе помещали в герметичные стеклянные микроюветы и исследовали под микроскопом спектрометра.

Локальный распределительный микроанализ позволил выявить присутствие в продуктах взаимодействия MoCl₅ с хлоридами всех щелочных металлов, бария и стронция гексахлоромолибдатов (IV): M₂[MoCl₆] и M'[MoCl₆] по линиям ν_1 (A_{1g}) = 337-327 (сильн.), ν_2 (E_g) = 245-235 (оч. слаб.) и ν_5 (F_{2g}) = 170-153 (средн.) см⁻¹ октаэдрической группировки [MoCl₆]²⁻ [1], входящей в их состав. С хлоридами кальция и магния соединения типа M'[MoCl₆] не образуются.

Установлено, что Mo(IV) в составе соответствующих гексахлоромолибдатов не окисляется до Mo(V) даже после выдержки образцов в среде жидкого хлора при различных температурах, поскольку в спектрах КР сохраняются линии группировки [MoCl₆]²⁻, а характерные для [MoCl₆]⁻ [1] не появляются.

[1]. Creighton J.A., Sinclair T.J. // Spectrochim. Acta. 1979. V.35 A. №5. P.507.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ПЛАТИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев, В.Н. Стрекаловский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, E-mail: Vstrek@ihte.uran.ru

Хлорирование в присутствии хлоридов одно- и двухвалентных металлов – один из немногих известных способов извлечения благородных металлов. Здесь остается еще много нерешенных вопросов. В частности, очень мало сведений имеется о возможности образования в результате хлорирования соответствующих гексахлороплатинатов (IV), которые хорошо и давно известны в виде гидратов.

Для уточнения сведений по данному вопросу мы провели дополнительные исследования с привлечением современного прямого структурочувствительного метода – лазерной КР – микроспектроскопии.

Кусочки платиновой проволоки обрабатывали в течение 6-8 часов сухим хлором под давлением 8-10 атм сначала в среде расплавленных хлоридов щелочных, щелочно-земельных или переходных элементов, затем повторно, при ~ 360 °С, в среде застывших хлоридов, после чего медленно охлаждали.

Образцы солевых плагов, после проведения реакционных воздействий, исследовали под микроскопом Раман-спектрометра «Renishaw 1000» (Ar^+ – лазер с $\lambda=514,5$ нм, мощностью 10-25 мВт). Сначала фиксировали спектры образцов, находящихся непосредственно в запаянных реакционных кварцевых ампулах с жидким хлором, затем – повторно, в герметичных стеклянных микрокуветах. Использовали объективы КР - микроскопа с увеличением X 20 и X 50.

В спектрах КР плагов хлоридов платины с хлоридами всех одно- и двухвалентных металлов: MCl ($\text{M} = \text{Cs} \div \text{Li}$) и $\text{M}'\text{Cl}_2$ ($\text{M}' = \text{Ba} \div \text{Mg}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) зафиксированы сильные линии $\nu_1(\text{A}_{1g})$, $\nu_2(\text{E}_g)$ и $\nu_5(\text{F}_{2g})$ комплексной группировки $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (O_h), лежащие в интервалах частот 353-336, 323-311 и 173-169 cm^{-1} , соответственно. Очевидно, что при хлорировании металлической платины при указанных условиях образуются (безводные) комплексы Pt (IV), содержащие группировку $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

На примере проведенных исследований анализируются методические особенности проведения вещественного анализа на базе микроанализатора «Renishaw».

АНАЛИЗ КИСЛОРОДА В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ И ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Е.А. Волкова, Т.П. Землянко, Т.Г. Ильюша, Э.В. Сорокатый

*ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
660027 Красноярск, Транспортный проезд, 1. E-mail: analit@knfmp.ru*

Проведение научно-исследовательских работ по улучшению качества металла за счет уменьшения содержания газовых примесей в ювелирных сплавах – одна из актуальных задач в развитии производства изделий из благородных металлов и их сплавов.

Для аналитического обеспечения данной задачи в ЦЗЛ ОАО «Красцветмет» использован газоанализатор «ONH-2000» фирмы «Eltra» (Германия). Принцип действия анализатора основан на восстановительном плавлении анализируемого образца в графитовом тигле в режиме импульсного нагрева в токе газа-носителя, когда температура образца в печи практически мгновенно достигает 2000-3000 °С. Образующийся оксид углерода регистрируется ИК-ячейкой с последующим количественным определением кислорода. Предел обнаружения прибора составляет 0,0002 %. Подобраны оптимальные условия пробоподготовки и проведения анализа. Для определения градуировочных характеристик, из-за отсутствия стандартных образцов благородных металлов с известным содержанием кислорода, использовали стандартные образцы состава меди (для анализа золота, серебра и их сплавов) и стали (для анализа платины, палладия и их сплавов). В качестве инертного газа-носителя применяли гелий различной чистоты (марка «А» и «Б»). В результате проведенных сравнительных анализов сделано заключение о том, что для анализа проб с низким содержанием кислорода, от 0,0002 до 0,0100 %, необходимо использовать гелий высокой чистоты (марка «А»).

Проведены исследования по анализу проб в виде стружки и компактных образцов. Так как кислород входит в состав поверхностных загрязнений и внутренних включений, то состояние поверхности и формы образца оказывают существенное влияние на результаты анализа. Следовательно, анализируемые пробы с низким содержанием кислорода должны быть в виде компактных образцов с наименьшей площадью поверхности.

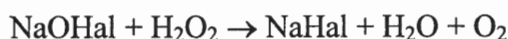
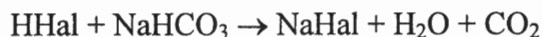
Таким образом, газоанализатор «ONH-2000» фирмы «Eltra» (Германия) позволяет решить поставленную задачу в полном объеме.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И БРОМА ПРИ ИХ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРИСУТСТВИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО СОЖЖЕНИЯ

Н.П. Вольтинский, С.Е. Шевченко

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991, Москва, Ленинский пр-т, 29. E-mail: volynsky@ips.ac.ru*

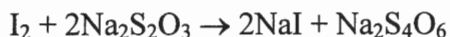
Предлагается новая простая методика количественного определения хлора и брома при их одновременном присутствии в органических соединениях (каучуках, полимерах и т.п.). Минерализация навески осуществляется методом двойного сожжения – введением паров и продуктов пиролиза навески в дожигающее пламя с последующим поглощением продуктов сожжения (HNaI или Hal₂) щелочным раствором (р-р NaHCO₃ и H₂O₂):



Содержание суммы галогенов, т.н. общей кислотности, определяют ацидиметрически – избыток NaHCO₃ оттитровывают р-ром 0.05N H₂SO₄. Содержание хлора определяют по разности между общей кислотностью и кислотностью, соответствующей содержанию брома. Содержание брома определяют йодометрически:



Выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата:



Данный метод не имеет ограничений и пригоден как для анализа органических соединений, так и для анализа неорганических соединений независимо от их агрегатного состояния. Полное время анализа не превышает 40 мин. Вариация навески позволяет проводить определение брома и хлора при их содержании в широком диапазоне, от ~ 0.1%; верхний предел не ограничен.

Работа проведена на приборе, выпускаемом малыми сериями в СКБ Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ В ВОДАХ

Д.Ф. Гайнутдинова

Казанский государственный энергетический университет, Казань

Содержание ионов меди является одним из показателей, определяющих качество подготовки воды для тепловых электростанций. Определение меди в производственных водах тепловых электростанций в настоящее время производится по колориметрированию окраски с купфером или диэтилдитиокарбаматом. Данные методики недостаточно чувствительны и селективны. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о значимости кинетических методов анализа для определения малых концентраций неорганических веществ. Среди них достаточно большое число известно для определения меди. Несмотря на это, каждая новая реакция представляет интерес с точки зрения повышения чувствительности, селективности, доступности реагентов и экспрессности.

Показана возможность определения ионов меди(II) в водах кинетическим методом на основе новой индикаторной реакции восстановления метиленового синего рубановодородной кислотой, катализируемой ионами меди(II). Некаталитическая реакция практически не идет. Кинетические зависимости являются линейными, поэтому для определения ионов меди может быть использован метод тангенсов.

Для выбора рабочих условий проведения индикаторной реакции изучена зависимость скорости реакции от pH, влияние концентрации рубановодородной кислоты и метиленового синего. Выбраны следующие рабочие условия для определения ионов меди по реакции восстановления метиленового синего рубановодородной кислотой: $c_{\text{РВК}}=8,3 \cdot 10^{-4}$ М, $c_{\text{МС}}=3,0 \cdot 10^{-5}$ М, pH=7. В этих условиях получена следующая зависимость тангенса угла наклона линейного участка кинетической кривой ($\text{tg}\alpha$) от концентрации ионов меди (c_{Cu} , нг/мл):

$$-\text{tg}\alpha=(0,044\pm 0,002)+(-0,0205\pm 0,0004)\times c_{\text{Cu}} \quad (r=0,9992, s=0,003, n=5)$$

Разработанная методика обладает рядом преимуществ: селективное определение меди с отделением сопутствующих компонентов с использованием ЭДТА; относительная дешевизна используемой аппаратуры и расходных материалов; отсутствие токсичных органических растворителей при выполнении анализа; экспрессность (время анализа 15-20 мин).

Высокая чувствительность кинетического метода, определения ионов меди на основе индикаторной реакции рубановодородной кислоты с метиленовой синью позволяет использовать эту реакцию в анализе конкретных объектов, в том числе в водах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННЫХ ПЛЕНКАХ

А.К. Галеева, А.П. Курбатов, А.Н. Шолакова, В.А. Захаров

*Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби
480012, Казахстан, Алматы, Карасай батыра, 95а. E-mail: alinex@nursat.kz*

При исследовании физико-химических параметров коррозионной поликристаллической пленки, образующейся на поверхности металла в системе металл-электролит, была смоделирована схема ее строения в виде параллельно включенных сопротивлений кристаллов и сопротивлений межкристаллитных каналов. Также была предложена модель поляризации электрода, основная идея которой состоит в том, что из-за значимого различия проводимости в канале и на спайке внутри канала, на последней выделяется большая мощность вследствие относительно большого падения напряжения на малом участке. При этом наблюдается разогрев участков пленки, приводящий к уменьшению сопротивления спайки, и пленки в целом, под действием тока.

Для проверки основных положений модели исследовались поляризационные кривые, полученные на литиевом электроде в тионилхлоридных растворах хлоралюмината лития. Кривые состоят из двух участков: прямолинейного, обычно относящегося к падению напряжения в пленке при прохождении через нее тока (закон Ома), и нелинейного, немонотонно возрастающего, описываемого в литературе либо зависимостью для тока, ограниченного пространственным зарядом ($i \sim \eta^2$), либо переносом частиц в полях высокой напряженности ($i \sim e^n$). В связи с этим был проведен анализ поляризационных кривых на наличие в них этих закономерностей. При исследовании схемы последовательного и параллельного включения элементов цепи и различных типов зависимости между током и напряжением на них обнаружена явно экспоненциальная зависимость тока от напряжения в совокупности с наличием при значительных перенапряжениях линейного участка на кривых i - η , что заставляет предполагать последовательное соединение проводников в эквивалентной схеме, в одном из которых выполняется закон Ома, а в другом наблюдается экспоненциальная зависимость тока от напряжения, в этом случае общее падение напряжения в цепи будет определяться суммой падений напряжения на каждом из элементов:

$$\eta = i \cdot R_1 + a \cdot \ln i + b$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА(II) В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Д.Г. Гамбаров, Х.Д. Нагиев, П.Р. Мамедов

*Бакинский государственный университет, Азербайджан,
370073, Баку, ул. З. Халилова, 23. E-mail: xalil72@yahoo.com*

Для стандартизации материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, и контроля окружающей среды требуются чувствительные, избирательные, точные и простые методики определения олова, как и всех других микрокомпонентов, входящих в их состав. Учитывая актуальность этой проблемы, нами разработаны селективные и простые методики фотометрического определения олова(II) с 2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензолом (R) в присутствии ПАВ – цетилпиридиния бромид (ЦПВr) и цетилтриметиламмония бромид (ЦТМАВr) и гидрофобных аминов – трифенилгуанидина (ТФГ) и батофенантролина (Бфен).

Олово(II) в кислой среде образует с R окрашенное комплексное соединение с максимальным светопоглощением при 437 нм, $pH_{opt}=2$. Установлено, что при введении третьих компонентов в раствор Sn(II)-R образуются разнолигандные комплексы (РЛК), с образованием которых максимумы светопоглощений сдвигаются в более длинноволновую область спектра. Так, максимальные поглощения комплексов Sn-R-ЦПВr, Sn-R-ЦТМАВr, Sn-R-ТФГ и Sn-R-Бфен наблюдаются при 444, 451, 446 и 447 нм, соответственно. Максимальный выход комплексов Sn-R-ЦПВr, Sn-R-ТФГ и Sn-R-Бфен наблюдается при $pH=3$, а Sn-R-ЦТМАВr – при $pH=2$. Изучено влияние концентрации реагирующих компонентов, времени и температуры на образование комплексов, их состав определен методами Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Установлено, что с образованием РЛК повышается молярный коэффициент светопоглощения и понижается нижний предел обнаружения. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов Sn-R, Sn-R-ЦПВr, Sn-R-ЦТМАВr, Sn-R-ТФГ и Sn-R-Бфен соответственно равны $7,5 \cdot 10^3$, $1,3 \cdot 10^4$, $1,225 \cdot 10^4$, $2,25 \cdot 10^4$ и $1,375 \cdot 10^4$. Комплексы олова(II) подчиняются закону Бера в диапазоне концентраций 0,48-4,76 мкг для Sn-R, 0-2,38 мкг для Sn-R-ЦПВr и Sn-R-ЦТМАВr, 0,12-1,92 мкг для Sn-R-ТФГ и 0,24-4,76 мкг для Sn-R-Бфен Sn в мл. Изучение влияния посторонних ионов на определение олова(II) показало, что в присутствии третьего компонента значительно увеличивается избирательность реакции. Разработанные методики применяли для определения содержания олова в воде Каспийского моря и различных марках сплавов.

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) С
БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ПРИСУТСТВИИ
п-ПОЛИБЕНЗОЛПИРИДИНХЛОРИДА**

Д.Г. Гамбаров, Ф.Г. Халилова, У.Н. Рустамова

*Бакинский государственный университет, Азербайджан,
370073, Баку, ул. З. Халилова, 23. E-mail: xalil72@yahoo.com*

Изучено комплексообразование молибдена (VI) с бромпирогаллоловым красным (R_1) в присутствии п-полибензолпиридинхлорида (R_2) с целью разработки высокочувствительной и избирательной фотометрической методики его определения. Изучение спектров поглощения при различной кислотности среды показало образование разнолигандного комплекса Mo (VI) с R_1 и R_2 в кислой среде. Определено, что максимальный выход комплекса происходит в среде 0,5-1,0 М H_3PO_4 , а его максимальное поглощение наблюдается при $\lambda=590$ нм.

Изучено влияние концентраций R_1 и R_2 , а также времени и температуры на комплексообразование. Для полного связывания Mo (VI) в РЛК необходима концентрация $4 \cdot 10^{-6}$ М R_1 и $1,6 \cdot 10^{-6}$ М R_2 . Оптическая плотность комплекса в растворе остается неизменной в течение суток и при нагревании до 80 °С. Молярное отношение компонентов в составе комплекса определено методами относительного выхода, Асмуса и сдвига равновесия. Все три метода показали, что соотношение Mo: R_1 : R_2 равно 1:1:1.

Подчиняемость закону Бера наблюдается в интервале концентраций 0,2-0,8 мкг/мл Mo(VI). Молярный коэффициент поглощения комплекса при λ_{opt} равен $\epsilon=31000$. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на определение Mo(VI) в виде РЛК и разработана высокоизбирательная методика его определения. Определению не мешают более чем 1000-кратные избытки Ni(II), Co(II), Mn(II), Ca(II), Mg(II), мешает лишь W(VI). Разработанная методика была применена для определения молибдена в сложных объектах.

ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫЙ БРОМ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.А. Григорьева, Е.И. Додин, А.Л. Бусарев, Т.В. Андреева

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
428015, Чебоксары, Московский пр., 15. E-mail: kiv@chuvsu.ru*

Реакции бромирования широко используются для определения неорганических и органических соединений. Вследствие неустойчивости растворов брома его обычно получают косвенными методами, используя бромид-броматную смесь или генерируя бром электрохимически. Нами разработан фотохимический способ получения брома [1] с последующим использованием его для определения органических веществ и фармацевтических препаратов [2].

Установлено, что при действии света лампы накаливания мощностью 120 Вт с расстояния 20 см в 25 мл раствора с рН=7, содержащего 10 мМ бромида калия, 0,5 мМ персульфата калия и 0,005 мМ бенгальского розового, бром генерируется с постоянной скоростью $1,8 \cdot 10^{-5}$ мМ/с. О концентрации брома в растворе судили по изменению тока в цепи амперометрической установки с двумя поляризованными электродами при разности потенциалов на электродах 0,5 В.

В раствор, содержащий определённое количество фотогенерированного брома, вводили известное количество анализируемого вещества, что приводило к уменьшению количества свободного брома с соответствующим изменением индикаторного тока. Убыль брома восполняли фотохимически, фиксируя время, затраченное на достижение прежней величины индикаторного тока. Между концентрацией анализируемого вещества и временем генерирования брома наблюдается линейная зависимость.

Предложенный метод, не требующий дорогостоящего аппаратного оформления, использован для определения одно- и многоатомных фенолов, анилина, аскорбиновой кислоты, анальгина, амидопирина, антипирина, изониазида [2]. При содержании анализируемого вещества в растворе 0,5-2 мкг/мл продолжительность одного измерения не превышает 2 мин., а относительное стандартное отклонение – 10% (n=5, R=0,95).

1. Григорьева Л.А., Додин Е.И., Ионова Е.А., Андреева Т.А., Бусарев А.Л. Патент РФ № 2198839, Бюл. № 5 от 20. 02. 03.
2. Григорьева Л.А., Додин Е.И., Ионова Е.А., Бусарев А.Л. Андреева Т.А. Патент РФ № 2183324, Бюл. № 16 от 10. 06. 02.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.С. Губин, П.Т. Суханов, Я.И. Коренман

*Воронежская государственная технологическая академия
394000, Воронеж, пр. Революции, 19; e-mail: korenman@vgta.vrn.ru*

Принципиальное значение при экстракции органических соединений имеет выбор условий эксперимента, обеспечивающих максимальную степень извлечения и наибольшие коэффициенты концентрирования (К). Нами разработан комплекс способов выделения и концентрирования гидрофильных нафтолсульфокислот из водных сред. Изучено влияние температуры, рН и природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) на количественные характеристики экстракции нафтоламиносульфокислот, нафтолмоно- и дисульфокислот и их замещенных из водных растворов. Кислоты экстрагировали из водных растворов сульфата аммония смесями растворителей, содержащими эквимольные количества ацетона и диацетонового спирта. Наибольшая степень выделения неограниченно растворимых в воде экстрагентов достигалась при введении в анализируемую пробу высаливателя (до 43 % мас.) и повышении температуры раствора до 37 °С. Добавление небольших количеств анионоактивного (додецилсульфонат натрия, АПАВ) и катионоактивного (N-цетилпиридиний хлорид, КПАВ) поверхностно-активного вещества повышает коэффициенты распределения нафтолсульфокислот по сравнению с экстракцией в отсутствие ПАВ. Установлены некоторые общие закономерности экстракции кислот, обусловленные характером, количеством и расположением заместителей. В соответствии с влиянием рН и природы ПАВ на экстракцию выделены 4 группы нафтолсульфокислот, экстрагирующихся в следующих условиях:

- сильноокислая среда (3,0 моль/дм³ HCl) в присутствии АПАВ, нейтральная или слабощелочная среда в присутствии КПАВ;
- сильноокислая среда (рН 0 – 1) в присутствии КПАВ;
- широкий интервал рН (0 – 9) в присутствии КПАВ;
- нейтральная и слабощелочная среды.

Разработана методика концентрирования нафтолсульфокислот из разбавленных водных растворов. К анализируемой пробе добавляют кристаллический сульфат аммония, ПАВ, смесь растворителей и экстрагируют при 37 °С. Сульфокислоты определяют в концентрате (без стадии реэкстракции). Новое техническое решение повышает коэффициенты концентрирования на порядок по сравнению с известными способами.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ NO В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Л.Ж. Гусева, С.Г. Пуховская, С.В. Макаров*, Е.В. Найденко*

Институт химии растворов РАН, Иваново. E-mail: sgp@isc-ras.ru

**Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*

Оксид азота (II) обладает многоплановым воздействием на организм человека. Для исследования термодинамического равновесия процесса экстраординации оксида азота (II) металлопорфиринами разработан спектрофотометрический способ определения концентрации оксида азота (II) в водных растворах, моделирующих кровь. Большая часть методов определения NO основана на электрохимическом анализе избытка кислорода после его реакции с оксидом азота (II). Нами установлено, что для определения концентрации кислорода может быть использован щелочной раствор диоксида тиомочевина (ДОТМ). Разложение насыщенных воздухом щелочных растворов диоксида тиомочевина сопровождается образованием дитионита $S_2O_4^{2-}$, которому предшествует индукционный период. Спектрофотометрическое измерение оптической плотности раствора при $\lambda_{max} = 315$ нм (молярный коэффициент поглощения дитионита при данной длине волны равен 8043 л/(моль·см)) позволяет контролировать содержание $S_2O_4^{2-}$. При $[ДОТМ]_0 \gg [O_2]_0$ ($[O_2]_0 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л в насыщенных воздухом водных растворах и $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 0,5 моль/л NaOH при 298 К) максимальная концентрация дитионита достигает постоянного значения $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л и не зависит от $[ДОТМ]_0$. При варьировании начальной концентрации кислорода установлено, что между $[O_2]_0$ и максимальной концентрацией дитионита, образующегося в щелочных растворах ДОТМ, существует линейная зависимость, которая соблюдается в интервале $3 \cdot 10^{-6} - 2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поскольку стехиометрия реакции NO и O_2 известна (4:1), то по количеству оставшегося кислорода можно рассчитать концентрацию NO в исходном растворе. Параллельное использование спектрофотометрического и электрохимического (полярографического) методов показало, что спектрофотометрический метод не уступает полярографическому по воспроизводимости и точности получаемых результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

(грант № 03-03-96458-р2003цчр_а).

**ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ОСНОВНЫХ
ПАРАМЕТРОВ ПАЛЕОКЛИМАТА ГОРНОГО АЛТАЯ В
ПОСЛЕДНЕЕ ТЫСЯЧЕЛЕТИЕ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОСАДОЧНЫХ ЛЕТОПИСЕЙ оз. ТЕЛЕЦКОЕ МЕТОДОМ
СКАНИРУЮЩЕГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
(СКАН. РФА СИ) ИЗ НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-3**

А.В. Дарьин, К.В. Золотарев*, И.А. Калугин, Н.В. Максимова

*Институт геологии ОИГГМ СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3,
e-mail: avd@uiggm.nsc.ru; ikalugin@uiggm.nsc.ru; maxy@uiggm.nsc.ru*

**Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 11, e-mail: Zolotarev@inp.nsk.su*

С целью поиска климатических палеосигналов методом сканирующего рентгенофлуоресцентного анализа на пучках синхротронного излучения (РФА-СИ) изучены образцы глубоководных осадков оз. Телецкое. Влажный керн длиной 100 см разрезался по продольной оси в лабораторных условиях. Из одной половинки вырезались блоки длиной 150 мм, шириной 7 мм и толщиной 5 мм и без нарушения последовательности слоев переносились в кювету из оргстекла с боковыми и задней стенками толщиной 1.0 мм. Передняя (рабочая) поверхность образца изолировалась слоем лавсановой пленки толщиной 10 мкм. Для уменьшения потерь воды образец до измерения хранился в холодильнике при температуре +5°C. Сканирование образцов донных осадков осуществлялось в Сибирском центре синхротронного излучения с использованием монохроматизированного излучения с энергиями 20 и 40 кэВ. Пучок попадал на образец через горизонтальную щель шириной 0.75 мм. Образец перемещался в вертикальном направлении. Шаг сканирования был также равен 0.75 мм. Измеряемой величиной было отношение площадей пиков упругого (coh) и неупругого (inc) рассеяний. Это отношение ($Kp/k = S_{coh} / S_{inc}$) зависит от состава осадка (эффективного заряда исследуемого образца – $Z_{эфф}$). Таким образом получалась непрерывная запись Kp/k -сигнала вдоль всего исследованного интервала колонки с частотой опробования ~ 1 мм, что соответствует временному разрешению в осадках оз. Телецкое ~ 1 года. Было проведено сопоставление измеряемых параметров донного осадка с метеонаблюдениями в исторический период 1880-1996 гг., в первую очередь с количеством среднегодовых атмосферных выпадений. Показано, что отношение Kp/k хорошо коррелирует с данными метеонаблюдений о среднегодовом количестве атмосферных осадков в период 1880-1996 гг. Полученные результаты позволяют оценить изменение климата в Алтайском регионе в последние 800 - 1000 лет.

Поддержка гранта РФФИ №03-05-64949.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА

М.Г. Демидова, А.И. Булавченко

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, e-mail: demidova@che.nsk.su*

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) широко распространены в промышленности и определение их низких содержаний в водах актуально из-за высокой персистентности этих соединений. Однако известные спектрофотометрические и флуориметрические методики, основанные на образовании ионных ассоциатов (ИА) КПАВ с красителями и их экстракции CHCl_3 , обеспечивают лишь двукратную степень абсолютного концентрирования. Для повышения её значения и усовершенствования спектрофотометрической методики определения КПАВ с использованием бромфенолового синего (БФС) предложено заменить CHCl_3 на структурно-организованные среды на основе обратномицеллярных систем. Ранее на примере цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) нами показано, что 10% раствор Triton N-42 (оксиэтилированный нонилфенол) в декане количественно концентрирует КПАВ до 100 раз за одну стадию. Представляло интерес оценить извлечение в ходе мицеллярной экстракции БФС и ИА с целью его последующего спектрофотометрического определения. Выбран состав водной фазы, обеспечивающий устойчивость ИА, его количественное (более 95%) извлечение и оптимальные условия проведения мицеллярной экстракции: сульфатно-аммонийный буфер $\text{pH}=9,3$; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; $I=0,1$. При этом БФС экстрагируется на 50%. Сопоставление спектральных характеристик красителя и ИА в мицеллярном растворе показало их полную спектральную идентичность. Для отделения сверхстехиометрических количеств БФС, мешающих определению ИА, проводили разрушение мицеллярного раствора разбавлением хлороформом (до 25% об.) и последующее перемешивание в течение 10 минут. При этом краситель избирательно и количественно переходит в десольбилизованную водную фазу, а ИА остаётся в органической и определяется спектрофотометрически ($\lambda=606,4$ нм). Отсутствие потерь $10^{-7}-10^{-5}$ М ЦТАБ при 5-100 кратном концентрировании подтверждено способом «введено-найдено» ($s_f=0.03-0.05$). Минимально определяемая концентрация ЦТАБ при $L=1$ см равна 2×10^{-7} М.

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СИСТЕМЫ ВОДА – ДИАНТИПИРИЛМЕТАН –
НАФТАЛИН-2-СУЛЬФОКИСЛОТА – ТИОЦИАНАТ-ИОН**

С.А. Денисова, А.Е. Леснов*, Б.И. Петров**

Пермский государственный университет, Пермь

**Институт технической химии УрО РАН,*

614990, Пермь, ул. Ленина, 13, e-mail: cheminst@pmu.ru;

***Алтайский государственный университет,*

656000, Барнаул, Ленина, 61, e-mail: chrom@ab.ru

Применение гибридных методов, сочетающих экстракционное разделение и концентрирование с последующим физико-химическим определением, позволяет существенно увеличить чувствительность и точность анализа различных природных и технических объектов. Однако, экстракции присущ ряд недостатков, основной из них, заключается в применении пожароопасных и токсичных органических растворителей. Проблема повышения безопасности экстракционных процессов может решаться использованием систем без органического растворителя, которые расслаиваются благодаря химическому взаимодействию компонентов водного раствора.

Изучены фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода – диантипирилметан (ДАМ) – нафталин-2-сульфокислота (НСК) – H_2SO_4 (или HCl). При отсутствии неорганической кислоты наблюдается количественная экстракция скандия, железа(III), циркония, гафния, тория, висмута, индия, молибдена(VI), урана(VI). Введение H_2SO_4 подавляет экстракцию. В системе с HCl для ионов металлов, образующих хлоридные ацидокомплексы (галлий, железо(III), уран(VI)), наблюдается второй максимум извлечения. Сохранение расслаивания в присутствии различных анионов позволяет расширить круг извлекающихся ацидокомплексов металлов.

Изучено межфазное распределение цинка, кадмия, железа(III), кобальта(II) в системе вода – ДАМ – НСК – тиоцианат-ион. Найдены оптимальные условия экстракции и экстракционно-фотометрического определения железа(III) и кобальта(II). Закон Бера выполняется в интервале от 20 до 150 мкг для Co^{2+} ($\epsilon_{615} = 2,9 \cdot 10^3$) и от 10 до 100 мкг для Fe^{3+} ($\epsilon_{485} = 1,5 \cdot 10^4$). Разработана методика одновременного определения железа(III) и кобальта(II) в сплавах, апробированная на стандартном образце никеля-916.

Избирательность, точность и чувствительность предлагаемой методики находится на уровне с известной методикой с ДАМ в традиционных экстракционных системах с органическим растворителем, а также с антипирином и монохлоруксусной кислотой. Преимуществом предлагаемой методики является исключение использования органических растворителей и других токсичных компонентов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

О.В. Джиганская, Н.А. Гавриленко, Г.М. Мокроусов

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

Разработана экспрессная методика определения аскорбиновой кислоты с использованием реагентов, иммобилизованных на полиметакрилатной матрице.

Для детектирования аналитического сигнала использовали измерение оптической плотности матрицы и визуальное определение изменения тона и интенсивности ее окрашивания после контакта с аскорбиновой кислотой (Asc).

В качестве аналитических реакций для определения Asc использовали восстановление аскорбиновой кислотой гетерополикислоты (ГПК), в качестве которой использовали молибдофосфорную кислоту, и восстановление железа (III) с последующим детектированием образующегося железа (II) в виде комплекса с 2,2'-дипиридилем. Нековалентное модифицирование реагентами полиметакрилатной матрицы проводили их сорбцией из водного раствора.

Оптические характеристики окисленной и восстановленной форм ГПК и комплекса железа (II) с 2,2'-дипиридилем в растворе и в полимерной фазе совпадают для каждого типа реагентов, что свидетельствует об образовании соединений одного состава. Это позволяет предположить близость свойств реагентов, находящихся в растворе и в полимерной матрице, и, следовательно, использовать известные условия соответствующих реакций в растворе при их проведении в полимерной фазе.

Для матрицы, модифицированной 2,2'-дипиридилем и железом (III), характерно быстрое протекание аналитической реакции. Время установления равновесия составляет приблизительно 15 минут. В связи с этим для дальнейшей работы использовали матрицу, модифицированную 2,2'-дипиридилем и Fe (III), как наиболее соответствующую условиям аналитического определения.

Разработана и апробирована методика твердофазно-спектрофотометрического и визуального определения аскорбиновой кислоты в модельных растворах и апельсиновых соках («J7», «Тонус», «Моя семья», «Я»). Красители и другие элементы, присутствующие в этих соках, не мешают определению. Правильность полученных результатов подтверждена методом добавок.

ФОТОГЕНЕРИРОВАННАЯ ЛЕЙКОФОРМА МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО В ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ВОДЫ

Е.И. Додин, Л.А. Григорьева, Л.В. Королёва

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
428015, Чебоксары, Московский пр., 15. E-mail: kiv@chuvsu.ru*

Лейкоформы многих органических красителей являются достаточно сильными восстановителями и применяются для определения окислителей, в том числе кислорода. Для получения лейкоформ широко используется фотохимический метод [1].

При действии света на систему метиленовый голубой комплексом III в щелочной среде образуется лейкоформа метиленового голубого. Взаимодействие её с окислителями, содержащимися в пробе, приводит к образованию исходного красителя. Прореагировавшая лейкоформа может быть вновь восстановлена действием света для повторных анализов. Контакт системы с воздухом нежелателен, ибо существенно увеличивает время последующего получения лейкоформы, так как требует дополнительного продувания системы инертными газами, в частности азотом.

Нами предложено для определения кислорода в воде фотогенерированную лейкоформу метиленового голубого получать в замкнутой проточно-инжекционной системе. Для этого систему, содержащую реактив, предварительно продувают азотом и, действуя светом, весь краситель переводят в лейкоформу. Анализируемая проба воды 0,2 – 1,0 мл шприцем вводится в ячейку системы. О концентрации кислорода в пробе судят по изменению силы тока в цепи амперометрической установки с двумя поляризованными электродами, а также по времени действия света, затраченного на восстановление образовавшегося в ходе реакции красителя, используя соответствующие калибровочные графики. Влияние разбавления раствора учитывается автоматически вследствие использования электродов переменной площади.

Одну и ту же систему можно использовать для проведения не менее 100 анализов. Продолжительность анализа не превышает 3-5 мин., а относительное стандартное отклонение – 10%.

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, 1967

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗАМЕЩЁННЫХ ТЕТРАЗИНОВ С МЕТАЛЛАМИ В РАСТВОРАХ

Е.В. Дьяконова, Л.В. Холевинская, А.И. Матерн, Н.И. Латош*, Р.И. Ишметова*

Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ),

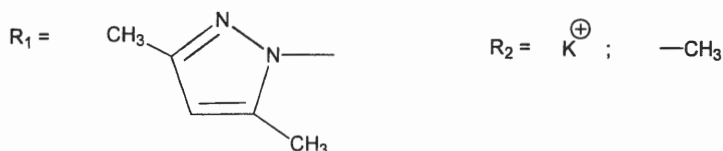
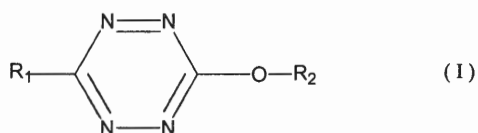
620002, Екатеринбург, Мира, 19, К-3;

*Институт органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН),

620002, Екатеринбург, Софьи Ковалевской, 22.

E-mail: dyaconova@rambler.ru, decan@htf.ustu.ru

Нами исследовано комплексообразование замещённых тетразинов общей формулой:



с ионами металлов: Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} методом абсорбционной спектроскопии. Указанные органические реагенты (I) позволяют селективно связывать в комплексы металлы в определённом диапазоне pH (буферирование среды). Оксизамещённый тетразин в зависимости от pH среды образует комплексы различного состава с: Cu^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . С Hg^{2+} , Zn^{2+} и La^{3+} данный тетразин комплексов не образует. Метоксизамещённый тетразин из предложенного ряда металлов образует комплексы во всем диапазоне значений pH с Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , с Hg^{2+} при pH = 3,05 – 9,11, с Ce^{3+} при pH = 0 – 5,07. Комплексы с La^{3+} и Zn^{2+} выше указанный реагент не образует.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы для экспресс-анализа Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} в присутствии лантана и цинка без предварительного отделения ионов металлов в диапазоне концентраций 10^{-3} – 10^{-5} моль / л.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Н.А. Ермакова, Л.А. Волкова, М.В. Пимнева

*Тюменский государственный университет,
625000, Тюмень, ул. Семакова, 10. E-mail: nermacova@utmn.ru*

В настоящее время в литературе накоплен обширный материал по химии комплексных соединений на основе полидентатных лигандов, однако подавляющее большинство исследований проведено без учета взаимного влияния металлов в многокомпонентных системах.

Аналитическое и технологическое применение реакций комплексообразования осложняется положительным и отрицательным синергизмом. Такие явления наблюдаются при образовании смешанных комплексов в растворах, содержащих более одного центрального атома и соединения, способные выступать в качестве лиганда.

Исследование равновесий в растворах гетероядерных комплексов, определение состава и устойчивости образующихся соединений необходимо для обеспечения качества анализа на содержание тяжелых металлов, разработки методик и технологических процессов, а также представляет теоретический интерес.

Авторами выполнены исследования комплексообразования методами спектрофотометрии, потенциометрии, калориметрии и кондуктометрии в системах ML , $M'L$, $MM'L$, где M – $Bi(III)$, M' – $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, L – ЭДТА или Cit.

Методом молярных отношений по кривой насыщения определен состав комплексных соединений. Предложены схемы возможных механизмов процессов комплексообразования с учетом протолитических равновесий. По уравнениям, преобразованным для данных моделей, впервые рассчитаны константы устойчивости и термодинамические функции полигетероядерных комплексов. Определены области существования и рассчитаны диаграммы распределения различных комплексных форм.

Рассчитанные нами константы устойчивости, кинетические и термодинамические характеристики для моноядерных комплексов согласуются с данными, приведенными в литературе, что свидетельствует о корректности выполненного эксперимента и сделанных выводов. Результаты исследований были использованы при разработке методик косвенного фотометрического определения тяжелых металлов при совместном присутствии.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОЛИАМФОЛИТАМИ

М.К. Жаманбаева, А.М. Шалдыбаева, М.У. Абилова

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби,

4800090, Алматы, Казахстан, ул. Тимирязева, 71

В данном сообщении представлены результаты по изучению влияния состава полиамфолита сополимера 2-метил-5-винилпиридин с акриловой кислотой (2М5ВП-АК) на процессы взаимодействия с ионами никеля.

Из кривых спектрофотометрического титрования растворов 2М5ВП-АК раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и по методу непрерывных изменений определен состав комплекса в системе Ni^{2+} -2М5ВП-АК как 1:3 при соотношении основных и кислотных групп 40:60 %. Увеличение содержания кислотных групп до 75% приводит к изменению состава комплекса - 1:2.

Такое изменение состава комплексных соединений 2М5ВП – АК с Ni^{2+} при различном соотношении кислотных и основных звеньев можно объяснить разобщенностью донорных азотсодержащих групп вдоль полимерной цепи, т. е. понижением их локальной концентрации. В реакции комплексообразования могут принимать участие также и карбоксильные группы полиамфолита. В то же время не исключено проявление взаимного электростатического влияния кислотных и основных групп сополимера, когда увеличение содержания звеньев акриловой кислоты может повышать константу кислотной ионизации второго компонента сополимера, а именно, пиридиновой группы.

Нами было проведено потенциометрическое титрование растворов полиамфолита 2М5ВП – АК в отсутствие и в присутствии ионов никеля 0,1 М раствором NaOH. Ионы никеля взаимодействуют как с кислотными, так и с основными функциональными группами сополимера 2М5ВП – АК. Одни комплексы устойчивы в области $\text{pH} < 7,0$, а другие – при $\text{pH} > 7,0$. Поэтому возможно говорить только о преимущественном ассоциировании карбоксильных групп ионами никеля в кислой области, а аминных групп – в щелочной области pH. Вероятно, происходит смешанное ассоциирование донорных групп полиамфолитов. Состав комплексов изменяется в зависимости как от кислотности среды, так и от соотношения концентрации карбоксильных и аминогрупп в цепи макролигандов, определяющих буферные свойства полиамфолита.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СЛОЖНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ LaNi_5

А.П. Зубарева, Л.И. Осадчая, Т.А. Чанышева, Н.И. Петрова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

В настоящее время интерметаллиды (их гидриды) находят широкое применение в современной технике для химических источников тока. В процессе синтеза таких материалов, получаемых плавкой исходных компонентов или другими методами с применением отмывки побочных продуктов реакции, возможно изменение состава за счет улетучивания или частичной растворимости в процессе отмывки. Поэтому для соотнесения свойств исследуемых материалов необходимо уточнение их состава, который может сильно отличаться от исходного.

Задача химического анализа таких объектов сводится к разработке методов отдельного определения элементов. В данной работе в качестве объектов использовали LaNi_5 и интерметаллиды на его основе, содержащие в своем составе Co, Sn, Ge, Mn и др.

При определении состава анализируемых материалов применяли как классические химические методы (объемный, гравиметрический, потенциометрический) для основных элементов с содержанием 10-70%, так и атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектрометрию для примесных компонентов и металлов с содержанием менее 10%.

Результаты анализа некоторых интерметаллидов представлены в таблице.

Таблица. Экспериментальные и расчетные результаты определения химического состава исследуемых соединений.

№	Соединение	Содержание, %													
		La		Ni		Co		Sn		Ge		Zr		Al	
		*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
1	$\text{LaNi}_{4,5}\text{Co}_{0,2}\text{Sn}_{0,3}$	30,5	30,8	60,2	58,6	2,3	2,6	7,7	7,9	-	-	-	-	-	-
2	$\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$	30,3	30,4	64,7	64,2	-	-	-	-	-	-	4,4	2,2	3,0	3,3
3	$\text{La}_{0,8}\text{Ni}_{4,7}\text{Co}_{0,2}\text{Sn}_{0,3}$	26,3	25,7	62,4	63,4	3,4	2,7	8,8	8,2	-	-	-	-	-	-
4	$\text{La}_{0,8}\text{Ni}_{4,7}\text{Co}_{0,2}\text{Ge}_{0,3}$	26,7	26,6	65,0	65,5	3,3	2,8	-	-	1,0	5,2	-	-	-	-

* - экспериментальные данные, ** - результаты расчета. По отдельным позициям правильность результатов анализа подтверждалась независимыми методами.

Полученные данные позволяют судить о реальном составе сложных композитов и предположить возможные потери при синтезе или отмывке. Так, очевидно, что в образце №4 заниженное содержание германия связано с его улетучиванием в процессе синтеза.

КОРРЕЛЯЦИЯ ГАММЕТА В РЯДУ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ – ПОЛИСТИРОЛ-АЗО-ПАРА- ЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНА

М.В. Зуева, Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН, 109017, Москва Ж-17, Старомонетный пер. 35. E-mail: basargin.nik@mtu-net.ru*

Определение следовых количеств элементов на уровне $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-7}$ % в природных объектах предполагает предварительную пробоподготовку образцов и дальнейшее концентрирование микроэлементов. Это обусловлено, прежде всего, низким уровнем содержания определяемых элементов и мешающим влиянием матрицы сложного химического состава. Для отделения основного определяемого элемента от матричного фона эффективно использовать концентрирование полимерными хелатными сорбентами (ПХС). Они отличаются высокой избирательностью, простотой получения и дальнейшего применения, обеспечивают полноту сорбции 98-100 % при содержании массовых концентраций элементов на уровне $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % и ниже.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты исследований по синтезу, физико-химическим, аналитическим, кислотно-основным свойствам нового класса ПХС на основе полистирол-азо-замещенных анилина.

Детально исследован процесс концентрирования золота (III) из природных стандартов (силикатных и сульфидных медно-цинковых руд) при подобранных оптимальных условиях сорбции (температура, время сорбции, кислотность среды). Также изучено влияние 33 посторонних ионов и веществ на полноту сорбции золота (III).

Изучены физико-химические и аналитические свойства полученных сорбентов: степень вхождения функционально-аналитической группировки (ФАГ) в полимерную матрицу, сорбционная емкость сорбентов (СЕС). Определены константы кислотно-основной ионизации (pK_{NH_2}) ФАГ. Впервые для данных сорбентов установлена корреляционная зависимость между константами ионизации amino-группы и электронной константой Гаммета (σ_n) для заместителей в пара-положении (CH_3 , Cl , $COOH$, AsO_3H_2 , SO_3H , NO_2). Корреляция описана уравнением прямой:

$$pK_{NH_2}(\text{замещ.}) = pK_{NH_2}(\text{незамещ.}) - \rho \cdot \sigma_n \quad (r),$$

где ρ – реакционная константа;

$$pK_{NH_2}(X) = 8.40 - 1.97 \cdot \sigma_n \quad (r=0.986),$$

где X – заместитель в пара-положении; r – коэффициент корреляции.

Установленная линейная корреляция позволяет количественно прогнозировать величины pK_{NH_2} для данного класса сорбентов с другими заместителями, синтез которых затруднен или не проведен (CN, SCN и др.).

На основе полученных данных разработана эффективная методика концентрирования и последующего определения (AAS, ICP MS) золота (III) на уровне $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % с применением ПХС – полистирол-азо-2-аминобензола. Методика¹⁾ апробирована на стандартных образцах сульфидных руд и силикатных пород (РЗК-3, РЗС-3, РЗС-4, РУС-2, РУС-3, ОХ М16, S6); относительное стандартное отклонение $S_r=0.05$.

1) Басаргин Н.Н., Зуева М.В., Розовский Ю.Г. / Заводская лаборатория. 2004. Т.70. №4

ИК-ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ H₂O ИЗ ОН-МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ИЗМЕРЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

А.В. Игнатьев, Т.А Веливецкая

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,

690022, Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159, e-mail: ignatiev@fegi.ru

Мы описываем новую лазерную технику выделения воды из ОН-минералов для измерения соотношений изотопов водорода с высокой точностью и воспроизводимостью. Основное преимущество применения ИК лазера связано с возможностью достижения чрезвычайно высоких температур в маленьком объеме и следовательно с низким фоном. Нами для нагрева образца использован инфракрасный ($\lambda=1.064 \mu\text{m}$, CW, 100W) Nd-YAG лазер.

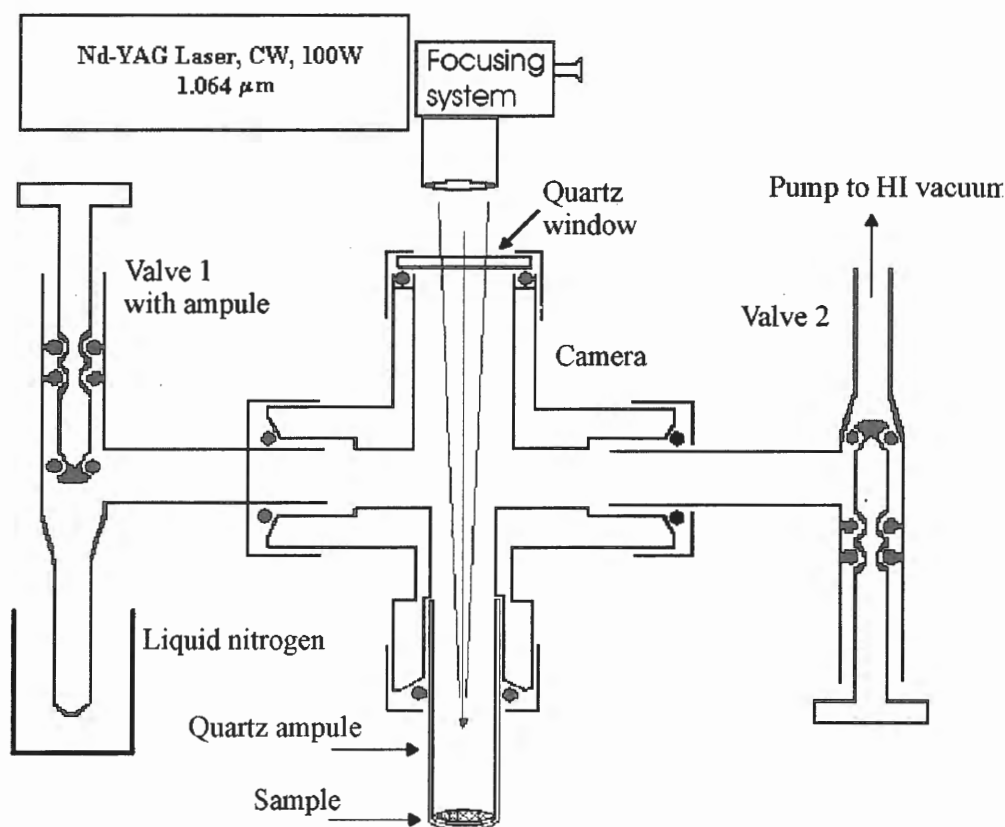


Рис.1. Схема установки выделения H₂O из ОН содержащих минералов.

Камера изготовлена из бор-силикатного стекла. К камере подсоединяются вентиль 1 для откачки системы на высокий вакуум, вентиль 2 с ампулой для собирания воды, оптическое кварцевое окно и ампула с образцом. Исследуемая проба весом ~ 50 мг смешивается с 10 мг CuO и высыпается в ампулу. Разогрев пробы проводится частично сфокусированным пучком (пятно на пробе ~1 мм). При нагреве пробы до плавления выделяется вода и свободный водород. Водород окисляется на CuO и вся вода перемораживается в ампулу на вентиле 1. Для полного плавления пробы и завершения реакции выделения водорода достаточно 4-5 минут. Внешний вид проб после плавления показан на рис. 2.



Метод был протестирован на образцах биотита, роговой обманки, турмалине и международном стандарте NBS-30 (таблица 1). Измерения δD проведены на масс-спектрометре Finnigan MAT 252 с двойной системой напуска изотопов.

Таблица 1. Изотопный состав водорода минералов

Образец	$\delta D_{\text{‰}}$ (VSMOW)	n	Std.Dev. ‰
Роговая обманка	-91.1	9	1.3
Биотит	-119.2	5	1.5
Турмалин	-115.6	8	1.3
Биотит NBS-30	-67.1	5	1.3

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИМАЛЕИНИМИДА

Р.Н. Исаев, С.В. Гончарова

Алтайский государственный университет, 656099, Барнаул, пр. Ленина, 61.

Факс: (3852) 22-28-75; Тел. (3852) 41-67-07; E-mail: markin@chemwood.dcn-asu.ru

Гексаметилендималеинимид (ГМДМИ), как и другие дималеинимиды, находит широкое применение как связующее для получения прочных и термостойких конструкционных материалов, в качестве вулканизирующего агента для получения резин и других «сшитых» полимеров. Доля материалов, получаемых на основе дималеинимидов, постоянно возрастает, что объясняется их хорошими эксплуатационными качествами (стойкостью к действию температур, радиации и растворителей). Некоторые малеинимиды обладают токсикологической активностью.

Поэтому становится очевидной важность наличия аналитического контроля на стадиях синтеза ГМДМИ и превращения его в полимерное соединение. Не меньшую важность представляет аналитический контроль объектов окружающей среды на содержание ГМДМИ.

ГМДМИ можно определять методом непосредственной спектрофотометрии с использованием различных органических растворителей. Метод отличается высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью и экспрессностью, однако он мало селективен, что ограничивает его применение. Нами разработан и запатентован следующий фотометрический метод определения ГМДМИ, основанный на образовании окрашенной в ярко-желтый цвет соли аци-формы нитропроизводного ГМДМИ. Для этого растворенную в концентрированной азотной кислоте пробу ГМДМИ нитруют смесью 1:1 концентрированных азотной и уксусной кислот при комнатной температуре, а затем после нейтрализации 20 % раствором гидроксида натрия фотометрируют при 400 нм.

Молярный коэффициент поглощения полученного окрашенного продукта равен 3200, что обеспечивает более высокую чувствительность определения по сравнению с другими фотометрическими методами. Интервал соблюдения основного закона поглощения света равен 5,0 – 80,0 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение 0,02.

Определения можно вести в присутствии веществ, которые не могут образовывать соли аци-формы, тем самым повышается селективность определений ГМДМИ.

АНТИПИРИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА МЫШЬЯК

В.А. Истомина, Л.И. Торопов

Пермский государственный университет, ул. Букирева, 15, toropov@psu.ru

Проблема определения мышьяка в объектах окружающей среды весьма актуальна ввиду его высокой токсичности и канцерогенности при повышенных концентрациях для некоторых форм жизни, включая человека. Так, значительное число злокачественных новообразований кожи наблюдается на юго-западном побережье острова Тайвань, где население потребляет воду с высоким содержанием мышьяка – до 1,8 мг/л (ПДК в России – 0,05 мг/л). Хроническое отравление мышьяком приводит к поражению периферической нервной системы, кожи, легких, системы крови.

Красители основного характера нашли широкое применение в химическом анализе благодаря их способности давать малорастворимые соединения с ацидокомплексами многих элементов. В этом направлении перспективными оказались антипириновые красители (АК). Антипириновый радикал по способности к процессам комплексообразования и солеобразования значительно превосходит обычные аминогруппы фенильных радикалов, и поэтому высокая устойчивость к кислотам у этих реагентов очень удачно сочетается с их высокой реакционной способностью.

Разработка высокочувствительных и простых в исполнении методов определения малых количеств мышьяка является актуальной задачей. Целью работы являлось изучение реакции взаимодействия арсеномолибдата с некоторыми АК. При подборе наиболее подходящего реагента из этого класса соединений был выбран бис-(4-диэтиламинофенил)-антипирилкарбинол (ХЭП). Резкое изменение окраски из красно-малиновой в синюю при солеобразовании ХЭП с мышьяковомолибденовой гетерополикислотой позволило создать безэкстракционный метод определения мышьяка, основанный на измерении оптической плотности синих растворов арсеномолибдата ХЭП.

Выяснено влияние на процесс солеобразования и полноту образования комплекса природы кислоты, кислотности среды, концентрации молибдат-ионов, количеств реагента, температуры, времени развития окраски комплексного соединения. Найдено соотношение между ХЭП и мышьяком в образующемся соединении при избытке реагента, равное 3:1. На основании проведенных исследований разработан высокочувствительный метод определения микрограммовых количеств мышьяка, не требующий экстракционного выделения мышьяковомолибденовой гетерополикислоты.

ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ДАТЧИКИ НА СЕРСОДЕРЖАЩИЕ ГАЗЫ

Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, О.В. Медведева, Г.И. Широкова, И.С. Юрлов

Вятский государственный университет (ВятГУ), Киров

В последние годы широкое распространение получили приборы на основе твердоэлектродных датчиков.

Исследовались датчики потенциометрического типа, в состав которых входят твердые электролиты на основе сульфидпроводящих электролитов в системах $MeS - Ln_2S_3$, где $Me - Ca, Ba$; $Ln - Y, Tm, Nd, Sm, Pr, Gd$. В качестве электрода сравнения использовалась смесь Bi_2S_3, Bi для получения фиксированного парциального давления серы. Детекторным электродом служила смесь детектируемого серосодержащего газа с аргоном на границе графит – твердый электролит /1/.

Процесс газового анализа проводили в динамическом режиме: при импульсном введении анализируемого газа в потоке аргона, пропускаемого через ячейку. Измерения проводились в интервале температур 673-823К. Кривые $E=f(\tau)$ имеют дифференциальный характер, сигнал датчика (ΔE) – изменение ЭДС от начального до экспериментального значения. Измеренную величину ΔE сравнивали с калибровочной кривой $\Delta E=f(lgC_{газа})$, построенной для каждого датчика с использованием стандартных газовых смесей.

Использованные в составе сенсоров твердые электролиты представляют собой тернарные сульфиды $MeLn_2S_4$, легированные бинарными Ln_2S_3 . Для твердых электролитов различной природы определены границы области гомогенности и составы с высоким вкладом сульфидионной проводимости и малой составляющей электронной проводимости, предложены возможные механизмы дефектообразования в работах /2-4/.

Исследование показало, что величина сигнала сенсора закономерно зависит от концентрации вводимого сероводорода, быстродействие датчиков одинаково как для прямого, так и для обратного хода и составляет 5-20 с.

Более высокой чувствительностью ($\partial \Delta E / \partial lg C_{газа}$) обладают сенсоры, в состав которых входят твердоэлектродные мембраны с меньшим вкладом электронной составляющей проводимости. Повышение чувствительности может быть связано с уменьшением молекулярной проницаемости серы через твердый электролит.

1. Патент № 2089894 С1 RU. Электрохимическая ячейка для анализа серосодержащих газов/ авт. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Лялина М.Ю., 1997.
2. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Лялина М.Ю., Чернов С.В., Мурин И.В. Электрохимическое исследование сульфидпроводящих твердых электролитов. // Электродика твердотельных систем. Свердловск, 1991. с.18-30.
3. Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Мурин И.В., Широкова Г.И. Синтез и исследование электролитических свойств твердых электролитов на основе $CaSm_2S_4$. // Вестник СПбГУ, 1997.-Сер.4.-Вып.1 (№4). с.64-70.
4. Фоминых Е.Г., Калинина Л.А., Мурин И.В., Широкова Г.И. Синтез и исследование электролитических свойств твердых электролитов на основе $CaPr_2S_4$. // Вестник СПбГУ, 1997.-Сер.4.-Вып.1 (№4). с.70-77.

ПРОБЛЕМЫ КОРРЕКТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСОНИТРИТА

А.В. Каменщикова, Л.Д. Кригер, М.Б. Миклин, Н.В. Нелюбина, Г.Н. Шрайбман

Кемеровский государственный университет

650043, Кемерово, Красная, 6; E-mail: shraibman@kuzbass.net

Для определения пероксонитрита (ONOO^-) (ПН) в продуктах фотолиза кристаллических нитратов, где он образуется наряду с ионом NO_2^- [1,2], традиционно использовали методику потенциометрического титрования раствором KMnO_4 при $\text{pH} \geq 13$. Нитрит определяли после растворения образцов при $\text{pH} \sim 7$ (в воде) по светопоглощению образующегося азокрасителя, считая что подкисление раствора для диазотирования обеспечивает полную изомеризацию ONOO^- в NO_3^- (условия методики Шинна). Опубликованные в последние годы данные показывают, что изомеризация ONOO^- в NO_3^- и разложение до NO_2^- и O_2 в водном растворе зависят от pH , температуры, концентрации [3,4] и присутствия CO_2 , катализирующего изомеризацию независимо от pH [5].

В связи с этим, нами проводятся исследования влияния pH при растворении фотолизированных ($\lambda=254$ нм) образцов KNO_3 на результаты определения продуктов. Установлено, что при $\text{pH} 13$ концентрация ПН за 30 часов падает практически до нуля, а за 0,5 часа (время потенциометрического титрования 20-30 минут) – уменьшается примерно на 15 %, вероятно, из-за поглощения атмосферного CO_2 , что может быть причиной погрешности результатов определения ПН. Растворение при pH от 7 до 2 сопровождается уменьшением концентрации NO_2^- почти на 40%. При отсутствии ПН концентрация NO_2^- не зависит от pH растворения (фотолиз при $\lambda \geq 310$ нм). Стабильные результаты ($S_r \leq 0,02$) для NO_2^- получены при растворении образцов 5 мин в 0,01 М HCl и анализе после нейтрализации по методике Шинна. Полученные нами данные согласуются с выводами работ [3,4] о частичном разложении ONOO^- в нейтральной среде и вкладе в определение NO_2^- . В интервале pH от 7 до 12 наблюдается разброс результатов определения ONOO^- и NO_2^- , обусловленный сложной природой влияния совокупности факторов и процессов.

Частичным решением проблемы определения ПН является растворение при $\text{pH} 7$ в присутствии такого реагента как KI , связывающего ПН быстрее, чем произойдет его изомеризация или разложение. В работе представлены условия и характеристики количественного фотометрического анализа ПН по светопоглощению образующегося I_3^- .

1. Юрмазова Т.А., Коваль Л.Н., Сериков Л.В. // ХВЭ. 1983. Т.17. № 2. С. 151-155.
2. Ананьев В.А., Миклин М.Б., Невоструев В.А. // ХВЭ. 1990. Т.24. № 2. С. 146.
3. Plumb R.C., Edwards J.O. // Analyst. 1992. V. 117. № 10. P.1639-1641.
4. Kissner R., Koppenol W.H. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V.124. № 2. P.234-239.
5. Squadrito G.L., Pryor W.A. // Free Radical Biology and Medicine. 1998. V.25. P. 392-403.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТИПА $(A^{III}B^V)_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$
В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ АНАЛИЗЕ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ

И.А. Кировская, Л.В. Новгородцева, Е.Г. Шубенкова,
С.С. Лещинский, О.Т. Тимошенко, Н.Т. Филатова

Омский государственный технический университет,

Омск, e-mail: phiscem@omgtu.ru

Методы оперативной диагностики и контроля, базирующиеся на системе полупроводниковых сенсоров-датчиков, предусматривают получение новых материалов, изучение их адсорбционно-зарядовой чувствительности к детектируемым частицам, кинетических особенностей формирования соответствующих сенсорных откликов.

По сравнению с достаточно хорошо изученными оксидами, особого внимания заслуживают пленки и пленочные структуры на основе соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, представители которых уже зарекомендовали себя в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. В работе анализируются результаты получения и исследования в указанном плане новых полупроводниковых систем InSb-ZnTe, GaSb-ZnTe, GaSb-CdTe, InSb-CdS, InP-CdS при одновременном расширении арсенала тестовых адсорбатов. В качестве таковых были взяты кислород, оксид и диоксид углерода, диоксид азота, аммиак и др., молекулы которых отличаются значениями донорных и акцепторных чисел, дипольного момента и общей поляризуемостью.

Тонкие пленки получали термическим напылением в вакууме, адсорбционные измерения осуществляли методом пьезокварцевого микровзвешивания [2] в интервалах температур 253-393 К и давлений 1-11 Па.

Величины адсорбции изученных газов составляют 10^{-3} – 10^{-5} моль/м². На основе кривых температурной зависимости адсорбции $\alpha_p = f(T)$, термодинамических и кинетических характеристик установлены области обратимой химической адсорбции, т.е. области воспроизводимой работы адсорбентов как первичных преобразователей сенсоров-датчиков. С помощью построенных диаграмм состояния «величина адсорбции – состав» удалось выявить адсорбенты, наиболее избирательно чувствительные по отношению к определенному газу. Так, по отношению к аммиаку ими оказались твердые растворы $(InSb)_{0,95}(ZnTe)_{0,05}$ и $(GaSb)_{0,95}(ZnTe)_{0,05}$, к диоксиду углерода – InP, к диоксиду азота – InSb, к кислороду – CdS. Проведена также работа по обеспечению одновременного контроля формы импульса адсорбата и сигнала сенсора-датчика.

НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В КАЧЕСТВЕ рН ЗОНДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ В ПОРАХ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Е.Г. Ковалева, Л.С. Молочников, Т.В. Петкевич, Е.В. Мельгунова,
И.А. Кирилюк*, В.А. Резников*, И.А. Григорьев*

*Уральский государственный лесотехнический университет,
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: gek@mail.ur.ru*

**Новосибирский институт органической химии СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, e-mail: grig@nioch.nsc.ru*

Определение кислотности в твердых пористых сорбентах представляет собой практический интерес в области гетерогенного катализа и физической химии адсорбционных процессов, так как на каталитические и адсорбционные свойства твердофазных объектов оказывают влияние как природа внешнего омывающего их раствора, так и специфические условия, возникающие внутри пор и на поверхности этих материалов. В настоящей работе представлен обзор проведенных нами исследований по использованию рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) и спектроскопии ЭПР для определения кислотности внутри пористого твердого тела (pH^{loc}) [1].

рН-чувствительные НР имидазолинового и имидазолидинового типов в качестве спиновых рН зондов были использованы нами для определения кислотности внутри как органических сорбентов (ионнообменных смол и пленок) с заранее неизвестным размером пор, так и неорганических материалов, размеры пор в которых задаются их структурой (образцы Al_2O_3 различных модификаций, цеолиты, мезопористые углеродные материалы и др.).

Исследуемые образцы помещались в растворы НР с определенной ионной силой при соотношении твердая фаза (г) : раствор (мл) 1:100. После установления равновесия были измерены значения рН равновесных растворов с помощью рН-метра, а значения pH^{loc} определялись из спектров ЭПР НР, локализованных в порах, с использованием градуировочных зависимостей рН-чувствительных параметров спектров ЭПР этих радикалов от рН в растворе.

Нами установлено, что кислотность внутри пор исследуемых объектов отличается от кислотности внешнего раствора на 0.2 - 1.2 ед. рН. Степень отличия зависела, в частности, от функционального состава материалов, их дисперсности и размера пор.

1. Molochnikov, L. S., Kovalyova, E. G., Grigor'ev, I. A., Zagorodni, A. A. *J. Phys. Chem. B*, (2004), 108, 1302-1312.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ ПО
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ФРАГМЕНТАМ ГРУППОВЫМИ
МЕТОДАМИ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЕДИНОГО
ГРАДУИРОВОЧНОГО СТАНДАРТА**

В.В. Коковкин, С.А. Савинцева

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3, e-mail: basil@che.nsk.su*

Изучение возможностей количественного определения неизвестного гомолога из заданного ряда по функциональному фрагменту с использованием выбранного группового метода анализа и градуировочного стандарта представляет интересную проблему аналитической химии.

На примере трех гомологических рядов оксиэтилированных ПАВ, отличающихся гидрофобной частью молекул, в т.ч. наличием или отсутствием фенильного кольца, но близких по молекулярной массе, оценены возможности групповых методов, а именно: потенциметрического титрования тетрафенилборатом натрия в присутствии избытка хлорида бария, колориметрии с использованием роданкобальтаммония, УФ-спектрофотометрии и перманганатной окисляемости, - определять ПАВ без значимой систематической погрешности. Выбор методов обусловлен их способностью детектировать отдельные функциональные фрагменты молекул: ароматического кольца гидрофобной части, оксиэтилированной цепочки гидрофильной части, а также окисляемости молекул.

Результаты определения используемыми методами того же НП АВ, что применяется в качестве градуировочного стандарта, дают истинное его содержание в образце. При различии градуировочного стандарта и аналита результат определения имеет систематическую погрешность, зависящую от используемого для детектирования функционального фрагмента метода и выбранной концентрационной шкалы. Способы проверки правильности результата на одной и той же функциональной группе независимым методом и методом добавок не позволяют обнаружить эту систематическую погрешность.

Теоретически и экспериментально показано, что одновременное применение нескольких методов, ориентированных на определение обоих функциональных фрагментов НП АВ, дает возможность и идентифицировать, и количественно определять истинное его содержание в растворе.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
ХЕЛАТОБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
АМИНОПОЛИСТИРОЛА И
4-АМИНО-N-АЗО-БЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА**

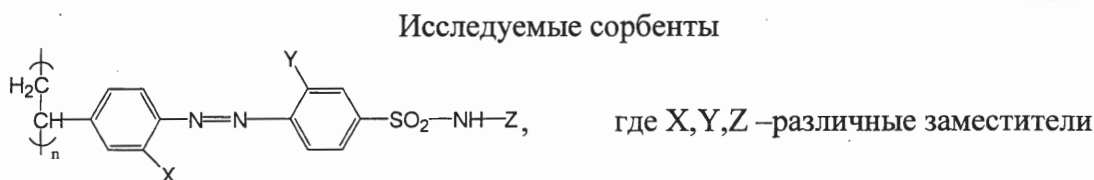
**Н.И. Косолапова, А.В. Сапрыкина, А.А. Татаринов,
Н.Н. Басаргин*, Ю.Г. Розовский***

*Курский государственный университет, 305000, Курск, ул. Радищева, 33,
e-mail: kgpu@pub.sovtest.ru*

**Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва*

Нами изучаются кислотно-основные свойства и статическая ёмкость по OH^- новой серии ПХС, на основе аминополистирола и 4-амино-N-азо-бензолсульфамида. Отличительной чертой некоторых из них является наличие в структуре гетероциклов. Все ПХС исследуемого ряда, представленные в таблицах 1, 2, были синтезированы в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН.

Таблица 1.



№	Название сорбента	Заместители		
		-X	-Y	-Z
1	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	$-\text{NH}_2$	-	
2	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидогуанидин	$-\text{NH}_2$	-	
3	Полистирол-азо-2-амино-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	-	$-\text{NH}_2$	
4	Полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидин	-	$-\text{NH}_2$	

Таблица 2. Статическая емкость сорбентов

№	Название сорбента	СЕС_{OH^-}
1	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	3,47
2	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидогуанидин	2,93
3	Полистирол-азо-2-амино-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	3,33
4	Полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидин	3,40

**ТЕРМОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ И МЕТКИ –
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ**

Л.Г. Лавренова, М.Б. Бушуев, О.Г. Шакирова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Акад. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, ludm@che.nsk.su*

Синтезированы представительные ряды координационных соединений железа(II) с 4-замещенными производными 1,2,4-триазола состава $Fe(Rtrz)_3A_n \cdot mH_2O$, где $R=H, NH_2, Et, Pr$; $A=Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}, CF_3SO_3^-, ReO_4^-, B_{12}H_{12}^{2-}$. Соединения имеют полядерное строение за счет бидентатно-мостиковой координации 1,2,4-триазолов атомами N(1), N(2) гетероцикла к соседним ионами Fe(II).

Изучение зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{эф}$) от температуры показало, что в этих соединениях наблюдается спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. На кривых зависимости $\mu_{эф}(T)$ большинства соединений наблюдается гистерезис. Спиновый переход в данных комплексах сопровождается термохромизмом (изменение цвета от розового (низкоспиновая форма, при низких температурах) к белому (высокоспиновая форма, при высоких температурах).

Обсуждены характеристики спинового перехода – резкость, которая характеризуется углом наклона кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$, температуры прямого (при нагревании, $T_C \uparrow$) и обратного (при охлаждении, $T_C \downarrow$) переходов, ширина петли гистерезиса на кривых зависимости $\mu_{эф}(T)$. Характер спинового перехода существенно зависит от состава соединений – лиганда, аниона, присутствия и числа молекул воды. Это позволяет изменять температуру спинового перехода и связанного с ним термохромизма в широких пределах (150-400 К). Отметим, что для многих соединений изменение цвета наблюдается при температурах вблизи комнатной и более высоких, что позволяет использовать данные комплексы в качестве термохромных индикаторов и меток, в частности, в технологических процессах, для защиты ценных бумаг и охраны культурных ценностей.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТОНА

С.В. Лапшина, Ф.М. Гараева, Е.Е. Бобрешова

*Открытое акционерное общество «Казаньоргсинтез»
420051, Казань, ул. Беломорская, 101. E-mail: closintez@kos.ru*

Стремление обеспечить высокое качество выпускаемой продукции приводит к необходимости разработки новых методов контроля примесей, в дальнейшем – к их устранению, к улучшению технологии производства. Одними из возможных примесей в ацетоне, выпускаемом на ОАО «Казаньоргсинтез» кумольным способом, являются альдегиды. По результатам исследований наиболее вероятным альдегидом в ацетоне является ацетальдегид, который изменяет физико-химические показатели качества ацетона, предусмотренные ГОСТом 2768.

Показано влияние альдегидов на устойчивость ацетона к окислению марганцовокислым калием.

Для определения альдегидов в технологических потоках получения ацетона предложен чувствительный, простой и доступный в аппаратурном оформлении спектрофотометрический метод. Метод основан на измерении интенсивности алкоидного красителя, который образуется при взаимодействии фуксинсернистой кислоты с альдегидом. Избирательность метода зависит от кислотности среды. В сильно кислой среде (рН = 0,7) реагирует только формальдегид, уксусный альдегид реагирует при рН не ниже 2,7. Исследовано влияние различных факторов (количества реагента, кислотности, времени выдерживания, температуры) на полноту протекания реакции. Показано, что важное значение имеет молярное соотношение реактива Шиффа и альдегида.

Подобраны оптимальные условия проведения анализа.

Изучено влияние ацетона на интенсивность и устойчивость окраски хиноидного продукта. Установлено, что присутствие ацетона повышает чувствительность определения.

Результатом исследования явилась методика фотометрического определения альдегидов с реактивом Шиффа в технологических потоках производства ацетона.

Правильность методики определена методом «введено – найдено».

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АВТОЭМАЛЕЙ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ И ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

И.В. Лобачева, А.Л. Лобачев, Е.В. Ревинская

*Самарский государственный университет,
443011, Самара, ул. Ак. Павлова, 1, e-mail: lobachev@ssu.samara.ru*

Для решения задачи отнесения фрагментов лакокрасочных покрытий (ЛКП) автомобилей отечественного и зарубежного производства к определенному типу использовали комбинацию метода ИКС с Фурье – преобразованием сигналов (Infracum FT 801) и процедуры мокрого озоления образца с последующим проведением химического анализа полученного раствора. ЛКП имеет сложный состав и часто представлено микроколичествами (притертости, наслоения, микрочастицы). В состав ЛКП входят пленкообразующие вещества, пигменты, растворители, отвердители, катализаторы, наполнители, пластификаторы и загустители.

Проведен анализ 24 образцов эмалей. Образцы ЛКП автомобилей (сколы покрытий) обезжиривали этанолом. Отделяли верхний слой (пигментированную эмаль) под микроскопом, частицы измельчали и готовили таблетку с кристаллическим бромидом калия. Для химического анализа частицы образца озолляли концентрированной серной кислотой. Разлагали органическую часть ЛКП. Частицы пигментов отделяли и подвергали далее качественному анализу.

Полученные ИК-спектры подвергались дополнительной обработке и классификации с целью увеличения надежности идентификации. Все сигналы относились к пяти группам, характеризующим их селективность. По совокупности имеющихся на ИК-спектрах сигналов были выделены четыре группы эмалей. Отнесение ИК-спектра к индивидуальному образцу не всегда возможно, так как состав органической полимерной части ЛКП может быть одинаковым у разных эмалей.

Так, по результатам обработки ИК-спектров эмали «Рубин», «Коррида», «Радонеж» (металлик) составляют одну группу. Отнесение входящих в эту группу образцов к индивидуальному образцу стало возможным после проведения мокрого озоления образца и установления качественного состава неорганической части ЛКП. В составе эмали «Рубин» обнаружен пигмент – оксид железа, «Коррида» – оксид железа и сульфат свинца, «Радонеж» – оксид железа и цинковая пыль. Совместное использование обоих методов обеспечивает проведение надежной идентификации.

ЭКСТРАКЦИЯ В ИДЕНТИФИКАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК

И.В. Лобачева, А.Л. Лобачев, Е.В. Ревинская

*Самарский государственный университет,
443011, Самара, ул. Ак. Павлова, 1. E-mail: lobachev@ssu.samara.ru*

Ранее изучена возможность использования в идентификации такого материала письма как паста для шариковых ручек комбинации спектрофотометрического метода анализа и ТСХ. Показана высокая надежность идентификации.

В настоящей работе решалась задача идентификации красителей паст шариковых ручек при исследовании материала письма в виде записей (или штрихов записей), выполненных на бумаге и утративших характерные для них внешние признаки. Экстракция красителей с поверхности бумаги осуществлялась этанолом, ацетоном и смесями этанол – вода различного соотношения. При этом наблюдалось заметное изменение растворимости красителей, что позволило получить дополнительный идентификационный параметр. Оптимальным являлось соотношение 1:1, позволившее при хорошей растворимости красителей обнаружить дополнительный аналитический сигнал для пасты синего цвета.

Подвергнуто анализу 123 образца паст синего, черного, зеленого, красного и фиолетового цвета различных производителей (Германия, Италия, Китай, Россия, Чехия, Малайзия), изготовленных в период 1999 – 2003 г.г. Получены спектры поглощения спиртовых и спирто-водных экстрактов в видимой области (400 – 750 нм).

Отмечено различное поведение материалов при проведении экстракции водно-этанольными смесями. Полное извлечение красителей наблюдалось только для паст синего и черного цвета. Извлечение красителей из паст красного и зеленого цвета сопровождалось их одновременным осаждением. Для отдельных образцов экстракции красителей не наблюдалось, что было использовано при предварительной идентификации письма по цвету при утрате окраски в результате длительного хранения или загрязнения. Для красителей паст черного цвета установлен факт стабильности характеристик спектра при изменении соотношения этанол – вода. В спектрах поглощения красителей паст синего цвета при использовании водно-этанольных смесей обнаружен дополнительный сигнал, позволивший провести их надежную идентификацию при утрате своих характеристик.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОМОЧЕВИНЫ, В ТОМ ЧИСЛЕ, КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ

В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»,
Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: vesol@online.ru*

Исследовано влияние степени окисления платины (платины(II) и платины(IV)), природы заместителя в молекуле тиомочевина, времени и температуры на образование люминесцирующих комплексов платины(II) с производными тиомочевина: N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМ), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (ФТМ) и N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной (БТМ), в том числе, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.

Люминесцирующий комплекс платины(II) с АТМ образуется при комнатной температуре. При концентрации АТМ $5 \cdot 10^{-3}$ М максимальная интенсивность люминесценции достигается через 20 мин, а при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ М АТМ через 2 мин. В случае ФТМ и БТМ необходимо повышение температуры. При 90-95°C максимальная интенсивность люминесценции достигается в течение 30-40 мин и концентрации реагента равном $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ в 1-3 М HCl (АТМ) и pH 2-4 (ФТМ и БТМ).

Спектр люминесценции представляет собой широкую бесструктурную полосу, расположенную в области 400-650 нм. Максимум спектра люминесценции не зависит от заместителя в молекуле тиомочевина и расположен при 580 нм. Аналогичные спектральные характеристики наблюдались для комплексов платины(II), образующихся на поверхности силикагелей, химически модифицированных аналогичными функциональными группами [1]. Образование люминесцирующих комплексов использовано при разработке методики низкотемпературного люминесцентного определения платины. Предел обнаружения составляет 0,05 мкг/мл. Линейность градуировочного графика сохраняется до 5 мкг/мл. Методика использована при определении платины в катализаторах на основе оксида алюминия.

1. Лосев В.Н., Барцев В.Н., Кравцов И.А., Трофимчук А.К. // Журнал аналитической химии. 2001. Т.56. №5. С.491- 495.

**СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И СОРБЦИОННО-
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕРКАПТО- И ДИСУЛЬФИДНЫМИ
ГРУППАМИ**

В.Н. Лосев, Е.В. Буйко

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: vesol@online.ru*

Рений(VII) в виде ReO_4^- не извлекается силикагелями, химически модифицированными меркапто- или дисульфидными группами, ни при комнатной, ни при повышенной температуре (95°C) даже в течение длительного времени контакта фаз (40 мин). Повышение степени извлечения наблюдается в присутствии хлорида олова(II).

Увеличение мольного отношения $\text{Re} : \text{SnCl}_2$ от 1:1 до 1:400 приводит к увеличению степени извлечения с 0 до 99,9% в диапазоне 1–5М HCl. Дальнейшее увеличение мольного отношения до 1:1000 не приводит к изменению степени извлечения. Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин.

Время установления сорбционного равновесия при сорбционном выделении рения(VII) силикагелем, химически модифицированным дисульфидными группами, при комнатной температуре в присутствии 500-кратного избытка SnCl_2 составляет 20 мин, при этом степень извлечения не превышает 65%. Повышение температуры до 95°C приводит к увеличению степени извлечения до 99,9% в 2–3 М HCl. Уменьшение концентрации хлороводородной кислоты до 0,4 М приводит к снижению степени извлечения до 50%, а увеличение до 4 М HCl – до 92%.

В процессе сорбции рения на поверхности МПС образуются соединения, окрашенные в фиолетово-розовые цвета. Спектр диффузного отражения представляет собой широкую полосу с максимумом при 480 нм. Данное явление использовано при разработке методики сорбционно-фотометрического определения рения. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,1 мкг на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 100 мкг на 0,1 г. Методика использована при определении рения в катализаторах на основе оксида алюминия.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЯМИ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОДНОВРЕМЕННО АМИНО- И МЕРКАПТОГРУППАМИ

В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, А.К. Трофимчук*

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»,

Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: vesol@online.ru

**Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко,*

Украина, Киев, ул. Владимирская, 64

Силикагели, химически модифицированные одновременно аминопропильными и меркаптопропильными группами в различных мольных отношениях, количественно извлекают осмий(VIII) из сернокислых растворов в широкой области кислотности 0,5–4 М H₂SO₄ (0,5–4 М HCl) со временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 мин. В указанных диапазонах концентраций кислот степень извлечения осмия(VIII) составляет 98,0–99,5%. Аналогичные зависимости наблюдаются и при сорбции осмия(VI). В процессе сорбции осмия(VIII) на поверхности сорбентов развивается желто-коричневая окраска. Спектры диффузного отражения (СДО) данных сорбатов идентичны СДО сорбатов, получаемых при сорбции осмия(VIII) силикагелем, химически модифицированным только меркаптопропильными группами. Анализ спектров ЭПР сорбатов позволяет сделать вывод о том, что на поверхности сорбентов образуются соединения состава [MeLCl₅]²⁻ [MeL₂Cl₄]⁻, где L – меркаптогруппа. В поверхностном комплексе осмий находится в степени +3.

Осмий(IV) при комнатной температуре не извлекается сорбентами с меркапто- и аминогруппами в широкой области кислотности от 4М HCl до pH 2. При переходе к pH >2 наблюдается увеличение степени извлечения осмия(IV) до 80–98% при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. В этом случае сорбция происходит по анионообменному механизму, который подтверждается идентичностью электронных спектров поглощения [OsCl₆]²⁻ в растворах и на поверхности химически модифицированных силикагелей.

Силикагели, химически модифицированные одновременно меркапто- и аминогруппами могут использоваться для выделения и концентрирования осмия(VIII) в аналитических целях.

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
Cu(II), Ni(II), Zn(II) ПИРИМИДИНИЛФОРМАЗАНАМИ,
ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА «НАПОЛНЕННЫЕ»
ВОЛОКНИСТЫЕ СОРБЕНТЫ**

Т.А. Мельник, Г.В. Мясоедова*, И.Г. Первова, Г.Н. Липунова, И.Н. Липунов**

*Уральский государственный лесотехнический университет,
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; E-mail: biosphera@usfea.ru*

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

***Уральский государственный технический университет, Екатеринбург*

В данной работе исследована возможность использования в качестве полидентатного лиганда 1-(2-карбоксифенил)-3-фуран-5-(4,6-диметилпиримидинил)формаза, имеющего значительный батохромный эффект при комплексообразовании с ионами Cu(II), Ni(II), Zn(II), для получения сорбционных материалов, пригодных для концентрирования и определения этих элементов в водных средах.

С этой целью исследована возможность закрепления 1-(2-карбоксифенил)-3-фуран-5-(4,6-диметилпиримидинил)формаза на нетканых волокнистых материалах, наполненных анионитом АВ-17, катионитом КУ-2 и комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 34. Изучена сорбционная способность модифицированных пиримидинилформазаном сорбентов, полученных с использованием АВ-17, и показана возможность их применения для концентрирования меди, никеля и цинка. Установлено, что пиримидинилформазан может быть использован также для определения ионов этих металлов в водных растворах по изменению окраски, возникающей на волокнистых сорбентах, наполненных КУ-2 и ПОЛИОРГС 34, после предварительного концентрирования ионов и последующего проявления пиримидинилформазаном. Отмечено повышение эффективности извлечения ионов Cu(II), Ni(II) в виде пиримидинилформазанатов с помощью волокнистого сорбента, наполненного анионитом АВ-17, по сравнению со степенью их концентрирования на волокне, модифицированном тем же формазаном.

Полученные данные показывают перспективность использования 1-(2-карбоксифенил)-3-фуран-5-(4,6-диметилпиримидинил)формаза для аналитических целей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №03-03-32044.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Н.И. Мовчан, А.В. Наймушина, Е.В. Петрова, Н.Н. Умарова

Казанский государственный технологический университет

420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail:rrg@kstu.ru

Задача извлечения ионов металлов из сточных вод представляет в настоящее время одну из актуальных проблем, связанную, с одной стороны, с регенерацией ценного сырья в промышленности и, с другой стороны, направленную на решение природоохраных мероприятий. Анализ литературы показывает, что широкое применение для анализа и очистки природных и сточных вод от токсичных элементов находят сорбционные методы. Весьма перспективными ионообменниками являются металлосульфидные сорбенты, проявляющие высокую селективность по отношению к ионам d-элементов. Особый интерес в этом плане представляют тонкие пленки халькогенидов металлов, осажденные на подложки различной формы. Сорбционная способность этих пленок воспроизводится достаточно плохо из-за сложности процессов, протекающих в растворе. Кроме того, ассортимент таких пленок невелик (PbS, CdS, Tl₂S) и ограничен ионами металлов, токсичность которых порой превосходит токсичность извлекаемых из растворов ионов.

В качестве сорбента для извлечения из растворов ионов свинца, кадмия, меди, серебра и палладия в работе использован модифицированный сульфидом цинка цеолит марки ЦВМ-53. Процесс сорбции из водных растворов проводили в статическом режиме. Анализ полученных образцов цеолита на содержание названных ионов проводили рентгено-флуоресцентным методом. В результате проведенных исследований показано, что степень извлечения ионов металлов зависит от способа модификации цеолита, времени контактирования сорбента с раствором, концентрации ионов и pH среды. Выявленные закономерности позволяют выбрать условия для селективной сорбции ионов палладия из растворов сложного состава, содержащих ионы свинца, кадмия, меди. Показано, что конкурирующие ионы в интервале концентраций от соизмеримых с палладием до превышающих его в 50 раз не оказывают влияния на степень извлечения палладия из водных растворов цеолитом, модифицированным сульфидом цинка. Рассчитана максимальная емкость цеолита H-Zn-S- модификации, которая для ионов свинца составляет 0,0765, для кадмия – 0,0376, для меди – 0,0267, для палладия – 0,0364 г/г цеолита. Результаты исследований являются новыми и перспективными как для разработки сорбционного извлечения палладия, так и для проведения аналитических определений при экологическом мониторинге водных экосистем.

АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Я. Мокшина, Р.В. Савушкин, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

394006, Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: vlad@anch.vsu.ru

Аскорбиновая кислота применяется в качестве компонента фармацевтических препаратов. Обычно она используется не в чистом виде, а в смесях с другими веществами. Анализ аскорбиновой кислоты представляет собой определенную трудность из-за того, что в животных и растительных тканях она присутствует в окружении множества других органических молекул. Цель данной работы – экстракция аскорбиновой кислоты из водных сред и исследование механизма ее закрепления в органической фазе методом ИК-спектроскопии. Экстракция проводилась спиртами нормального строения, в качестве высаливателей применяли галогениды и сульфаты щелочных металлов.

Аскорбиновую кислоту к анализу методом инфракрасной спектроскопии готовили по стандартной методике. Содержание исследуемой кислоты в таблетке составляло 1%. ИК-спектры аскорбиновой кислоты снимали на ИК-Фурье спектрометре ИнфраЛЮМ в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹. ИК-спектры экстрагентов до и после экстракции аскорбиновой кислоты снимали в таком же диапазоне частот, образцы готовили в виде тонкой пленки жидкости.

В ИК-спектре чистой аскорбиновой кислоты имеется ряд интересных максимумов поглощения. Особый интерес представляет область валентных колебаний О–Н от 4000 до 2000 см⁻¹. Например, пик с максимумом поглощения 2915 см⁻¹ является следствием наложения сигналов валентных колебаний С–Н. Сильное поглощение при 1753 см⁻¹ можно отнести за счет валентных колебаний группы С=О пятичленного лактонного кольца в структуре аскорбиновой кислоты. Сигнал при 1460 см⁻¹ соответствует ножничным колебаниям группы СН₂.

В ИК-спектре органической фазы после экстракции аскорбиновой кислоты наблюдаются характерные максимумы в области 1700-1725 см⁻¹. Они свидетельствуют об образовании водородных связей между функциональными группами бутилового спирта и аскорбиновой кислоты. Смещение полосы 1753 см⁻¹, характерной для С=О группы аскорбиновой кислоты, в область 1724 см⁻¹ объясняется присутствием растворителя.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СТЕКОЛ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.Н. Мороз, С.С. Потапов*, В.П. Лютоев**, Б.В. Чесноков*

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука,
СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Коптюга, 3, e-mail: moroz@uiggm.nsc.ru*

**Институт минералогии УрО РАН, Миасс*

***Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Методами колебательной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и инфракрасной спектроскопии изучены состав и строение структуры среднего, дальнего и ближнего порядка стекол разного генезиса, что позволило оценить вклад кристаллических фаз в сложные поликомпонентные стеклообразные образцы, понять структурные особенности этих минералов и стекловатой матрицы, природу их образования. Рассмотрены шлаковые стекла металлургических заводов, тенгзиты – техногенные стекла, образовавшиеся при застывании озера силикатного расплава при гигантском нефтяном пожаре на месторождении Тенгиз, а также импактные стекла, появившиеся в результате кратковременного воздействия сверхвысоких температур и давлений при ударе метеорита (тектиты), молнии (фульгуриты).

Природные и техногенные стекла представлены в основном двумя катионами – стеклообразователями Si и Al, в некоторых образцах имелись Ti, Fe, P. Идентификация анионных структур в сетке стекла проводилась на основе анализа области КР спектра валентных колебаний мостиковых связей T–O–T, где T= Al, Si и связей –O–(T)–O⁰, (T)–O⁰, –O–(T)–O–. Определены принципиальные отличия минерального состава шлаковых стекол от состава фульгурита, тектита и тенгзита. В ИК спектрах фульгурита Аркаима, тектитов полос, обусловленных ионами Al в более высокой координации по кислороду, чем четверная, не наблюдалось, тогда как в спектрах некоторых шлаковых стекол появились интенсивные широкие полосы с максимумами вблизи 560, 690 и 780 см⁻¹, обусловленные колебаниями тетраэдров AlO₆, AlO₅, AlO₆, соответственно. ИК спектры наиболее достоверно отражают химический состав исследуемых образцов, так как характеризуют ближний порядок и отражают все молекулярные и межмолекулярные колебания. Проведена корреляция химического состава и колебательных характеристик стекол по данным ИК спектроскопии. Включения кристаллических фаз выявлялись аппаратурой спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-05-65312).

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Т.Н. Мороз, А.Г. Рябенко*, В.Г. Костровский**, С.М. Жмодик,
А.Г. Миронов***, А.П. Моравский****, А.М. Спиридонов*****

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука
СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Коптюга, 3, e-mail: moroz@uiggm.nsc.ru*

**Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

***Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

****Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ*

*****MER corp, Tucson, Arisona*

******Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Изучение форм строения и структурной упорядоченности углеродистых веществ как индикаторов физико-химических условий образования весьма актуально в решении поисковых, генетических и технологических задач. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света позволяет проводить исследования от макро до наноуровня без разрушения и с минимальной предварительной пробоподготовкой. Получены КР спектры природных углеродистых веществ (УВ) из углеродсодержащих пород, черных сланцев, углеродизированных ультрабазитов и синтетических углеродных материалов с возбуждением в видимой (513.5 нм) и ближней инфракрасной (ИК, 1064 нм) области. Проведена оценка размера кристаллитов углеродных сеток для ряда природных, техногенных образцов по соотношению интегральной интенсивности характеристической для графитоподобных материалов D полосы относительно G линии упорядоченного графита, которое увеличивается с возрастанием разупорядочения и с уменьшением размеров кристаллитов. Проведена корреляция данных, зарегистрированных при использовании различных источников возбуждения.

Получены резонансные КР спектры синтетических одностенных и двустенных углеродных нанотрубок, для которых ранее были измерены спектры поглощения в видимой и ближней ИК области. По интенсивности и форме полос в низкочастотной области КР спектра определен диаметр нанотрубок, синтезированных с использованием различных катализаторов и методов очистки. Полученные данные согласуются с данными других методов.

Работа поддержана Программами СО РАН № 6.4.1, Р-2004 № 04-03-97200 и грантом РФФИ № 04-03-32474.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЕМОВ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, В.Н. Рычков

*Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ,
620002, Екатеринбург, Мира 19, к.-3, e-mail: emorozkina@mail.ru*

В связи с широким использованием в различных областях науки и промышленности сорбционных процессов актуальным становится вопрос поиска дешевого и эффективного сорбента. Настоящая работа посвящена изучению сорбционной способности опоки Курьинского месторождения.

Методом потенциметрического титрования изучены кислотно-основные свойства образцов опоки. Определены константы диссоциации силанольных групп, значения которых указывают на то, что использованный образец желтой опоки является слабокислотным катионообменником. Изучены сорбционные свойства желтой опоки по отношению к органическим веществам, парам воды и газообразному аммиаку. Показана принципиальная возможность сорбционного извлечения неорганических ионов из водных растворов. Сделан вывод, что сорбционная емкость желтой опоки по парам аммиака и ионам металлов недостаточна, для успешного применения данного кремнезема в указанных областях требуется дополнительная модификация сорбента. Дополнительно была изучена сорбционная способность образцов опоки на предприятии ОАО «Михайлюм» (г. Михайловск) по отношению к растворам маслосодержащих эмульсий (рН=7,6-8,5), готовившихся на основе смазки ЭСП-3, проведено сравнение с традиционно используемыми в очистных мероприятиях сорбентами (см. таблицу).

Остаточная концентрация нефтепродуктов в профильтрованных водах при использовании различных сорбентов

Фильтрующий материал	Опока $T_{обж} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$	Опока $T_{обж} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$	Тюльганский бурый уголь "Атюль"	Кварцевый песок
Концентрация нефтепродуктов, мг/л	1188.6	218.1	721.4	362.8
Сорбция, %	21.6	85.6	52.4	76.1

Проведенные испытания на промышленных стоках показали высокую эффективность желтой опоки по извлечению нефтепродуктов из маслосодержащих эмульсий (степень извлечения 85.6 %).

ОЦЕНКА НЕФТЕГАЗОНОСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТЛОЖЕНИЙ МЕТОДОМ ТЕРМОГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ТГХ) НА ПРИМЕРЕ ПЕНДО-МАЯХСКОЙ ВПАДИНЫ

Р.Н. Мурогова, С.Ф. Труфанова*, В.Ф. Бобылев**

ПФ «Мосгазгеофизика», Москва, e-mail: Nyra0101@yandex.ru

**ОАО «Газпромгеофизика», Раменское, Московской области*

***ГУП ТЦ «Эвенкиягеомониторинг», Эвенкийский АО, Красноярск*

Туколандо-Вадинская скважина 320 (ТКВ-320) пробурена в пределах Вадинского локального поднятия, расположенного на восточном борту Пендо-Маяхской впадины. С востока поднятие граничит с Большехетской структурной террасой, которая принадлежит Приенисейской моноклизе.

Скважиной вскрыт разрез мезозойских отложений глубиной более 4000 м., представленных меловыми (0-3722 м – верхний отдел, сверху вниз – танамская, салпадаяхинская, насоновская, дорожковская свиты; нижний отдел – долганская, яковлевская, малохетская, суходудинская и ниже-хетская свиты) и верхнеюрскими (3722-4020 м) отложениями яновстановской свиты.

По образцам пород насоновской, долганской, яковлевской, нижнехетской, яновстановской свит были проведены исследования по определению палеотемпературы отложений и степени катагенетического преобразования органического вещества (ОВ) пород с определением соответствующей стадии катагенеза (Таблица).

При термическом воздействии на породу в результате деструкции находящегося в ней ОВ образуются углеводородные (УВ) и неуглеводородные (неУВ) газы.

Состав газа определится на пиролиз-хроматографической установке по комплексной методике синхронного определения УВ и неУВ компонентов из одной навески с параллельной работой двух детекторов – пламенно-ионизационного и детектора по теплопроводности. Для этого используется хроматограф серии «Цвет-500», в газовую линию которого через систему шестиходовых кранов подключаются смеситель потока и десорбер, представляющий собой стальную трубку, вставляемую в печь. Режим работы установки позволяет получать дискретные данные о составе газов через 20°С, что дает возможность определять динамику процесса газообразования с выделением его температурных границ.

Газы, выделившиеся до достижения палеотемпературы, отражают процессы уже прошедшие в породе, а также наличие в породе эпигенетических газов. Газы, выделившиеся при более высокой температуре, отражают процессы, которые будут происходить с ОВ пород при ее дальнейшем погружении или увеличении температуры.

Из анализа удельной газонасыщенности образцов следует вывод о том, что генерационными свойствами обладают отложения верхней юры (3735 м, яновстановская свита) и нижнего мела (2035 м, яковлевская свита).

Седиментационно-тектонические условия на участке заложения не являются благоприятными для сохранения миграционных УВ. Полученные данные показывают, что УВ транзитом проходят, скорее всего, в северо-восточном и северном направлениях и накапливаются в более благоприятных условиях на Сузукском валу, в пределах Большехетской структурной террасы, где получены притоки нефти и газа.

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПАВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С 2,2',3,4-ТЕТРАОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-ХЛОРАЗОБЕНЗОЛОМ

Х.Д. Нагиев

Бакинский государственный университет,

Азербайджан, 370073, Баку, ул. З. Халилова, 23, e-mail: xalil72@yahoo.com

Спектрофотометрическим методом изучены реакции взаимодействия ионов некоторых металлов с азосоединением на основе пирогаллола – 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом (R). Установлено, что Al(III), Ga(III), In(III), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), Sn(II), Ti(IV), Zr(IV) и Hf(IV) образуют окрашенные комплексные соединения с реагентом. Для улучшения спектрофотометрических характеристик этих комплексов нами изучено влияние катионных ПАВ – цетилтриметиламмония-бромид (ЦТМАВr), цетилпиридиния-бромид (ЦПВr), цетилпиридиния-хлорид (ЦПСl) и декаметоксима (Дек). При введении ПАВ в раствор Me-R образуются разнолигандные комплексы Al-R-ЦТМАВr, Ga-R-ЦТМАВr, In-R-ЦТМАВr, Nb-R-ЦТМАВr, Ta-R-ЦТМАВr, Ga-R-ЦПВr, Nb-R-ЦПВr, Mo-R-ЦПВr, Ga-R-ЦПСl и W-R-Дек, с образованием которых наблюдаются батохромные сдвиги в спектрах поглощения по сравнению со спектрами соответствующих бинарных комплексов и максимальный выход комплексов сдвигается в кислую среду. Установлены оптимальные условия образования бинарных и разнолигандных комплексов и изучено влияние концентрации компонентов, а также времени и температуры на их образование.

Соотношения компонентов в составе образующихся бинарных и разнолигандных комплексов в растворе установлены методами Асмуса, относительного выхода Старица-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Результаты всех методов показали, что соотношение Me:R в составе бинарных комплексов равно 1:2 (в случае W:R=1:1), а в составе разнолигандных комплексов Me:R:ПАВ=1:2:2 (в случае W:R:ПАВ=1:1:2). Установлено, что с образованием разнолигандных комплексов значительно увеличивается молярный коэффициент светопоглощения и понижается предел обнаружения. Изучение влияния посторонних ионов на определение указанных металлов в виде бинарных и разнолигандных комплексов показало, что в присутствии ПАВ значительно увеличивается избирательность реакции. Разработанные методики применены для спектрофотометрического определения молибдена и вольфрама в почве, алюминия в стандартных образцах, ниобия и тантала – в модельных растворах.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СОРБЦИЮ НЕФТЕПРОДУКТОВ ТОРФОМ

Л.Б. Наумова, Н.П. Горленко, А.И. Казарин

Томский государственный университет,

Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: toooooich@mail.tomsknet.ru

Введение в фазу торфа модифицирующих добавок существенно изменяет его структуру и способность поглощать влагу вследствие взаимодействия их с полярными органическими и неорганическими составляющими торфа. Подбирая условия модифицирования, можно управлять процессами влагопереноса в торфе, что позволит наиболее широко использовать торф в народном хозяйстве.

В работе исследовано влияние различных видов химических добавок органической и неорганической природы с целью получения гидрофобных образцов торфа для сорбции нефтепродуктов (НП) из растворов. Химическое модифицирование торфа осуществляли обработкой последнего растворами солей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} различных концентраций (1.000-0.050 н) и добавками карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ). Исследовали торфы Орловского месторождения Томской области различной степени разложения: верховой, переходный, низинный. Влагосодержание торфа до и после сорбции ионов металлов определяли методом центрифугирования. Экспериментальные результаты показали, что модифицирование растворами солей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} привело к незначительному изменению влажности торфов. Она уменьшилась по сравнению с исходными значениями на 10-15%. Однако, обработка торфов растворами FeCl_3 с концентрациями 0.070 н и 0.300 н способствовала понижению их влажности на 50-60%, что позволило использовать полученные гидрофобные модифицированные образцы для поглощения НП из модельных растворов. Селективность по отношению к нефти в системе нефть – вода составила 90-97%, а сорбционная емкость 5-7 г нефти на 1 г торфа. При этом в качестве сорбента можно применять торф любого типа: верховой, переходный, низинный. Контроль за содержанием НП до и после сорбции осуществляли гравиметрическим методом с экстракцией НП CCl_4 с последующим удалением полярных углеводородов через колонку с Al_2O_3 . Понижение влажности образцов после их модифицирования растворами хлорида железа (III) связано со структурообразовательными процессами в фазе торфа. Последнее было подтверждено методами ИК-спектроскопии, дериватографии, а также снятием изотерм сорбции воды навесками сорбента.

Модифицирование торфа растворами КМЦ также показало возможность получения гидрофобных образцов и применения их для сорбции НП.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ МАКРОПОЛИЭФИРОВ С МЕТАЛЛАМИ В РАСТВОРАХ

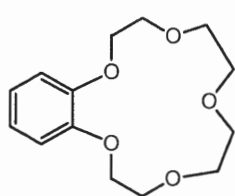
М.М. Никитин, Л.В. Холевинская, А.И. Матерн, О.В. Федорова*, Г.Л. Русинов*

Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ),
620002, Екатеринбург, Мира 19, К-3;

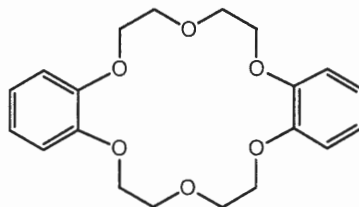
*Институт органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН),
620002, Екатеринбург, Софьи Ковалевской, 22.

E-mail: mixnikitin@rambler.ru, decan@htf.ustu.ru

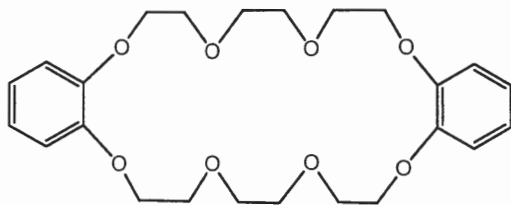
Известно, что макроциклические полиэферы и их аналоги являются селективными лигандами по отношению к щелочным и редкоземельным металлам, а также к некоторым органическим соединениям. Нами изучены механизмы реакций комплексообразования ряда краун-эфиров (I – бензо-15-краун-5; II- дибензо-18-краун-6; III- дибензо-24-краун-8) с Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} в растворах.



I



II



III

Экспериментальным путем найдены оптимальные условия (рН) комплексообразования соединений I – III с указанными металлами. Спектрофотометрическим методом выявлено, что данные реагенты образуют комплексы: с Fe^{3+} при рН = 0-5,07; Cu^{2+} при рН = 0-11,32; Co^{2+} при рН = 9,34-11,32; Cr^{3+} при рН = 9,34-11,32. Также найдено, что соединения I – III не образуют комплексы с Mn^{2+} и Zn^{2+} во всем диапазоне рН. Максимумы длин волн комплексных соединений имеют такие значения, что дают возможность анализа многокомпонентных систем без их предварительного разделения, что особенно важно при анализе сточных и питьевых вод.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА ДИОКСАНА С КАРБОКСАМИДОПИРИМИДИНОМ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

О.Н. Никуличева, В.П. Кривопапов, О.П. Шкурко

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

Заметный интерес, проявляемый к амидам ароматических и гетероциклических кислот, вызван обнаружением среди них соединений, обладающих широким спектром биологической активности. Рассмотрение механизмов их биологического действия на молекулярном уровне предполагает реализацию комплементарного связывания с подобными амидными группировками олиго- и полипептидов, входящих в состав биологических рецепторов и ферментных систем. Наиболее простой моделью такого комплементарного связывания может служить самоассоциация амидов кислот.

В последние годы было показано, что образование в таких молекулярных ансамблях различных каналов и межслоевых полостей может способствовать внедрению в них и молекулярному связыванию других небольших молекул и формированию еще более сложных молекулярных ансамблей. В качестве «гостей» могут выступать молекулы воды, низших спиртов, ДМСО, диоксана, формамида, ацетамида и других амидов. При разработке методов синтеза ряда биологически активных карбоксамидопиримидинов нами была обнаружена способность 4-карбоксамидо-6-фенил-2-хлорпиримидина к образованию ассоциатов с диоксаном и спиртами.

Изучение комплекса методом термического анализа на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) показало, что эндотермический пик, связанный с потерей молекулы диоксана, появляется при температуре около 117 °С. При этом количественная потеря массы образца (15.9 %) соответствует рассчитанному значению для приведенной выше молекулярной формулы комплекса. Тепловой эффект этого эндотермического процесса составляет 38.95 кДж/моль, что в расчете на одну водородную связь соответствует ~19.5 кДж/моль и характеризует ее как водородную связь средней прочности.

Образование устойчивой супрамолекулярной структуры подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа кристаллов самого карбоксамида и комплекса.

СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИДОКАИНА ГИДРОХЛОРИДА И ДИФЕНГИДРАМИНА ГИДРОХЛОРИДА

Д.Ф. Нохрин, Л.С. Калмакова, О.А. Сараева, Т.П. Чурина

*Тюменская государственная медицинская академия,
625023, Тюмень, ул. Одесская, 54. E-mail: tgma@tma.tmn.ru*

Классические химические методы, как правило, несовершенны в отношении специфичности определения, особенно в присутствии продуктов разложения, поэтому актуален поиск селективных аналитических методов.

Для работы были взяты субстанции лидокаина гидрохлорида (ЛГ) и дифенгидрамина гидрохлорида (ДГ), соответствующие требованиям фармакопейных статей. Для разработки метода использовали экстракционную фотометрию, основанную на реакции салицилатного комплекса меди (II) с исследуемыми соединениями.

С помощью спектрофотометрического метода установлено, что салицилатный комплекс меди (II) реагирует с препаратом в соотношении 1:1. Близкие максимумы поглощения тройных комплексных соединений (721-730 нм) и салицилатного комплекса меди (II) (750 нм) свидетельствует о том, что в них имеется одна и та же хромоформная группа. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что органическое основание препаратов в комплексном соединении не координировано центральным атомом, т.е. находится во внешней сфере комплексного иона. Определено, что наибольший выход продуктов реакции наблюдается при значениях pH от 3,6 до 4,4. Молярные коэффициенты изучаемых соединений равны ЛГ – 3428 и ДГ – 3576. Методом тонкослойной хроматографии идентифицированы продукты разложения ЛГ (диэтиламиноуксусная кислота, 2,6-диметиланилин) и ДГ (бензгидрол, бензофенон, диметиламиноэтанол) после хранения в течение 60 суток при 70 °С и хранения в естественных условиях, превышающих срок годности по нормативной документации. Продукты деструкции, имеющие в своей структуре гидрофильные группы, не экстрагируются хлороформом в виде тройных комплексов, что сопровождается уменьшением оптической плотности экстрактов. На основании этого разработан селективный метод количественного определения лидокаина гидрохлорида и дифенгидрамина гидрохлорида в присутствии продуктов их разложения. Относительная ошибка определения находится в пределах $\pm 1-3\%$.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В КАТАЛИЗАТОРАХ –
РАСТВОРАХ Mo-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ –
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ**

В.Ф. Одяков, Е.Г. Жижина

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5*

Растворы гетерополикислот состава $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ (ГПК-х) используются в качестве гомогенных катализаторов окисления различных субстратов [1]. Для точного определения фосфора в них ранее использовали весовой метод, требующий предварительного восстановления ванадия (V) до VO^{2+} действием лимонной кислоты и SO_2 , отделения VO^{2+} на катионите, многочасового осаждения $MgNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ и прокаливания полученного осадка до $Mg_2P_2O_7$ [2].

Нами для определения фосфора предложен значительно более быстрый объёмный метод. Ванадий (V) предварительно восстанавливают до комплексов ванадия (IV) винной кислотой при 40–50 °С. Затем в аммиачной среде осаждают $MgNH_4PO_4 \cdot xH_2O$. Через 15–25 мин осадок растворяют в 1 М HNO_3 и титруют ион $H_2PO_4^-$ нитратом свинца в присутствии свинцовоселективного электрода ХС-Рв-001 [3] в ацетатном буфере. Найдено, что в присутствии Cl^- -ионов состав осадка при титровании соответствует формуле $Pb_5Cl(PO_4)_3$, а не традиционной формуле $Pb_3(PO_4)_2$.

Настоящий метод позволяет точно определять фосфор в двухкомпонентных катализаторах (Pd^{2+} + ГПК-х), используемых для окисления н-олефинов в карбонильные соединения. Ион Pd^{2+} не мешает определению, поскольку образует растворимый в воде прочный комплекс $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$.

1. *Kozhevnikov I.V.* Catalysis for Fine Chemical Synthesis. Vol. 2. Catalysis by Polyoxometalates – Chichester (UK): John Wiley & Sons, 2002 – P.117-136.
2. *Price W.H., Maurer R.H.* Analysis of molybdovanadophosphoric acids and their ammonium salts // Anal. Chem. - 1963 - V.35, N.4 - P.595-596.
3. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды – Л.: Химия, 1980 – С.107-109.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТАНОЛА ДС-10 МЕЖДУ ВОДОЙ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

А.О. Орлова, Г.М. Лизунова, А.Д. Зорин

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, E-mail: alla-orlova@yandex.ru*

Экстракция поверхностно-активных веществ (ПАВ) органическими растворителями из водной фазы осложнена мицеллообразованием и солюбилизацией, явлениями, обусловленными специфическими свойствами ПАВ, что значительно затрудняет ее исследование.

В настоящей работе использован потенциометрический метод для изучения распределения неионного ПАВ синтанола ДС-10 между водой и рядом органических растворителей. Концентрацию синтанола ДС-10 до и после экстракции устанавливали путем потенциометрического титрования его водных растворов в присутствии нитрата бария водным раствором ТФБНа. При этом индикаторным служил жидкостной НПВ-селективный электрод. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты распределения синтанола ДС-10 между водной и органической фазами ($V_{\text{вод. фазы}} = 50$ мл, $V_{\text{орг. фазы}} = 10$ мл).

Экстрагент	Коэффициент распределения				Степень извлечения, %			
	pH=2	pH=4	pH=6	pH=10	pH=2	pH=4	pH=6	pH=10
Бензол	0,07	0,07	0,08	0	1,2	1,2	1,6	0
Толуол	0,13	0,22	0,23	0,05	2,3	3,9	4,4	1,1
Хлороформ	1,12	1,09	0,86	0,07	16,9	16,5	14,7	1,35
Тетрахлор- метан	0,06	0,18	0,08	0,03	1,0	3,2	1,6	0,5
Нитробен- зол	0,51	0,39	0,30	0,01	9,3	6,6	5,7	0,3

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее полного извлечения синтанола ДС-10 из водной фазы можно достичь с использованием в качестве экстрагентов полярных растворителей – хлороформа и нитробензола в кислой среде. В неполярных растворителях – бензоле и четыреххлористом углероде – растворимость синтанола ДС-10 значительно меньше. Таким образом, при проведении титрования в двухфазной системе, где необходимо достичь максимально полного извлечения продуктов реакции в органическую фазу, целесообразно использовать полярные растворители, такие как нитробензол и хлороформ.

АЛГОРИТМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ОТБОРА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТИТРАНТОВ В КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

П.В. Панфилов, В.В. Зернов*, В.И. Вершинин

Омский госуниверситет, 644077, Омск, пр. Мира, 55-А, e-mail: Panfilov_pv@mail.ru

**Московский государственный университет, 119992, Москва, Ленинские горы*

Поиск перспективных титрантов для комплексометрии ведут, как правило, эмпирическим путем. Ранее в ОмГУ был разработан набор алгебраических критериев, позволяющий теоретически прогнозировать число и положения скачков на кривой комплексометрического титрования даже при образовании смеси продуктов. Эти критерии можно использовать для целенаправленного поиска перспективных титрантов - низкодентатных лигандов (НДЛ). Исходными данными для такого поиска являются значения констант устойчивости комплексов металлов разной насыщенности. В настоящем исследовании использовалась компьютерная БД «Critical Stability Constants database», включающая информацию о комплексах металлов с 18 тысячами различных лигандов. Перспективные органические реагенты для титрования любого металла отбирали в интерактивном режиме, по одному и тому же алгоритму. В докладе представлен этот алгоритм и результаты поиска для 5 переходных металлов (медь, ртуть, свинец, железо, кадмий). Для немногих систем, прошедших отбор по термодинамическим константам устойчивости (менее 2 % от начального числа реагентов), дополнительно рассчитывали условные константы устойчивости комплексов разной насыщенности. Эти константы использовали на заключительном этапе поиска, когда учитываются побочные процессы с участием металла и реагента при заданном рН раствора. Всего отобрано 33 перспективных реагента, большинство которых ранее в качестве титрантов в комплексометрическом анализе не применялось. Правильность отбора подтверждена в компьютерном эксперименте, при этом априорно оптимизированы и условия каждого титрования. Для некоторых отобранных систем возможность точного и селективного титрования на уровне 10^{-3} – 10^{-4} М подтверждена в реальных экспериментах с потенциометрическим контролем к.т.т.

Система теоретических критериев позволяет также проводить отбор перспективных титрантов (солей переходных металлов) для определения органических веществ с 1-2 донорными функциональными группами. В докладе приведен соответствующий алгоритм и результаты поиска титрантов для глицина, о-фенантролина и других НДЛ-реагентов. Подтверждена возможность титровать эти вещества с потенциометрическим контролем к.т.т.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

В.В. Патрушев, А.В. Чубаров, Е.Е. Мандрикова

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения

Российской академии наук. 660049 Красноярск, ул. К. Маркса, 42

E-mail: pvv@krsk.info, avch@icct.ru

Расширение технологического использования фосфорной кислоты сдерживается отсутствием экспрессных методов контроля концентраций платиновых металлов в фосфатных средах.

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов определения концентрации платины и палладия в фосфорнокислых растворах. Исследовалась возможность определения концентраций этих металлов в фосфатных растворах гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

Гравиметрический метод определения платины в фосфорнокислом растворе заключается в выделении ее в форме $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Палладий из фосфорнокислого раствора выделяли в виде диметилглиоксимата.

Фосфатные растворы Pt и Pd для спектрофотометрии готовили путем прибавления к хлоридным растворам фосфорной и хлорной кислот.

В связи с высокой погрешностью гравиметрического анализа платины и палладия в фосфорнокислых средах были разработаны спектрофотометрические методы определения.

В фосфорнокислом растворе платина реагирует с хлоридом олова, образуя комплексное соединение желтого цвета, имеющее четко выраженные максимумы поглощения в ультрафиолетовой ($\lambda_{\text{max}} = 302$ нм) и в видимой ($\lambda_{\text{max}} = 386-405$ нм) областях спектра. Окраска комплексного соединения формируется в течение 5 – 10 мин, а стабилизация величины оптической плотности – через 1.5 – 2 ч и практически не изменяется в течение суток. В исследуемой области концентраций платины (2-30 мкг/ 25 мл) наблюдается выполнение закона Бера.

Палладий в фосфорнокислом растворе образует окрашенный комплекс, спектр поглощения которого имеет максимум в области 426-429 нм. Выполнение закона Бера наблюдалось в диапазоне концентраций палладия 0.5 – 20 мг/ 25 мл.

Таким образом, разработан метод спектрофотометрического определения платины и палладия в фосфорнокислых растворах.

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ВЫСОКИХ СОДЕРЖАНИЙ ЖЕЛЕЗА В РУДАХ

Н.В. Печищева, А.Н. Ефимов, К.Ю. Шуняев

*Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, e-mail: shun@ural.ru*

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) хорошо зарекомендовала себя при анализе относительно низких содержаний элементов в различных металлургических объектах. Но для того, чтобы удовлетворить требования нормативной документации к точности определений основных компонентов, используют обычно классические методы анализа. При использовании ААС для этих целей возникает ряд сложностей. Они связаны с существенным влиянием состава раствора на сигнал абсорбции определяемого компонента в концентрированных растворах или снижением точности и скорости анализа при многократных разбавлениях.

Цель данной работы – определение высоких массовых содержаний железа в рудах, шлаках, концентратах и т.п. методом ААС, проверка эффективности использования некоторых приемов снижения погрешности анализа, позволяющих работать в диапазоне концентраций железа 1-400 мг/см³. Одним из приемов являлась микроволновая (МВ) пробоподготовка, которая проводилась для минимизации количества используемых реактивов и, таким образом, содержания солей в исследуемых растворах, а также повышения воспроизводимости результатов.

Было проведено МВ разложение 16 ГСО шлаков, руд, агломератов и окатышей с содержанием железа от 17,2 до 67,8 %. Использовалась МВ система MARS-5 фирмы СЕМ с сосудами ХР-1500. Навеска материала 0,15 г и смесь кислот – HNO₃, HF, HCl – в количестве соответственно 4, 4 и 8 см³ выдерживались под действием МВ излучения при температуре 210 °С и под давлением 180 psi в течение 15 мин. 15 образцов разложились в выбранных условиях. Использование спектрохимических буферов и дифференциального способа измерений абсорбции на длине волны 384,2 нм при анализе полученных растворов методом ААС позволило достичь хорошего согласования результатов с аттестованными значениями содержания Fe. Время пробоподготовки значительно снизилось по сравнению с традиционной пробоподготовкой руд для ААС.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 04-03-96095, «Ведущие научные школы» НШ-1997.2003.3.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ N-АРИЛ-3-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.В. Печищева, Е.В. Осинцева*, Л.К. Неудачина*, К.Ю. Шуняев

Институт металлургии УрО РАН,

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, e-mail: shun@ural.ru

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького,*

620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, e-mail: Ludmila.Neudachina@usu.ru

В настоящее время известно много комплексообразующих соединений, обладающих люминесцентными свойствами. Многие из них используются в качестве люминесцентных реагентов для определения ионов металлов в различных объектах. Диапазон определяемых концентраций, чувствительность и избирательность методик зависят, главным образом, от свойств используемых соединений. Невысокая селективность ряда реагентов затрудняет проведение анализа, поэтому являются актуальными синтез и изучение свойств новых люминесцентных соединений.

N-арил-3-аминопропионовые кислоты (ААПК) известны как селективные реагенты для спектрофотометрического определения меди(II) [1-2]. Настоящая работа посвящена изучению люминесцентных свойств некоторых ААПК – N-(2-карбокситил)-о-аминобензойной (I) и N-(2-карбомоилэтил)-о-аминобензойной (II) кислот, наиболее близких по строению к орто-аминобензойной кислоте, используемой в люминесцентном анализе, в частности, в качестве флуоресцентного индикатора.

Были изучены спектры возбуждения и регистрации люминесценции растворов соединений I-II, их зависимость от pH, концентрации исследуемого реагента, концентрации ионов меди(II) и других ионов в растворе. Спектры были получены на спектрофлюориметре «Флюорат-02-Панорама», Люмэкс, С.-Петербург. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования I-II в люминесцентном анализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 04-03-96095, «Ведущие научные школы» НШ-1997.2003.3, научной программы «Университеты России» (проект УР.05.01.038) и Уральского НОЦ «Перспективные материалы», (грант ЕК-005-Х1).

1. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. №2. С. 296.
2. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Коротовских Е.В. // Заводск. лаборатория. 2001. Т. 67. № 3. С. 15.

ФОСФОНАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕУСТОЙЧИВЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, Л.П. Каменова

*Марийский государственный университет, Республика Марий Эл,
424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, д.1, e-mail: tvporova@marsu.ru*

Проблема стабилизации неустойчивых степеней окисления переходных металлов является одной из актуальных проблем современной координационной и бионеорганической химии. Многообразие степеней окисления переходных металлов почти всегда приводит к реализации в одном объекте (комплексном ионе) гетеровалентных состояний атомов металлов в устойчивых и неустойчивых степенях окисления, так как аномально высокие и аномально низкие степени окисления неустойчивы с точки зрения редокс-состояния объекта и возможности диспропорционирования степени окисления комплексообразователя. Это может быть представлено как с термодинамических, так и с кинетических позиций и может рассматриваться также как способ реализации аномальных степеней окисления.

Нами показано, что фосфонатные лиганды – производные дифосфоновых кислот проявляют селективные стабилизирующие свойства к катионам металлов первого переходного ряда с высокой координационной емкостью в неустойчивых низких степенях окисления: Ti(III), V(II), V(III), Cr(II), Mn(III). Например, оксиэтилидендифосфонаты Mn(III) сохраняют свои оптические характеристики в растворе в течение нескольких месяцев. Наличие в структуре таких лигандов фрагментов нуклеиновых и незаменимых аминокислот обуславливает их биологическую активность, и реакции комплексообразования с этими лигандами можно рассматривать как модельные системы для изучения различных биохимических процессов, тем более, что склонность к окислению или диспропорционированию (в зависимости от лиганда) низких степеней окисления атомов переходных металлов в водных растворах иногда резко контрастирует с их высокой устойчивостью в биологических системах.

Показано эффективное инициирующее влияние ионов Cr(II) на процессы комплексообразования с участием инертных комплексов Cr(III), изучены гетеровалентные фосфонатные комплексы ванадия в различных неустойчивых степенях окисления, предложена методика определения содержания Ti(III) в смеси оксиэтилидендифосфонатов Ti(III) и Ti(IV) методом ЭПР-спектроскопии.

О РОЛИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ МИНЕРАЛОВ

Л.И. Разворотнева, И.В. Николаева, В.Г. Цимбалист

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Коптюга, 3, e-mail: rasvorot@uiggm.nsc.ru*

Для решения широкого круга вопросов, связанных с геохимическими и экологическими процессами, предложен комплексный подход к развитию таких важных составляющих количественного химического анализа как пробоподготовка. Внедрение нового вида воздействия - механохимической активации (МХА) - на анализируемую пробу в процессе подготовки её к инструментальному анализу позволило достичь высокой степени гомогенизации и значительно интенсифицировать процессы химического вскрытия. Для экспериментального подтверждения преимущества МХА в процессах пробоподготовки были использованы труднорастворимые объекты, содержащие такие минералы, как колумбит, рутил, тантало-ниобаты, хромшпинелиды, касситерит. Направленное механическое воздействие на пробу проводилось в лабораторных измельчительных аппаратах, работающих по принципу гравитационного измельчения при параметрах ускорения, равных 20, 40, 60 g, что соответствует величинам подводимой энергии 145, 350 и 670 кал/мин. Качество МХА воздействия оценивалось рядом физико-химических методов: рентгеноструктурным и термическим анализами, ИК- и ЭПР-спектроскопией, элементным химическим анализом. При механическом воздействии избыточная энергия концентрируется в структурных дефектах, что термодинамически выгоднее, чем равномерное распределение её по всем межатомным связям. При этом возникают различные типы точечных дефектов, дислокаций, новые внутренние поверхности раздела. Происходящее при этом увеличение реакционной поверхности приводит к значительному увеличению растворимости анализируемой пробы. Для интенсификации вскрытия труднорастворимых минералов были опробованы добавки неорганических солей. Весьма перспективными оказались соли аммония, т.к. в момент удара происходит их диссоциация на летучие компоненты, и они удаляются из реакционной зоны, не мешая последующим операциям анализа. Экспериментально установлено, что растворимость хромита с добавкой увеличивается в 7-8 раз уже в первые 5 минут взаимодействия с кислотами, обеспечивая в дальнейшем полное растворение пробы без сплавления.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СЕЛЕКТИВНОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОТОНОГЕННЫХ ГРУПП ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.И. Раздьяконова, А.И. Шарыпова, Ю.В. Раздьяконов*

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: KTITU@rambler.ru*

**Омский филиал Российского заочного института текстильной и лёгкой
промышленности, 644010, Омск, ул. Пушкина, 63*

В процессе получения углеродных материалов как в свободно-, так и в связно-дисперсном состоянии их реальная поверхность содержит «оксиды Шилова». Некоторые из них, в свою очередь, являются активными центрами хемосорбции H^+ и OH^- с образованием протоногенных функциональных групп с показателем константы диссоциации pK около 10 и 5,8 соответственно, детектированные как фенольные и карбоксильные. Контроль содержания слабокислотных групп поверхности основан на предложенном Бёмом способе селективной хемосорбции ими оснований разной силы. Практическое исполнение анализа основано на селективности реакций поверхностных кислотных групп с гидроокисью натрия и солями слабых кислот, например, углекислым натрием, полагая, что фенольные группы с солями натрия не взаимодействуют. Считают, что основная трудность анализа пористых углеродных тел состоит в преодолении медленной скорости диффузии реагентов к преадсорбированному состоянию, что, по определению, относят к функции представительности пробы. Но оценка качества методики включает и другие технические критерии, такие как предел обнаружения, чувствительность, специфичность, точность, правильность и информативность.

Модельные образцы углеродного сорбента Техносорб модифицировали моно- и полифункциональными органическими соединениями, содержащими фенольные, карбоксильные, сульфо-, amino- и нитрогруппы. Концентрацию модификаторов измеряли весовым методом. Выявлено, что наилучшая сходимость анализа имела место у фракции дробленого материала дисперсностью до 0,25 мм. Наименьшее значение относительной погрешности измерения содержания монофункциональной группы составила 11%. Установлено, что метод селективной нейтрализации не может быть применим для анализа полифункциональных поверхностей, поскольку относительная погрешность определения содержания фенольных групп в присутствии вышеназванных других составляет 55 – 71%.

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ КОСВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ «РАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ПАЛЛАДИЯ»

Р.Г. Романова, Е.В. Петрова, В.Ф. Сопин

*Казанский государственный технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: rrg@kstu.ru*

Одной из важнейших характеристик нанесенных палладиевых катализаторов, определяющих их активность и селективность, является дисперсность активного компонента. Число частиц палладия, обладающих минимальной энергией растворения («растворимой формы палладия»), может дать непосредственную величину поверхностных атомов палладия, доступных для протекания каталитических реакций. Согласно разработанному нами ранее методу, содержание «растворимой формы палладия» определяется по излому на кинетических кривых растворения Pd в растворе HCl. В этом случае контроль качества катализаторов осуществляется по результатам их оценки по косвенному параметру. Достоверность таких измерений определяется с одной стороны воспроизводимостью условий эксперимента, с другой стороны метрологическими характеристиками метода. Для выявления наиболее существенных источников погрешностей был проанализирован ряд катализаторов с различным содержанием активного компонента и проведена метрологическая оценка с учетом вклада отдельных источников погрешности на различных этапах проведения эксперимента (пробоотбора, пробоподготовки и анализа). Были рассчитаны наиболее значимые неисключенные систематические и случайная погрешности результатов эксперимента. Для отдельных этапов были рассчитаны неисключенные систематические погрешности, значения которых составили: на этапе пробоотбора – 0,80%, взвешивания – 0,085%, пробоподготовки – 1,00%, погрешность приготовления растворов в мерных колбах – 0,16%, термостатирования – 0,10%, фотоколориметрического анализа – 0,2 %, использования градуировочного графика – 3,50 %, геометрического нахождения точки пересечения – 0,05%. Суммарная неисключенная систематическая погрешность при этом составила 4,41%, а случайная погрешность, рассчитанная для 10 выборок из 4-5 экспериментов, составила 5,30%. На основании ГОСТ Р ИСО 5725 в данном случае неисключенной систематической погрешностью можно пренебречь. Таким образом, метрологическая проработка результатов определения «растворимой формы» палладия показала, что погрешность метода определяется случайной составляющей и составляет 5.3%.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ БЛИЖНЕВОЛНОВОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ АНАЛИЗЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Р.Г. Романова, А.В. Семенов*, Р.М. Хайруллин

Казанский государственный технологический университет

420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: rrg@kstu.ru

**Казанский государственный университет, Казань*

Спектроскопия в ближней инфракрасной области спектра (БИК) является уникальным физическим методом, позволяющим осуществлять определение значительного числа показателей в продуктах сложного химического строения. В настоящее время метод официально признан многими странами для анализа продукции сельского хозяйства: зерна пшеницы, белка, жира, влаги и летучих веществ в бобах сои. Дальнейшее развитие БИК идет в направлении расширения области применения приборов на новые виды продукции, а также разработки методов обработки результатов анализа с использованием современных компьютерных программ. В этой связи целью работы являлось изучение возможности оценки показателей качества моторных топлив с использованием экспресс-анализатора «САТ-1100», предназначенного для работы в ближней ИК-области. Особое значение при приготовлении качественных бензинов имеет знание показателей, характеризующих эксплуатационные свойства товарных бензинов: октановые числа (ОЧ) по моторному и исследовательскому методам, плотность, фракционный состав, содержание свинца или кислородосодержащих, содержание ароматических соединений и т.п.).

В работе проведены исследования основных физических процессов, лежащих в основе анализа октанового числа бензина методом БИК. Предложена методика расчета октанового числа бензина с применением статистического регрессионного анализа спектров поглощения углеводородов. Разработаны методики составления эталонных образцов, проведения измерений и оценки метрологических характеристик полученных данных. Результаты исследований показали, что применительно к экспресс-анализатору «САТ-1100» разработанная методика позволяет обеспечить измерение октанового числа бензинов со среднеквадратической погрешностью не хуже 0,2 ед. октанового числа.

Проведено исследование возможностей применения метода БИК для экспресс-определения содержания бензола и ароматических углеводородов в бензинах и других видах топлив. Определены аналитические длины волн и разработаны градуировочные уравнения для определения указанных показателей качества. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными, полученными химическим и хроматографическим методами.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТОДОМ ЭПР СОЕДИНЕНИЙ Ni(I) В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ НА НИКЕЛЬКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В.В. Сараев, П.Б. Крайкинский, Д.А. Матвеев, С.Н. Зелинский, А.И. Вильмс

*Иркутский государственный университет,
664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1. E-mail: saraev@chem.isu.ru*

Несмотря на существенные успехи в исследовании природы активности никель-комплексных катализаторов, остается открытым вопрос о роли валентного состояния переходного металла в катализе. Большинство исследователей придерживается традиционной точки зрения, что процессы низкомолекулярной олигомеризации олефинов непосредственно связаны с гидридными комплексами Ni(II). Эти заключения базируются на многочисленных работах по идентификации методом ЯМР гидридных комплексов Ni(II), прежде всего, в модельных системах.

После обнаружения методом ЭПР промежуточных соединений Ni(I) в никелькомплексных катализаторах неоднократно предпринимались попытки выявить роль соединений Ni(I) в металлокомплексном катализе. Отсутствие сигналов ЭПР от Ni(I) в процессе функционирования катализатора оставляло место сомнению о возможном превращении Ni(I) в Ni(II) и Ni(0) в первоначальный момент и протекании каталитической реакции в дальнейшем на ионах никеля в обычных степенях окисления.

В данной работе на примере каталитической системы $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + \text{EtOH}$ предложен и разработан прием идентификации методом ЭПР соединений Ni(I) путем введения в каталитическую систему в момент ее наивысшей активности в олигомеризации этилена легко координируемого лиганда – триэтилфосфита. Показано, что под действием триэтилфосфита происходит диссоциация активных биядерных соединений Ni(I) с образованием координационно-насыщенных парамагнитных комплексов $[(\text{PPh}_3)_{3-n}\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_3)_n]\text{BF}_4$, легко детектируемых методом ЭПР. Найдена пропорциональная зависимость между активностью системы в олигомеризации низших олефинов (этилен и пропилен) и концентрацией Ni(I).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ (проект НТП «Химические технологии» № 203.03.06.047 и грант № E02-5.0-131).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОКСИГЕНАЗНОЙ АКТИВНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССАХ ДЕСТРУКЦИИ НЕФТИ

Л.И. Сваровская, В.С. Овсянникова, М.Ю. Гузньева

*Институт химии нефти СО РАН,
634021, Томск, пр. Академический, 3. E-mail: lkhn@ipc.tsc.ru*

Микроорганизмы, благодаря оксигеназной ферментативной системе, единственные живые существа, способные к деструкции нефти и нефтепродуктов. Степень деструкции углеводородов в основном зависит от скорости размножения бактериальных клеток и их специфичности к окислению углеводородов.

На основе оксигеназной активности микроорганизмов разработаны десятки биотехнологий по очистке нефтезагрязненных почв и водных акваторий. Для контроля процессов деструкции углеводородов, последовательности и глубины их окисления широко применяются хроматографические и масс-спектральные аналитические методы.

В данной работе методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) оценивалась степень биодеструкции насыщенных ациклических углеводородов нефти, их молекулярно-массовое распределение и изменения в концентрациях ароматических соединений. Модельный эксперимент по биодеградации нефти осуществляли на минеральной среде в течение 10 суток при 35 °С с использованием культур бактерий рода *Arthrobacter*, дрожжевых клеток рода *Sacharomyses* и их ассоциацию.

По данным ГХ-МС анализа, определено изменение насыщенных ациклических углеводородов гомологического ряда от C₁₀ до C₄₀. Отношение (Pr+Ph)/(nC₁₇+nC₁₈), характеризующее глубину деструкции, для исходной нефти – 0,84; для биодеградированной дрожжевыми клетками – 12,06; для *Arthrobacter* – 6,88; для их ассоциации – 0,57. Биодеградация насыщенных ациклических углеводородов нефти ассоциативными культурами прошла незначительно. Максимальная оксигеназная активность по отношению к данному гомологическому ряду углеводородов проявлена дрожжевой культурой.

Биодеградация ароматических соединений дрожжевых и бактериальных культур рода *Arthrobacter* составила 80–95 %. В ассоциации эти культуры проявили меньшую оксигеназную активность при деструкции ряда фенантронов (М.в.: 178, 192 и 206) и дибензтиофенов (М.в.: 184 и 198). Глубокие деструктивные изменения (95–99 %) отмечены для ароматических углеводородов ряда нафталина (м.в.: 128, 142 и 156).

АНАЛИЗ ТОКОФЕРОЛОВ В НАТУРАЛЬНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ

Н.В. Сизова, А.А. Великов

Институт химии нефти СО РАН,

634021, Томск, пр. Академический, 3. E-mail: sizovaNV@mail2000ru

Известно, что растительные масла содержат гомологи токоферола, которые являются наиболее активными натуральными компонентами, предотвращающими окисление жирных масел, полученных прессованием семян, косточек. Согласно литературным данным, альфа-токоферол является наиболее сильным антиоксидантом, и проявляет себя как активный ингибитор в модельных радикальных реакциях.

В настоящей работе применен метод микрокалориметрии, который основан на регистрации теплоты модельной реакции инициированного окисления кумола с добавками в качестве ингибиторов жирных масел. Регистрируемый период индукции пропорционален содержанию токоферолов в масле. Начальную концентрацию антиоксидантов рассчитываем по формуле:

$$\tau = fn \frac{[InH]_0}{w_i}$$

где τ – период индукции, w_i – скорость инициирования. Для жирных масел примем альфа-токоферол за ингибитор с одной функциональной группой $n = 1$ и $f = 2$. Концентрацию альфа-токоферола пересчитываем исходя из концентрации антиоксидантов. По экспериментальным кривым вычислены константы скорости ингибирования, которые для всех масел составляют $k_7 = (1.4-6.8) \cdot 10^4$ моль/л·с.

Объекты исследования: пищевые масла подсолнечное, рапсовое, рыжиковое, сурепное (ПКП «Провансаль», г. Томск) и кедровое, миндальное, абрикосовое (ООО «Дары природы», г. Томск).

Хорошее совпадение с литературными данными получено для подсолнечного масла (по трем образцам: 67-85 мг %), кедрового масла (40 мг %), масла зародышей пшеницы (300 мг %). Для масла рыжика нами кинетическим методом определено количество токоферолов 82 мг %, а методом газовой капиллярной хроматографии (ГОСТ 30418) – 91,3 мг %. Напротив, для нерафинированного масла полученные нами данные выше – 117 мг %, чем данные хроматографического анализа – 104 мг %. Возможно, это связано с явлением синергизма токоферолов с фосфолипидами и каротиноидами. Предлагаемый способ определения токоферола в растительных маслах можно использовать в фармацевтической, пищевой промышленности, и в тех отраслях, где требуется количественное определение токоферолов.

СОДЕРЖАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ CO₂-ЭКСТРАКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Н.В. Сизова, И.Ю. Попова*, А.Р. Водяник*

Институт химии нефти СО РАН,

634021, Томск, пр. Академический, 3. E-mail: sizovaNV@mail2000ru;

**ООО Научно-исследовательский центр экологических ресурсов «ГОРО»*

344022, Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 150, оф. 202

Методом микрокалориметрии на модельной реакции окисления кумола определены количество и антиоксидантная активность семнадцати экстрактов растительного сырья, полученных по технологии сверхкритической экстракции углекислотой. Экологически чистые, с высокой концентрацией биологически активных веществ CO₂-экстракты получают все большее распространение как компоненты в косметических средствах и пищевых добавках. Существует проблема замены синтетических пищевых антиоксидантов (широко используются трет-бутилфенолы) натуральными. Установлено, что роль антиоксидантов в природных объектах играют токоферолы, каротиноиды, фосфолипиды и т.д.

Из семнадцати изученных экстрактов для десяти экспериментально определено количественное содержание сильных антиоксидантов, константы скорости ингибирования имеют такие же высокие значения, как для синтетических антиоксидантов, применяемых в пищевой промышленности (БОА, БОТ) – $n \cdot 10^4$ моль/л·с. По мощности взаимодействия с пероксидными радикалами, соединения экстракта розмарина превышают, например, ионол (БОТ), в 10 раз.

Из изученных объектов, максимальную концентрацию антиоксидантов содержат экстракты шалфея, розмарина, калины, моркови, боярышника. Например, экстракт калины содержит в четыре раза больше антиоксидантов, чем масло зародышей пшеницы, известное как масло с максимальным содержанием токоферола. В экстрактах полыни, облепихи, зеленого чая, тысячелистника согласно литературным данным содержатся азулены, катехины, каротиноиды, флавоны; для этих соединений механизм ингибирования отличается.

Вероятно, сочетанием разных видов экстрактов можно подобрать оптимальную концентрацию натуральных антиоксидантов для любой пищевой или косметической композиции.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМОРОДНОГО УГЛЕРОДА В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ

Ю.И. Сизых, Е.Г. Колтунова, Н.Ю. Царёва

*Институт земной коры СО РАН,
Иркутск, ул. Лермонтова, 128; e-mail: xray@crust.irk.ru*

Существующие методики определения содержания углерода в породах основаны на термическом разложении пробы в токе кислорода при 800-900°C с последующим поглощением образующегося диоксида углерода в поглотительной трубке с аскаритом. При этом необходимо предварительно либо обработать пробу хлористоводородной кислотой для удаления карбонатного углерода, либо из отдельной навески определить содержание CO₂, которое затем учитывается при расчёте содержания самородного углерода. К другим недостаткам следует отнести применение опасного с точки зрения техники безопасности баллонного кислорода, а также большую трудоёмкость анализа.

Разработанная нами методика основана на разложении пробы смесью хлористоводородной и фтористоводородной кислот с последующим выделением самородного углерода в виде нерастворимого остатка фильтрованием через бумажный фильтр. Установлены оптимальные условия, обеспечивающие наиболее полное растворение пробы. При наличии в горной породе трудно растворимых минералов выделенный самородный углерод содержит постороннюю примесь, которую необходимо учесть при расчёте его содержания. Такая поправка определяется прокаливанием нерастворимого остатка при 800 °С. Кроме того, вводится поправка, учитывающая изменение веса бумажных фильтров в результате фильтрования через них кислого раствора и промывной воды, а также в результате возможного изменения влажности воздуха в весовой комнате при взвешивании фильтров в начале и конце анализа. Разработанная методика отличается меньшей трудоёмкостью, позволяет одновременно анализировать 20-30 проб. Стандартное отклонение результатов определения самородного углерода при его содержании 2 % не превышает 3 % (отн.).

СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МАКРОСЕТЧАТЫХ АНИОНИТАХ

Л.Н. Скворцова, М.А. Киселёва

Томский государственный университет минобразования РФ, Томск

Анализ литературных данных показывает, что для сорбционного выделения и концентрирования микроколичеств благородных металлов (БМ) перспективны азот- и азот-серосодержащие аниониты, способные к комплексообразованию с платиноидами. Особый интерес представляют иониты волокнистой и макросетчатой структуры, отличающиеся высокими скоростями сорбционного равновесия. Нами было показано, что волокнистыми амфолитами на основе ПАН из хлороводородных сред происходит количественное извлечение БМ. Однако данные волокна характеризуются недостаточной устойчивостью в сильно кислых и щелочных растворах.

В настоящей работе исследованы макросетчатые аниониты на основе сополимеров метилакрилата и дивинилсульфида (АНС-80), дивинилового эфира диэтиленгликоля (АН-108), аминированные этилендиамином. Обменники характеризуются высокой проницаемостью, химической устойчивостью и селективностью к БМ. Изучены физико-химические и сорбционные свойства анионитов. Данные исследования кислотно-основных свойств методом потенциометрического титрования показали, что обменники характеризуются слабоосновными свойствами ($pK_a = 6,3-7,3$) (значения кажущихся констант ионизации функциональных групп рассчитаны по уравнению Гендерсона-Гассельбаха).

Сорбцию ионов Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Au(III) изучали из хлороводородных сред в зависимости от кислотности раствора и времени контакта сорбента с раствором. Степень извлечения БМ анионитами во всем диапазоне кислотности (pH 3-2 моль/л) составляет 90-99 %. Более полное выделение БМ 98-99 % достигается на анионите АН-108 при $C_{HCl} = (0,1-1)$ моль/л. Характер кинетических кривых показывает, что сорбция БМ протекает в две стадии. В течение 20 минут степень достижения равновесия составляет 90 %, что свойственно для ионообменного механизма, равновесие наступает через 5-6 часов.

Результаты настоящей работы использованы при разработке методики анализа нефелинов на содержание БМ методом АЭС.

АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МАТРИЧНЫМИ СЕНСОРАМИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Е.Д. Скутин, Е.М. Буданова*, В.Н. Дементьев**,
Е.П. Разгуляев***, Б.Н. Клочко***

Омский государственный технический университет, Омск, 644050, пр. Мира, 11.

**Омский государственный аграрный университет, 644008, Омск, Институтская пл., 2.*

***Омский государственный педагогический университет,
6440037, Омск, наб. Тухачевского, 14.*

****Научно-производственное внедренческое предприятие «ЭКТОП»,
644042, Омск, пр. К. Маркса, 18.*

Возрастающий уровень требований к качеству контроля окружающей среды, сертификации продуктов питания и потребительских товаров, необходимость быстрого обнаружения взрывчатых веществ и наркотических препаратов стимулируют развитие перспективных направлений современной «альтернативной аналитики» с применением сенсорных систем, получивших название «электронный нос». Такие сенсорные системы строятся на основе массива «слабоселективных» детекторов и позволяют проводить экспертную оценку сложных многокомпонентных систем по их обобщенным показателям за счет оснащения средствами искусственного интеллекта.

Вместе с тем недостаточное внимание уделяется использованию кинетических особенностей сенсорного отклика как дополнительного информационного фактора о составе анализируемого объекта. Целью данной работы является повышение селективности газовых сенсоров при импульсной подаче анализируемой газовой смеси с применением принципов нестационарной спектроскопии для выделения и анализа вкладов компонентов смеси в отклик детекторов сенсорной системы.

Экспериментальная проверка предлагаемой методики проведена на сенсорной системе, состоящей из массива 3-х тонкопленочных (~1 мкм) различно легированных SnO₂-детекторов и 5-ти термокаталитических детекторов, различающихся типом нанесенных катализаторов. При импульсной подаче анализируемой газо-воздушной смеси время релаксации сенсорного отклика зависело от химической природы аналитов и уменьшалось при повышении температуры детекторов, что послужило условием применимости нестационарных методов для аналитических целей. Стационарный и релаксационный отклики матрицы детекторов регистрировались 8-канальной системой с шагом дискретизации 1 с и анализировались различными вариантами искусственных нейронных сетей (сети прямого распространения, самоорганизующиеся и адаптирующиеся сети).

Полученные результаты показывают возможность применения нестационарных методов для совершенствования экспертных газоаналитических систем, применяемых в медицинской диагностике и экологии, а также для анализа пищевых и нефтепродуктов.

НОВЫЕ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СМЕСЕЙ

Ю.Г. Слизов, М.А. Гавриленко, А.Г. Лосев, О.Е. Годлевская

*Томский государственный университет,
630040, Томск, пр. Ленина 36. E-mail: mikl@xf.tsu.ru*

Исследована селективность и сорбционная способность привитых слоев ряда внутримолекулярных соединений металлов по отношению к витаминам и лекарственным препаратам. В работе использованы 0,01 % растворы витаминов А, В₁, В₆, Е, С, липоевой кислоты, Цитохрома С, димедрола и бензонала. В качестве сорбентов применяли поверхностные слои комплексов никеля, железа, меди, олова и цинка в виде диметилглиоксиматов, ацетилацетонатов, ализаринатов, аминокислотных и макрохелатных комплексов, нанесенных на поверхность силикагеля. Кроме того, сорбционные материалы различались способом формирования поверхностного слоя комплекса металла. Контроль количественного состава растворов после сорбции проводили методами хромато-масс-спектрометрии, полярографии и фотометрии.

Установлены семь сорбентов, селективных для индивидуальных компонентов указанной смеси. Поверхностный слой ацетилацетоната железа, сформированный методом «молекулярного наслаивания», и макрохелатная сетчатая структура на основе полиэтиленгликоля и ацетилацетоната никеля способны к селективной сорбции димедрола. Витамин А может быть индивидуально сорбирован на термомодифицированном слое ацетилацетоната железа. Сорбент с поверхностью в виде слоя аминокислотного комплекса меди проявляет высокую селективность к бензоналу. По отношению к биологической молекуле Цитохрома С доказана селективность комплекса ацетилацетоната олова.

Установлено, что сорбционная активность комплексов проявляется через внешне-сферное комплексообразование и электростатическое взаимодействие, при этом основную роль играет геометрическое строение модифицирующих комплексов. Созданные поверхностные хелатсодержащие структуры с изменяемой геометрией в зависимости от природы комплекса и способа его формирования способны к донорно-акцепторным взаимодействиям и формированию комплексов с различной степенью устойчивости. Таким образом, они могут специфично удерживать молекулы с избытком электронной плотности в определенных фрагментах геометрического строения.

ВЫСОКОИНФОРМАТИВНЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЙ ЯМР

Г.И. Смирнов, В.В. Макаров, Е.В. Макаров, Н.Г. Шевченко*

*Сибирское отделение Международного института нелинейных исследований РАН,
630090, Новосибирск, пр. Коптюга, 1; E-mail: smirnov.g.i@iae.nsk.su*

**Сургутский государственный университет,
628400, Сургут, ул. Энергетиков, 14; E-mail: sng@surgu.ru*

При наблюдениях нелинейных магнитооптических явлений, обусловленных наличием сверхтонкой структуры атомов и молекул, были обнаружены узкие магнитооптические резонансы с ширинами гораздо меньшими как доплеровской ширины линии, так и ширин резонансных уровней. Формирование нелинейных магнитооптических резонансов в этой ситуации происходит на совокупности радиационных переходов между сверхтонкими компонентами расщепленного магнитным полем термов, т.е. в условиях ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Данное сообщение посвящено исследованиям возможностей создания высокоинформативных методов оперативной диагностики химического состава веществ на основе использования нелинейно-оптических проявлений ЯМР.

Изучены спектральные контуры нелинейных магнитооптических резонансов, обусловленных радиационными переходами между компонентами сверхтонкой структуры. Отмечен эффект индуцирования ЯМР столкновениями в газах. Ширины индуцированных столкновениями узких магнитооптических резонансов определяются обратным временем взаимодействия ядерного спина с электронной оболочкой, равным по порядку величины интервалу сверхтонкого расщепления. Установленные закономерности нелинейно-оптических проявлений ЯМР могут эффективно применяться в качестве базы при разработке новых методов нелинейной спектроскопии сверхвысокого разрешения, позволяющих получать информацию о тонких деталях релаксационных процессов в разреженных газах, отражающих взаимодействие электронной оболочки атомов и молекул с ядрами.

Показано, что узкие нелинейные магнитооптические резонансы поглощения на сверхтонкой структуре радиационных переходов, обусловленные нелинейно-оптическими проявлениями ЯМР, могут оказаться весьма чувствительным и перспективным инструментом для анализа химического состава веществ, включая изотопный состав, для исследований в области спиновой химии и экологических измерений.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОТ СОСТАВА НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Е.Н. Соболева, Н.С. Юрицын

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199155, Санкт-Петербург, Одоевского 24/2,
e-mail soboleva79@mail.ru*

Процессы кристаллизации в объеме и на поверхности силикатных стекол активно исследуются в течение многих лет. Полученные результаты имеют существенное значение для расширения экспериментальной базы теории нуклеации в многокомпонентных системах, а также для разработки новых технологий производства стеклокристаллических материалов (ситаллов).

Первые экспериментальные исследования объемной нуклеации кристаллов в стеклах были выполнены для простых стехиометрических составов. Такие системы были выбраны в качестве модельных объектов в предположении, что составы исходных стекол и образующихся кристаллических фаз совпадают.

Существует небольшое количество работ, изучающих влияние состава стекла на кинетику нуклеации. В настоящей работе исследовалась кинетика объемного гомогенного зарождения кристаллов в ряде стекол псевдобинарного разреза $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--CaSiO}_3$ в интервале образования твердых растворов на основе стехиометрического соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.

Для определения скорости зарождения кристаллов в исследуемых стеклах использовался «метод проявления», суть которого состоит в выращивании кристаллов, зародившихся при нуклеационной термообработке при температуре T , до видимых в оптический микроскоп размеров при более высокой температуре $T_{\text{пр}}$ (температуре проявления).

Установлено, что значение стационарной скорости нуклеации в стеклах в области твердых растворов возрастает с увеличением содержания в них Na_2O . Это связано с тем, что с повышением содержания Na_2O уменьшаются как кинетический, так и термодинамический барьеры нуклеации.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС УФ-ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

А.М. Сорокин, А.И. Тимошин*, В.В. Каичев,

А.А. Расторгуев**, А.М. Бадалян**

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

630090, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 5. E-mail: sorokin@catalysis.nsk.su

**Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск*

***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

Исследование сложных объектов, характеризующихся широким и варьируемым набором физико-химических свойств, требует привлечения нескольких (как правило, спектральных) методов анализа. При этом существует проблема инструментального обеспечения аналитических лабораторий спектральным оборудованием с техническими характеристиками и режимами работы, легко адаптируемыми к специфическим особенностям применяемых методов. Нами разработан и внедрен в практику научных исследований спектрофотометрический комплекс УФ-видимого диапазона с открытой архитектурой, обеспечивающий одновременное программное управление несколькими (в данном случае – 4) приборами селекции и развертки спектра с возможностью записи спектральных и временных зависимостей в широком диапазоне. Открытая архитектура комплекса позволяет легко изменять программные настройки параметров и конфигурацию системы под конкретную аналитическую задачу. Комплекс позволяет регистрировать в диапазоне $8500 \div 50000 \text{ см}^{-1}$ спектры поглощения, комбинационного рассеяния, возбуждения и испускания люминесценции (в том числе в режиме двойного синхронного сканирования) образцов в различном агрегатном состоянии с линейными размерами $10^{-5} \div 1 \text{ м}$ с высоким спектральным ($0.4 \div 20 \text{ см}^{-1}$), временным ($0.001 \div 60 \text{ с}$) и амплитудным (динамический диапазон – 2×10^6) разрешением.

Отличительной особенностью комплекса, обеспечившей необходимую гибкость его функциональных возможностей, является многопоточность управляющего программного обеспечения, реализованная на двух уровнях: персонального компьютера и специально разработанного для этих целей контроллера сбора данных на основе микропроцессора Intel-80188. Достигнутые характеристики спектральной и регистрирующей аппаратуры позволили провести детальное исследование электронной и пространственной структуры ряда сложных комплексных соединений [1].

1. В.И. Белый, С.Г. Козлова, А.А. Расторгуев и др. / Тезисы настоящей конференции.

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Ц.К. Спицын, В.В. Кондратюк, О.В. Ловыгина, Н.Е. Гребнева, А.Н. Рылов

ОАО «Уралредмет»,

Верхняя Пышма, Свердловской обл., e-mail: URMET@VPCIT.RU

Характерной особенностью современного производства металлургической продукции является вовлечение в технологический процесс сырья различных производителей (нередко «случайных» и многочисленных перепродавцов), а также техногенных отходов. Все сказанное заставило обратить на этот факт особое внимание аналитической службы предприятия и разработать такие схемы контроля сырья, контроля технологических процессов изготовления продукции и анализа конечной продукции, которые бы позволяли получать надежную информацию о химическом составе анализируемых материалов. Нам казалось целесообразным разработать и внедрить систему альтернативных методов анализа при производстве лигатур на основе тугоплавких элементов. В производство вовлекается V_2O_5 многочисленных производителей (отечественных и особенно зарубежных), MoO_3 и MoO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , $Ni_{мет.}$, Ti (губка), CaO , $CaCO_3$, CaF_2 , $KClO_3$, оборотные (техногенные отходы) от производства лигатур и ванадиевой продукции предприятия. Жесткий контроль установлен за качеством исходных материалов (за каждой партией и за каждым тарным местом). Главным при контроле технологии является скорость получения аналитической информации. В этом случае метод рентгенофлуоресцентного анализа является несомненно лидирующим. Контролю подвергается каждый слиток на содержание основных элементов и примесей, возможно привносимых в процессе приготовления шихты и плавки слитков. Аналитическая информация по каждому слитку анализируется и на ее основе составляется партия продукции для «Потребителя». Перед отправкой производится окончательный отбор пробы готовой продукции, которая сопровождает ее до «Потребителя». Данная проба анализируется по системе основного и альтернативного метода и по результатам анализа принимается окончательное заключение. В системе альтернативных методов при контроле готовой продукции используются: рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, комплексонометрический, фотометрический, атомно-абсорбционный методы. По результатам минимум двух независимых методов выписывается сертификат на готовую продукцию.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПРОИЗВОДНЫХ

П.К. Спицын, М.Е. Корепина

ОАО «Уралредмет», Верхняя Пышма, Свердловской обл., e-mail: URMET@VPCIT.RU

Анализ примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) при производстве индивидуальных оксидов, фторидов и металлов РЗЭ выполняется атомно-эмиссионным методом (АЭС). При этом достигнутые пределы обнаружения примесей средних и тяжелых РЗЭ отвечают требованиям потребителей продукции. Что же касается примесей легкой группы РЗЭ, то с использованием АЭС не удастся достичь пределов их определения в области $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % масс. Поставленная задача была решена с использованием спектрофотометрии производных 2-го и 4-го порядков. Исследования показали, что такие элементы как Ce, Pr, Nd, Sm, Eu могут быть определены по собственным спектрам молекулярных полос в варианте спектрофотометрии производных. Нами установлены оптимальные условия записи спектров производных указанных РЗЭ на спектрофотометрах «Lambda-9» фирмы «Perkin Elmer» и «Specord M-400» фирмы «Karl Zeiss». Определены полосы поглощения, свободные от взаимных наложений. Процедура анализа сводится к растворению анализируемого оксида, фторида или редкоземельного металла и записи производного спектра 2-го или 4-го порядка в оптимальной области. В качестве образцов сравнения используются растворы, приготовленные из чистых оксидов РЗЭ, не содержащих определяемых элементов. Метод спектрофотометрии производных нашел применение в аналитической лаборатории ОАО «Уралредмет» при определении: $\geq 2 \cdot 10^{-4}$ % масс. Pr и Nd в Y_2O_3 , $Y_2O_3 + 4$ % Eu_2O_3 , La_2O_3 и $Y_{мет.}$; $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ % масс. Pr и Nd в Gd_2O_3 ; $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ % масс. Pr и Nd в LaF_3 , TbF_3 , DyF_3 ; $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ % масс. Nd в $Dy_{мет.}$; $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ % масс. Pr в $Nd_{мет.}$; $\geq 5 \cdot 10^{-3}$ % масс. Sm в Dy_2O_3 .

Метод спектрофотометрии производных успешно применяется при определении примесей РЗЭ в сплавах и лигатурах на основе тугоплавких металлов. В этом случае используется реакция образования редкоземельным элементом разнометалльного комплекса с арсеназо III в присутствии молибдат-ионов. Измерение аналитического сигнала разнометалльного комплекса проводится с использованием спектра производного 2-го порядка при длине волны 670-675 нм.

АНАЛИЗ УГЛЕРОДА В ОБЪЕКТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХТТ УрО РАН НА АНАЛИЗАТОРЕ «МЕТАВАК-CS»

**Н.П. Спицына, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков,
В.В. Стрелков*, В.И. Карелин*, М.Ю. Васильев*, С.В. Шадрин***

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

**НПП «МЕТ*ВАК», Ижевск*

До 2003 года определение углерода в исследуемых в институте соединениях проводили кулонометрическим методом на анализаторе АН-7529 (Гомель). В рамках государственной программы содействия малому предпринимательству в 2003 году был получен и внедрен в эксплуатацию анализатор «МЕТАВАК-CS» производства НПП «МЕТ*ВАК» (г. Ижевск). В анализаторе реализован метод сжигания навески пробы в трубчатой печи при температуре 1350 °С в потоке кислорода и определении количества образовавшегося диоксида углерода с использованием ИК-детектора. Прибор компьютеризирован, оснащен корректором массы и позволяет создавать для каждого объекта исследования индивидуальный директориум, с собственным калибровочным графиком. Диапазон определяемых содержаний углерода разбит на два поддиапазона в области 0.001 – 4.0% масс. и 0.5 – 99.0% масс. с относительной погрешностью не более 2.0 и 4.0% масс.

К настоящему времени на анализаторе апробированы схемы анализа общего и несвязанного углерода в различных объектах исследования ИХТТ УрО РАН, а именно: карбонитриды и гидратированные оксиды титана, карбиды и оксикарбиды кремния, легированные карбиды вольфрама, оксиды и гидроксиды алюминия, магнитные материалы EuO-Fe и т.д. В таблице приведены результаты сопоставительного определения углерода в изучаемых соединениях (n = 5).

Соединение	Содержание С, % масс. формульное	Определено С, % масс.	
		МЕТАВАК-CS	CHN-EA1108
$K_3[Fe(CN)_6]$	21.88	21.81	21.90
$Pb_2[Fe(CN)_6]$	11.50	11.57	10.26

СПЕКТРЫ КРС И ПРОВОДИМОСТЬ ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В.Н. Стрекаловский, Э.Г. Вовкотруб

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22. E-mail: Vstrek@ihte.uran.ru*

Важной практической задачей наших дней является получение материалов с высоким уровнем ионной проводимости с сохранением высокой стабильности нестехиометрических соединений при варьировании в них содержания ионов кислорода в широких пределах, почему они широко исследуются различными методами.

Фундаментальной проблемой химии твердого тела является установление взаимосвязей между механизмами разупорядочения структуры и процессами переноса заряда и массы в нестехиометрических соединениях. Поэтому неудивительно, что в последние годы методом спектроскопии КРС исследованы как индивидуальные соединения, так и твердые растворы с их участием (смотри, например, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1994-2003 годы).

Особенно интересны данные, полученные по динамике решёток со структурными типами флюорита и перовскита (полиморфные превращения, явления типа «порядок-беспорядок»), так как основанные на них кислород-ионные проводники уже широко используются в качестве твердых электролитов в различных высокотемпературных электрохимических устройствах. Результаты исследования проводимости при двойном легировании галлата лантана оксидами магния и кальция в структуре перовскита позволяют надеяться, что в ближайшее время будут получены этим методом кислород-ионные проводники с другими структурными типами (например, браунмуллерита, структура которого допускает глубокое легирование в подрешетках металла и сохраняется при значительном изменении состава).

В связи с тем, что в настоящее время предпринимаются попытки обобщения данных по проводимости указанных материалов [1, 2] в системах на основе ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 , галлата лантана (с различными добавками), было интересно сопоставить их со спектрами КРС, что и является предметом нашего сообщения.

[1]. Tatsumi Ishihara, Hideaki Matsuda, Yasaku Takita "Doped $LaGaO_3$ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductors", *J.Amer. Ceram. Soc.* 1994, 116,3801-3803.

[2]. Sossina M. Haile, *Materials for fuel cells // Materialstoday*, 2003, 24-29/ California Institute of Technology Materials Science, Pasadena.

ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КАК МЕРА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СТЕКЛА

Г.А. Сычева

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199155, Санкт-Петербург, Одоевского, 24/2,
e-mail: sycheva_galina@mail.ru*

Под действием рентгеновского излучения примесь фоточувствительного металла приводит к фоточувствительности стекол, обусловленной образованием частиц (кристалликов серебра). При облучении стекол образуются фотоэлектроны, которые восстанавливают ионы серебра $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$ (1). Атомы Ag^0 объединяются в частицы серебра, катализирующие зарождение кристаллов ди- или метасиликата лития. Методом проявления получены кривые зародившихся в единице объема кристаллов и подсчитаны скорости гетерогенного зарождения кристаллов основной неметаллической фазы на наноразмерных частицах серебра. Доза поглощенной радиации $-di = \mu dx$ в слое dx на расстоянии x от поверхности стекла уменьшается по закону $i = i_0 \exp(-\mu_m/\rho)x$ (2), где μ_m - массовый коэффициент ослабления, ρ - плотность вещества и x - глубина слоя. $\mu = \mu_m/\rho$ - линейный коэффициент ослабления. Параметр значения толщины слоя половинного ослабления излучения Δ , равной $\ln 2/\mu$, позволяет рассчитать изменение ослабления i/i_0 рентгеновского излучения CuK_α по толщине образца x .

Если предположить, что изменение массы серебра dm , выпадающего в виде катализирующих частиц за единицу времени облучения $dt_{обл}$, пропорционально оставшейся в стекле массе фоточувствительного металла, то число кристаллов ди- или метасиликата лития n , зародившихся на этих частицах, также должно подчиняться экспоненциальной зависимости от времени облучения.

Показано, что число кристаллов ди- или метасиликата лития уменьшается прямо пропорционально уменьшению дозы рентгеновского излучения при заданном фиксированном значении количества фоточувствительной примеси.

БЕЗЭТАЛОННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Д.А. Татко, С.П. Муштакова

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, Астраханская, 83. E-mail: MushtakovaSP@info.sgu.ru*

Работа автотранспорта и предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, газообразные выбросы и сточные воды промышленных предприятий, многочисленные разливы нефти и нефтепродукты приводят к загрязнению воздуха, воды и почвы значительными количествами сырой нефти и продуктами ее переработки и создают серьезную угрозу экологии регионов России.

Существует множество стандартных методик, основанных на различных аналитических принципах.

Показана возможность определения индивидуальных веществ и количественного анализа малокомпонентных смесей методом ИК-спектроскопии без построения градуировочного графика, на безэталонной основе (точнее, с помощью замены реальных эталонов математическими).

Проведён «безэталонный» количественный анализ растворов бензола и бензола в смеси с изооктаном разных концентраций в четырёххлористом углероде, который чаще всего применяется в аналитической практике для их экстракции. В качестве эталона использовали абсолютные интенсивности, полученные квантово-химическими методами (программа CAMESS), интегральные интенсивности определяли из экспериментальных ИК-спектров методом приближенного интегрирования Симпсона. Концентрации растворов проводили по формуле, приведенной в работе [1].

На базе абсолютных интенсивностей получены результаты по определению бензола в интервале концентраций от 10^{-1} до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в котором выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера. Погрешность определений составляет в среднем 5 % отн. Для смесей бензол:изооктан при соотношений от 1:1 до 10:1 в интервале концентраций бензола от 10^{-1} до 10^{-2} моль/л получены удовлетворительные результаты, для которых средняя погрешность измерений составила 8 % отн.

Литература:

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы. М.: Едиториал УРСС, 2002. 320 С.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТИ ПРИБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.Г. Телин, В.Н. Гусаков*, Н.Г. Бормашова, Л.А. Нуртдинова, В.Н. Яковлев

Общество с ограниченной ответственностью «ЮганскНИПИнефть»

628300, Нефтеюганск, Тюменская обл., ХМАО, ул. Жилая, д. 10,

e-mail: NurdinovaLA@nipi.yungjsc.com

**Институт биологии Уфимского научного центра РАН*

450054, Уфа, Проспект Октября, д. 69

Микроэлементы унаследованы нефтью из материнского биоорганического материала или привнесены в нее при контакте с вмещающими породами. Микроэлементный состав нефти – важная характеристика этого вида сырья и несет в себе различную геохимическую информацию о возрасте нефти, условиях формирования, происхождении и путях миграции и находит самое широкое применение для идентификации месторождений нефти, оптимизации стратегии поиска месторождений, разделению продукции совместно эксплуатируемых скважин.

В ходе нашей работы были проведены работы по анализу содержания микроэлементов (меди, никеля, ванадия и марганца, хрома) в 115 образцах нефти Приобского месторождения. Диапазон и средние значения концентраций приведены в таблице.

Таблица 1. Диапазон и среднее значение содержания микроэлементов нефти (мг/кг)

Элемент	медь	никель	ванадий	марганец	хром
Максимум	0,567	12,95	73,0	0,857	0,488
Минимум	0,059	2,02	21,5	0,012	0,009
Среднее	0,224	4,695	41,1	0,115	0,102

Установлено, что распределение никеля и ванадия по изученным образцам нефти происходит симбатно. Для количественной оценки этого наблюдения были вычислены отношения концентрации никеля к концентрации ванадия для каждой пробы, в результате чего было найдено, что содержание никеля по отношению к ванадию в образцах изменяется от 6,9 до 11,0 % (в среднем 8,2%). Установлено, что несмотря на широкий диапазон содержания никеля и ванадия в нефти имеет место узкое распределение их отношений, что свидетельствует о наличии явной количественной связи между концентрацией никеля и ванадия в образцах нефти и является своего рода «визитной карточкой» нефти Приобского месторождения.

Аналогичная взаимосвязь обнаружена и для второй группы микроэлементов (содержание меди и марганца относительно хрома), что позволяет предположить, что эти группы микроэлементов находятся в нефти в комплексах подобной формы и имеют сходные диффузионные и миграционные свойства, единые эволюцию формирования и происхождения.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Л.И. Торопов, Е.Н. Иванцов

*Пермский государственный университет,
Пермь, ул. Букирева, 15, e-mail: toropov@psu.ru*

Селен – один из важнейших микроэлементов, необходимых для нормального функционирования человеческого организма и некоторых других форм жизни. Он является стимулятором синтеза жизненно важных ферментов-антиоксидантов (глутатионпероксидаза), тем самым предотвращая развитие сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний. В целях предотвращения появления болезней, связанных с недостатком селена (норма – 14 мг/70 кг веса), ежедневное потребление этого элемента должно составлять 30 мкг в сутки. Для нормального функционирования организма минимальная ежедневная потребность взрослого человека в селене составляет 90 мкг. Однако, при высоких концентрациях (> 1000 мкг/день) он оказывает канцерогенное и тератогенное действия. В связи с этим возникает необходимость постоянного контроля содержания селена в различных объектах, в том числе организме человека.

Несмотря на высокий уровень развития техники и технологии, в современной аналитической химии селена и его соединений спектрофотометрические методы по-прежнему остаются одними из самых доступных, вследствие высокой чувствительности, быстроты выполнения и широкого интервала определяемых концентраций. Многие фотометрические методы основаны на скорости изменения оптической плотности раствора с течением времени. В настоящей работе изучено каталитическое влияние Se^{4+} на реакцию восстановления красителя метиленового синего действием тиомочевины с фотометрическим контролем процесса обесцвечивания красителя. Изменение оптической плотности раствора контролировали на спектрофотометре СФ-16 при $\lambda_{\text{max}} = 660$ нм. Исследовано влияние рН буферного раствора, концентрации тиомочевины и индикатора на скорость протекания реакции. Установлена зависимость изменения скорости обесцвечивания метиленового синего от наличия микроколичеств селена. Наибольший каталитический эффект наблюдается при рН 1,05. Для реакции характерен индукционный период, который в присутствии уже наногаммовых количеств селена значительно сокращается. На основании проведенных исследований разработана кинетическая методика определения селена в водных растворах. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций селена 5 - 90 нг/мл. Метод апробирован при определении селена в различных объектах окружающей среды, в том числе – биообъектах.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРА
БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ PIONIR-1024 ДЛЯ АНАЛИЗА
ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

В.В. Троицкий

ОАО «Сибнефть-ОНПЗ»,

644040, Омск, пр. Губкина, 2; E-mail: pionir_vovan@siboil.ru

Использование спектрофотометрических анализаторов, в частности, анализаторов ближней ИК-области, в качестве альтернативных средств контроля физико-химических свойств продуктов нефтепереработки, имеет давнюю историю, начало которой относят примерно к 80-м годам прошлого столетия. Получение оперативной, объективной информации о том или ином свойстве (или о нескольких свойствах одновременно), широкий круг анализируемых продуктов, малое время на проведение анализа, несопоставимое по времени выполнения с большинством стандартных методик – всё это делает применение спектрофотометрических анализаторов необычайно привлекательным для контроля качества нефтепродуктов, особенно в поточном (онлайновом) режиме. Несмотря на это, применение спектрофотометрических анализаторов для поточного или лабораторного контроля на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии в нашей стране пока еще не получило широкого распространения.

В докладе излагаются результаты практической эксплуатации анализатора ближней ИК-области PIONIR-1024 фирмы Perkin-Elmer на предприятии ОАО «Сибнефть-ОНПЗ». Калибровочные модели для этого анализатора разработаны с использованием пакета многомерного моделирования «Quant+». Приведены краткое описание и особенности конструкции анализатора, его спектрофотометрические характеристики, описание алгоритмов моделирования. Приведены результаты наиболее успешных попыток моделирования физико-химических свойств продуктов нефтепереработки и их сопоставления с результатами определений тех же свойств первичными методами. Особое внимание уделено калибровочным моделям для определения группового углеводородного состава.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА В ПОЛИМЕРНЫХ ОЗОНИДАХ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова

*Томский политехнический университет,
Томск, пр-т Ленина, 30. E-mail: aatroyan@mail.ru*

Одним из методов функционализации полиолефинов является введение кислородсодержащих групп, которое может осуществляться путем озонирования. Наибольшее применение этот метод получил при модификации карбоцепных полимеров и олигомеров, содержащих в основной или боковой углеводородных цепях непредельные связи, то есть, полидиенов, сополимеров диенов с олефинами, а также нефтеполимерных смол (НПС), являющихся высоконепредельными сополимерными продуктами.

Аналитический контроль над процессом озонирования можно осуществлять, определяя перекисное число или активный кислород (Ак). Однако все используемые в настоящее время методы определения Ак относятся к растворным, титриметрическим и не могут быть использованы для анализа твердых нерастворимых полимерных пероксидов и озонидов, а также сшитых продуктов озонирования олигомерных и полимерных продуктов.

Настоящая работа посвящена разработке способа определения Ак в нерастворимых образцах озонированной НПС (ОНПС) комбинированным методом, который основывается на положении, что экзотермический эффект при разложении образца ОНПС в области температур 130-150 °С определяется количеством пероксидных, гидропероксидных и озонидных групп в этом образце.

В результате проведенных исследований было получено следующее уравнение:

$$A_k = 7.743 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta H - 7.767 \cdot 10^{-4}; R = 0.999, s_o = 0.033,$$

где Ак – величина активного кислорода, %,

ΔH – тепловой эффект разложения образца, кДж/кг.

Полученное уравнение может быть предложено для определения активного кислорода по известным значениям теплового эффекта разложения ОНПС, в частности для нерастворимых и сшитых образцов, а также для других окисленных и озонированных олигомерных продуктов.

ТЕСТОВЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ

Т.А. Федущак, А.Е. Ермаков*, М.А. Уймин*, Л.М. Величкина,
А.А. Мысик*, С.И. Галанов, Т.В. Петренко, А.В. Восмериков,
В.С. Седой**, А.П. Ильин***, Я.Е. Барбашин

Институт химии нефти СО РАН,

634021, Томск, пр. Академический, 3, e-mail: taina@ipc.tsc.ru

**Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*

***Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск*

****НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете, Томск*

Возможность управления спиновым и зарядовым состоянием сильнокоррелированных нанокристаллических систем позволяет изменять их реакционную способность. Детальное исследование природы влияния стационарного внешнего магнитного поля на необычные электронные и магнитные свойства наноразмерных порошков на основе меди и ее оксидов, как нанореагентов или активных компонентов каталитических систем, в значительной степени затруднено из-за отсутствия методов идентификации магниточувствительных нанопорошков (НП).

Выполненные исследования позволили найти простые тестовые реакции, с помощью которых возможно сравнительно быстро установить характер активных центров на поверхности НП меди и их магнитную чувствительность. Так, метод термопрограммированной десорбции аммиака позволяет определить центры кислотно-основной природы, реагенты KJ и J_2 – окислительно-восстановительные центры, «кумольная модель» – парамагнитные центры, а реакция с NH_4OH является общим тестом для поверхностных центров указанных типов. Обнаружено, что если в ИК-спектрах нанопорошков присутствуют полосы, соответствующие оксидам меди, гидроксильным и карбонатным группам, то их предварительное намагничивание влияет на состояние активных центров поверхности гетерофазного контакта. В результате этого изменяется сорбционная емкость НП относительно газообразного NH_3 , скорость диспропорционирования J_2 или KJ , скорость поглощения кислорода нанодисперсией порошка в кумоле, кинетика образования гидроксоаммиакатных комплексов, генезис поверхности НП.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (Междисциплинарный интеграционный проект № 173).

ОПТОСЕНСОР ДЛЯ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Hg²⁺

Н.В. Хлебенкова, Н.А. Гавриленко, Г.М. Мокроусов

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

В данной работе предложен метод определения Hg (II) с использованием дитизоната меди, иммобилизованного на прозрачной полиметакрилатной матрице.

Иммобилизация дитизоната меди в полиметакрилатную матрицу состояла из двух стадий. На первой стадии исходный образец выдерживали в растворе дитизона в хлороформе. Затем полиметакрилатную матрицу с дитизоном помещали в водный раствор сульфата меди. При этом пластина окрашивается в серый цвет с сохранением прозрачности, ее спектр поглощения свидетельствует об образовании вторичного дитизоната меди. При контакте полиметакрилатной матрицы, модифицированной реагентом, с раствором, содержащим ионы Hg (II), ее окраска менялась с серого на красный цвет. На УФ-спектре наблюдается максимум поглощения при длине волны 490 нм, что соответствует образованию дитизоната ртути. Следует также отметить, что реагент и образующийся комплекс ртути хорошо удерживаются в полимерной фазе.

Исследовано влияние добавок различных кислот на формирование аналитического сигнала при определении ртути с помощью исследуемой полиметакрилатной матрицы. При определении ртути без добавления кислоты в полимерной фазе образуется неустойчивый енольный комплекс красного цвета, а при добавлении кислоты образуется устойчивый кето-комплекс оранжевого цвета. В среде фосфорной, серной и азотной кислот величина аналитического сигнала больше по сравнению с соляной кислотой.

На основании проведенного исследования разработана методика твердофазно-спектрофотометрического и визуального определения ионов Hg (II), с пределом обнаружения 0,02 мг/л. Методики определения ртути апробированы при анализе водопроводной воды методом «введено-найдено».

Полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным дитизонатом меди можно использовать в качестве готовой аналитической формы. Ее аналитические характеристики не изменяются в течение длительного времени при хранении матрицы запечатанной в полиэтиленовой пленке.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

**В.К. Чеботарев, В.Д. Чигиринцев, Ю.К. Краев, Н.Н. Аветисян, Л.В. Щербакова,
И.Ю. Ефремова, А.С. Карелин**

*Алтайский государственный университет,
656099, Барнаул, ул. Ленина, 61. E-mail: g:gabyte2002@tut.b.y.*

Производные дитиофосфорной кислоты образуют прочные внутрикомплексные соединения с сульфидообразующими ионами металлов и широко используются в различных методах анализа. В потенциометрическом титровании до начала наших работ применяли только дитиофосфат никеля для определения ионов меди.

Диметилдитиофосфат калия образует достаточно прочные внутрикомплексные соединения с ионами Hg^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Tl^{3+} , Cu^{2+} (Cu^+), Pd^{2+} , Bi^{3+} для которых были определены ионные произведения ($\text{ИП}_{\text{МА}_m}$) диметилдитиофосфатов.

Прогноз возможности потенциометрических титрований проводился по степеням протекания индивидуальных аналитических реакций, рассчитываемых с использованием $\text{ИП}_{\text{МА}_m}$; селективность определений, титрования двух- и n-компонентных смесей – по степеням протекания двухкомпонентных смесей. Экспериментальная проверка потенциометрических титрований вышеперечисленных ионов полностью совпала с прогнозом. Определены оптимальные условия потенциометрических титрований каждого иона (оптимальные границы концентраций ионов водорода, концентрации определяемого иона и титранта), селективность определений, титрование двух- и n-компонентных смесей. Теоретически рассчитан и экспериментально подтвержден ряд последовательности (прочности) титрований: Hg^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Tl^{3+} , Cu^+ , Pd^{2+} , Bi^{3+} .

При потенциометрических титрованиях использовали ячейку с индикаторным электродом из серебра, который до точки стехиометричности (т. с.) работает как электрод III рода – Me^{m+} , МА_m , AgA/Ag , за т. с. как электрод II рода – AgR/Ag, A^- и хлорсеребряный электрод сравнения.

Потенциометрические титрования обладают небольшими погрешностями, определения специфичны или достаточно селективными. Определению Hg^{2+} не мешают каждый из исследуемых ионов и они определяются в виде двухкомпонентных смесей; Ag^+ мешает только Hg_2^{2+} ; Hg_2^{2+} мешает серебро; Tl^{3+} мешает Cu^{2+} , Pd^{2+} ; Cu^{2+} мешают Tl^{3+} и Pd^{2+} ; Pd^{2+} мешают Tl^{3+} и Cu^{2+} ; Bi^{3+} не мешают исследуемые ионы.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ВИСМУТА ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Ж.В. Черкасова, Н.Н. Басаргин*, В.Ю. Аникин, Ю.Г. Розовский*

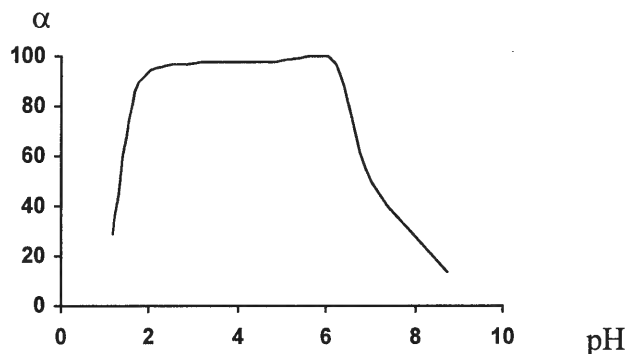
Курский государственный университет

305000, Курск, ул. Радищева, 33, e-mail: kgpu@pub.sovtest.ru

**Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН, Москва*

Нами изучается класс полимерных хелатообразующих сорбентов на основе полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола для концентрирования висмута при анализе объектов окружающей среды. Определены интервалы pH оптимальной сорбции, pH 50%-ной сорбции (pH_{50}), а также число вытесненных протонов.

Так, при сорбции висмута полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензолом степень извлечения (α) зависит от pH среды следующим образом



pH оптимальной сорбции 2,5-6,5, pH_{50} – 1,37, при сорбции вытесняется один протон. По методике расчёта pH_{max} [1] найдено pH максимальной сорбции 4,15. Для расчётов константы гидролиза висмута взяты $pK_{Г1} = 1,56$; $pK_{Г2} = 2,00$; $pK_{Г3} = 2,49$ [2]. $pK_{ион}$ реагента = 8,89.

Литература:

1. Аникин В.Ю. Взаимосвязь pH_{50} и pH_{max} комплексообразования металлов с полимерными хелатообразующими сорбентами// Перспективные методы исследования физико-химических свойств веществ (Межвузовский сборник научных трудов) Курск, 2001, с.48-52
2. Антонович В.П., Невская Е.М., Шелихина Е.И., Назаренко В.А. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза мономерных ионов висмута// Журн. неорг. хим. -1975. -20, №11. -С.2968-2973.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА СЕТЧАТОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Е.Е. Чернова, Е.А. Куташова, Е.Б. Чернов, Ю.А. Карбаинов

*Томский политехнический университет,
634034, Томск, пр. Ленина, 30. E-mail:cee@tomsk.net*

Предложено использовать уравнение Дубинина – Астахова для описания адсорбции молекул воды на сетчатом электроде из поликристаллической платины в растворах серной кислоты, которые в дальнейшем используются для целей пробоподготовки.

Если принять, что процесс выделения кислорода на платине в области потенциалов от 1.2 В до 2.2 В определяется разложением адсорбированных молекул воды, то критерием оценки адсорбции на аноде может служить зависимость $\frac{i}{2F} = f(C_{H_2O})$, где C_{H_2O} - активность молекул воды в растворе H_2SO_4 . Экспериментально эта зависимость была получена на сетчатом аноде из поликристаллической платины при потенциале 1.8 В. Эта зависимость имеет сложный характер, поэтому для ее описания использовали метод математического моделирования. Было показано, что изотермы адсорбции Ленгмюра, Темкина, Фрумкина, Кисарова, БЭТ не описывают полученную кривую. Однако эта зависимость хорошо описывается уравнением Дубинина-Астахова, состоящим из двух слагаемых, одно из которых описывает электростатическое взаимодействие молекул воды с поверхностью сетчатого анода из поликристаллической платины, а другое – дисперсионное:

$$a = a_{01} \exp\left[-(A/E_d)^l\right] + a_{02} \exp\left[-(A/E_e)^m\right]$$

Для определения параметров l , m , E , a_0 выбран метод безусловной оптимизации Розенброка.

Полученное уравнение имеет вид:

$$a = 1.43 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left[-\left(\frac{A}{82}\right)^{0.45}\right] + 4.84 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left[-\left(\frac{A}{6738}\right)^{3.56}\right]$$

Согласно данной модели, межмолекулярное взаимодействие молекул воды с адсорбатом в макропорах составляет 75 %, а электростатическое взаимодействие в микропорах – 25 %. Величина характеристической энергии (E) позволяет определить размер пор.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Е.Е. Чернова, Е.А. Куташова, Ю.А. Карбаинов, Е.Б. Чернов

*Томский политехнический университет,
634034, Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: cee@tomsk.net*

Предложено использовать электрохимический метод для определения состава гидратов в растворе серной кислоты.

Электрохимическое выделение кислорода на платиновом аноде происходит при потенциале анода $\varphi \leq 2.2$ В. Электролиз растворов серной кислоты проводили в двухкамерном электролизере с платиновым анодом и графитовым катодом при постоянном анодном потенциале до установления постоянного значения тока. Мипластовые кислотостойкие мембраны устанавливали между камерами и на катоде.

Было показано, что зависимость плотности тока от концентрации молекул воды в области потенциалов от 1.6 В до 2.2 В описывается уравнением Дубинина-Астахова. В области меньших потенциалов $1.23 \text{ В} \leq \varphi \leq 1.6 \text{ В}$ эта зависимость не подчиняется этому уравнению и носит ступенчатый характер, и увеличение концентрации молекул воды приводит к увеличению плотности тока. График зависимости имеет несколько плат при разных концентрациях молекул воды в растворе серной кислоты. Плато в области малых концентраций молекул воды соответствует составу $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, следующее плато – составу $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, плато при больших концентрациях молекул воды – составу $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Затем происходит резкое увеличение плотности тока в области концентраций серной кислоты, где состав гидратов определить невозможно (гидраты с 30 – 150 молекулами воды).

Полученный график зависимости плотности тока от концентрации молекул воды в растворах серной кислоты хорошо согласуется с данными диаграммы плавкости системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и диаграммы состав-свойство для растворов серной кислоты.

Квантово-химические расчеты (ab initio) молекул ди-, тетра- и гексагидратов серной кислоты показали, что с увеличением концентрации молекул воды происходит удлинение водородных связей между молекулами H_2SO_4 и H_2O , а длина водородной связи между молекулами воды уменьшается. Это приводит к образованию менее устойчивых гидратных комплексов. Чем более устойчив комплекс, тем «предельный ток» при данном потенциале будет меньше.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Т.Д. Чурилов, Г.В. Новикова, Н.Н. Головнев, М.В. Сергеева, Ю.Г. Ковалев*

*Красноярский государственный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: chem_inorganic@lan.krasu.ru*

**Институт химии и химической технологии СО РАН,
660049, Красноярск, К. Маркса, 42*

Синтез комплексных соединений металлов с полезными свойствами является одним из перспективных и активно развивающихся направлений современной неорганической и бионеорганической химии. Особое значение имеет получение новых соединений металлов с биолигандами, такими как лекарственные препараты, аминокислоты и т.д.

Нами синтезировано и идентифицировано методами РФА, элементного и функционального анализа 9 новых комплексных соединений металлов с ципрофлоксацином, L- и DL- цистеином, L- и DL- метионином, ЭДТА.

Выбранные для исследования лиганды относятся к группе биологически активных веществ. Ципрофлоксацин (4-оксо-7-(1-пиперазинил)-6-фтор-1-циклопропил-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновая кислота), $C_{17}H_{18}FN_3O_3$, является одним из лекарственных средств группы фторхинолонов, а L-изомеры α -аминокислот цистеина и метионина имеют большое медико-биологическое значение для живого организма.

Нами выявлены характерные осложнения, возникающие при получении и идентификации комплексных соединений металлов с рассматриваемыми лигандами. Так, при получении комплексов металлов с ципрофлоксацином, часто одновременно выделяются несколько фаз с одинаковым мольным соотношением металл:лиганд, но разным содержанием кристаллизационной воды, а при хранении препаратов на воздухе могут происходить полиморфные превращения. Показано, что в этом случае оказывается продуктивным комбинированное использование данных ионометрического, спектрофотометрического и рентгенофазового методов анализа.

Синтез и идентификация соединений металлов с серосодержащими аминокислотами, например, метионином и цистеином, осложняется их неустойчивостью в твердом состоянии и особенно в растворах. Образующиеся в результате соответствующих превращений продукты также могут входить в состав комплексных соединений, причем иногда с использованием данных элементного анализа это невозможно установить. Например, две координированные молекулы цистеина практически нельзя отличить от одной молекулы цистина. В этом случае, безусловно, полезно совместно использовать методы функционального анализа и РФА.

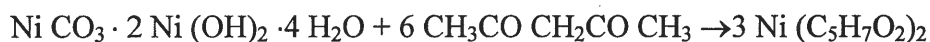
ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ

Л.Н. Шабанова, Т.Б. Срывцева, Г.И. Акулова

ООО «Химполитех», 630060, Новосибирск, Зеленая Горка, 1, e-mail: cpt@irs.ru

В производстве катализаторов используется органическая соль – ацетилацетонат никеля (далее продукт) марки «чистый для анализа», или «чистый».

Продукт получают при взаимодействии ацетилацетона с никелем (II) углекислым основным водным по реакции



В технологии использования к продукту предъявляются жесткие требования по содержанию основных компонентов и примесей: недопустимо присутствие сульфатов более 0,01 % масс., хлоридов – более 0,005 % масс. Кроме того, недопустимо присутствие неорганических солей никеля.

В продуктах содержание никеля должно быть близко к стехиометрическому – 22,86 % масс. Влажность продукта также является критичной для использования его в производстве. Таким образом, для обеспечения требуемого качества продукта необходимо контролировать в нем содержания никеля, сульфатов, хлоридов, определять растворимость продукта в толуоле и его влажность.

В связи с такими жесткими требованиями, методики анализа продукта должны быть высокоточными и удобными для использования в производственных условиях.

В результате проведенных исследований с привлечением современных инструментальных и классических химических методов нами установлено, что последние вполне обеспечивают требования производства и более доступны для использования. Они были усовершенствованы и детализированы.

Определение метрологических характеристик используемых методов анализа и процедур опробования проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и МИ 2336-2002.

Установлено, что погрешности процедуры опробования в 2 – 3 раза превышают погрешности методов анализа, поэтому при получении и трактовке результатов анализа необходимо определять общие погрешности и с их учетом декларировать качество продукта.

АНАЛИЗ СПЛАВА Pd-Ag-Cu ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

С.В. Шумар, Б.М. Марьянов, В.В. Смирнова, А.Г. Зарубин

Томский государственный университет,

634050, Томск, просп. Ленина, 36. E-mail: analytica@xf.tsu.ru

Предложена методика анализа основного состава сплава Pd-Ag-Cu марки 2.119.175 дифференцированным потенциометрическим титрованием его компонентов раствором диэтилдитиокарбамината натрия с использованием индикаторного стеклоуглеродного электрода и компьютерной обработкой кривых титрования по способу фрагментарной линейаризации [1,2].

Для анализа сплава Pd-Ag-Cu марки 2.119.175 навеску пробы растворяли в крепкой HNO_3 . При титровании в аммиачно-тарtratной среде (pH 8-9) на кривых титрования хорошо выражены два скачка потенциала, отвечающие последовательному осаждению Ag(I) и Cu(II). Палладий (II), связанный аммиаком в прочный комплекс, диэтилдитиокарбаминатом не осаждается и его содержание определяют по разности. При массовом соотношении компонентов в сплаве Pd:Ag:Cu = 2:5:3 величина s_T составляет 0,05 и 0,03 для Ag и Cu соответственно.

При титровании в слабокислой тарtratной среде (pH 4-5) регистрируются три скачка потенциала, отвечающие последовательному осаждению Pd(II), Ag(I) и Cu(II). Однако скачок потенциала для Pd(II) слабо выражен, а результаты определения Cu оказываются заниженными.

Оценены воспроизводимость результатов анализа и границы определяемых содержаний Ag(I) и Cu(II) при обработке кривых титрования индивидуальных растворов. В концентрационном диапазоне Ag(I) от $4 \cdot 10^{-3}$ М до $2 \cdot 10^{-4}$ М величина s_T колеблется от 0,003 до 0,02. В диапазоне концентраций Cu(II) $2,6 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-6}$ М она изменяется в пределах от 0,005 до 0,02.

Литература

1. Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 4. С. 342-347.
2. Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. // Там же. № 11. С. 1126-1132.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.В. Юминов, В.Г. Березюк, Ю.Н. Макурин, А.И. Матерн

*Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ),
620002, Екатеринбург, Мира 19, К-3. E-mail: decan@htf.ustu.ru*

При анализе природных и сточных вод на содержание микроэлементов последние предварительно концентрируют и разделяют, используя чаще всего сорбционные методы, в которых широко применяются ионообменные и комплексообразующие сорбенты. Поэтому, поиск эффективных и экономически выгодных сорбентов для аналитических целей является актуальной проблемой.

Клиноптилолит – одна из разновидностей цеолитов, высокоэффективных природных сорбентов по эффективности сорбции близких к ионообменным смолам. В настоящее время стоимость природных цеолитов в сотни раз ниже стоимости синтетических сорбентов. Нами изучена сорбция растворимых соединений меди (II), железа (III), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) на клиноптилолите из растворов с переменным значением pH. В водных растворах солей перечисленных металлов свободных ионов нет, все они находятся в гидратированных формах общего состава:



При повышении значения pH идет вытеснение молекул воды из координационной сферы металла с последующим замещением их на гидроксогруппы.

Для разработки оптимальных условий сорбции необходимо исследовать данный процесс для каждого металла в зависимости от pH контактирующего раствора, поскольку значение данной величины определяет распределение ионов металлов по различным растворимым формам, обладающим различными сорбционными характеристиками. Проведенные нами исследования показали, что выше указанные металлы эффективно сорбируются как поверхностью клиноптилолита, так и его внутренними порами и капиллярами в определенных интервалах значений pH. Из этого следует, что регулируя значения pH можно регулировать сорбционные характеристики растворимых форм металлов, т.е. добиваться селективности сорбции перечисленных металлов на клиноптилолите.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВАНАДИЯ С
2,3,4-ТРИОКСИФЕНИЛ-АЗО-5'-СУЛФОНАФТОЛИНОМ (R)
В ПРИСУТСТВИИ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА**

Р.А. Алиева, Г.Г. Аббасзаде, Ф.М. Чырагов

*Бакинский государственный университет, химический факультет,
370148, Баку, ул. З. Халилова, д. 23, e-mail: gulcin@mail.ru*

Одним из способов повышения чувствительности и избирательности реакции, используемых в аналитической химии, является применение разнолигандных комплексов. Поэтому, нами изучено комплексообразование ванадия (V) с 2,3,4-триоксифенил-азо-5'-сульфонафтолином (R) в присутствии диантипирилметана (ДАМ).

Установлено, что ванадий (V) с R образует окрашенное соединение при pH = 5, $\lambda_{\max} = 437$ нм. При введении диантипирилметана наблюдается ботохромный сдвиг в спектрах поглощения ($\lambda_{\max} = 438$) и оптимальное pH образования сдвигается в кислую среду pH = 3. Установлено, что для полного связывания ионов ванадия (V) в разнолигандные комплексы необходимо $2 \cdot 10^{-4}$ мол/л раствора R, $4 \cdot 10^{-4}$ мол/л ДАМ. Соотношение реагирующих компонентов в комплексе установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия V:R:Фен = 1:1:1. Молярный коэффициент поглощения комплекса вычислен из кривых насыщения $\epsilon = 20000$. Спектрофотометрическим методом определена константа устойчивости комплекса ($\lg K_1 = 6,15 \pm 0,26$) и кондуктометрическим методом изучена электропроводность комплекса (при pH 3, $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Оптическая плотность комплекса не изменяются более суток и при нагревании до 70 °С. Построен градуировочный график в оптимальных условиях для фотометрического определения ванадия (V). Подчиняемость закону Бера наблюдается при концентрации ванадия от 0,24 мкг/мл до 2,44 мкг/мл. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Высокая избирательность позволила определить концентрацию ванадия в указанных объектах непосредственно в аликвоте после растворения образцов. Установлено, что содержание ванадия (V) составляет в почве 0,0112%, $S_r = 0,012$; а в горной породе 0,0125%, $S_r = 0,023$.

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ 3-[2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИСУЛЬФОФЕНИЛАЗО] ПЕНТАДИОН-2,4-N,O СОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Р.А. Алиева, С.Р. Гаджиева, Ф.М. Чырагов, К.Т. Махмудов

*Бакинский государственный университет, химический факультет,
370148, Баку, ул. З. Халилова, д. 23, e-mail: gulcin@mail.ru*

В последнее время смешанолигандные комплексы нашли широкое применение в аналитической практике. Образование смешанолигандных комплексов, как правило, обеспечивает значительное повышение избирательности и чувствительности реакции. Установлено, что для изучения равновесий при образовании смешанолигандного комплекса необходимо учитывать не только взаимодействие иона металла с лигандами, но и межлигандное. Опыт показывает, что при pH 3 3-[2-гидрокси-3,5-дисульфо-фенилазо] пентадион-2,4 (R) образует с ионами меди(II) окрашенное соединение, пригодное для фотометрического определения меди. Поэтому при pH 3 исследовано лиганд-лигандное взаимодействие. При pH 3 были сняты спектры поглощения R+2,4-динитрофенилгидразин (R₁), R+2-амино-4-нитро-6-сульфоуксусная кислота фенол (R₂), R+3-нитроанилин-4-сульфоуксусная кислота (R₃), R+4-нитроанилин (R₄), R+5-нитро-2-аминофенол (R₅). Максимум поглощения для них наблюдается при 387, 365, 376, 383, 393 и 381 нм, соответственно. Исследование спектров поглощения реагента и их смеси показало, что образование межмолекулярной связи в системе R-R_X сопровождается гипсохромным и bathохромным эффектами. Это связано со следующими предположениями:

- 1) Электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными функциональными группами боковых цепей лигандов (ионных связей между $-\text{SO}_3^-$ (R) и H_3N^+ (R_X)).
- 2) Влиянии функциональных групп одно из ароматических ядер выполняет роль акцептора электронов, а другое – донора и при этом образуется π-комплекс.
- 3) Ковалентные связи $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{N}}-$, образуемые между группами $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{O}}$ (R) и $\text{H}_2\text{N}-$ (R_X).
- 4) Образование межмолекулярной водородной связи ($-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{O}}\cdots\text{H}-\overset{|}{\text{N}}\text{H}-$, $-\overset{|}{\text{N}}=\overset{|}{\text{N}}\cdots\text{H}-\overset{|}{\text{O}}-$) H-связи является характерное изменение электронного строения лигандов при взаимодействии и т.д.

Спектрофотометрическим методом определена константа устойчивости π-комплексов (лиганд-лигандного ассоциатов) при R:R_X=1:1, R+R₁ lgK₁ = 5,34 ± 0,15; R+R₂ lgK₁ = 5,17 ± 0,07; R+R₃ lgK₁ = 4,78 ± 0,07; R+R₄ lgK₁ = 4,68 ± 0,13; R+R₅ lgK₁ = 4,61 ± 0,23 (доверительный интервал для n=4, P=0,95).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА ИЗ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ФОСФОРНОГО ШЛАМА

А.Б. Баяшов, К.С. Ибишев*, А.С. Тукибаева, А.К. Баяшова

*Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави,
Кентауский институт, Кентау, ул. Момышулы, 65. E-mail: akkonur@mail.ru*

** Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда*

Технологический регламент производства элементарного фосфора требует постоянного аналитического контроля шлама, в частности, определения в нем содержания элементарного фосфора.

На всех фосфорных заводах анализ шлама на элементарный фосфор проводят путем предварительной экстракции его из водного слоя органическими растворителями, чаще всего сероуглеродом или бензолом. Затем фосфор в водно-органической среде окисляют иодом и избыток последнего оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Этот метод имеет ряд недостатков. Основными из них являются: трудоемкость, длительность анализа и пожароопасность.

Нами показано, что элементарный фосфор взаимодействует с купроионами строго по реакции, по которой 50% исходного количества фосфора связывается в фосфид, а оставшиеся 50% переходят в раствор в виде фосфат-иона. В этой связи сущность анализа заключается в следующем. Небольшое количество суспензии фосфорного шлама переносят в стакан, приливают избыток стандартного раствора медного купороса и перемешивают при 50-60 °С в течении 20 минут. Если раствор обесцветится, добавляют дополнительное количество медного купороса и продолжают перемешивание 10-15 минут. Полученный осадок отфильтровывают на предварительно взвешенном фильтре. Фильтрат доводят до определенного объема и иодометрически определяют остаточную медь (II). Затем вычисляют количество меди (II), связанной в фосфид меди. Далее, по стехиометрии реакции рассчитывают количество фосфора в пробе шлама.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что разработанный метод вполне приемлем для определения фосфора в бедных и богатых фосфорных шламах. Метод исключает использование в анализе токсичных органических растворителей, сокращает продолжительность анализа примерно в 2 раза, а также предотвращает самовозгорание элементарного фосфора.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ХЛОРА В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Т.Г. Биктимирова, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев

ГУП «Институт нефтехимпереработки»,

450065, Уфа, ул. Инициативная, 12. E-mail: telyasev@anrb.ru, inhp@anrb.ru

Коррозия оборудования при добыче, транспортировке и переработке нефти связана, в основном, с наличием хлористого водорода. Установлено, что основным источником его является органически связанный хлор. Даже при глубоком обессоливании содержание органического хлора на 1,5-2 порядка выше, чем неорганического.

По литературным данным индивидуальных хлорорганических соединений во фракциях нефти не обнаружено, предполагается, что органический хлор входит в фрагменты ароматических и гетероатомных соединений.

Нами предлагается аттестованная методика определения микроколичеств хлора на оборудовании, имеющемся в любой лаборатории, занимающейся анализом нефтей и нефтепродуктов. Содержание хлора в светлых нефтепродуктах определяется на установке, которая используется для определения серы по ГОСТ 19121, а в темных продуктах – на аппарате типа ПОСТ. Методика предназначена для определения микроколичеств хлора (на уровне нескольких ppm) в нефтях и нефтепродуктах, включая бензины, дизельные топлива, остаточные нефтепродукты, битумы.

Методика заключается в сжигании нефтепродукта в струе очищенного воздуха с улавливанием продуктов сгорания в поглотителе и дальнейшем фотоколориметрическом определении хлора, основанном на образовании устойчивого окрашенного комплекса роданида железа. Подобраны условия сжигания пробы, улавливания продуктов сгорания и фотометрирования.

Методика аттестована УНИИМ и имеет следующие метрологические характеристики:

Диапазон определяемых значений результатов, %	Показатель повторяемости, σ_r , %	Показатель воспроизводимости, σ_R , %	Показатель точности $\pm \sigma$, %
От 0,0005 до 0,005	8	10	20
Свыше 0,005 до 0,05	6	7,5	15
Свыше 0,05 до 0,10	4	5	10

По предлагаемой методике определялось содержание хлора во фракциях различных нефтей. Данные анализа подтвердили имеющиеся литературные сведения о накоплении основного количества хлора в остаточных фракциях и увеличении содержания хлора с утяжелением фракции.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АМБЕРЛИТА ХЕЛАТНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ С ЦЕЛЬЮ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТРОРАХ

У.Г. Гамзаева, С.А. Ахмедов, С.Д. Татаева

Дагестанский государственный университет,

Дагестан, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43^а, e-mail: ulzana_g@mail.ru

Для снижения предела обнаружения микроколичеств тяжелых токсичных металлов при больших концентрациях матричных элементов перспективны сорбционные методы концентрирования с применением сорбентов, которые содержат функционально-аналитические группы и обладают хелатообразующими свойствами. Закрепление на поверхности известных сорбентов хелатных аналитических реагентов придает им комплексообразующие свойства. На таких сорбентах может быть осуществлено одновременное концентрирование и разделение ионов металлов.

Исследование заключается в модифицировании ионообменной смолы амберлит IRA-400 (Амб) хелатными азотсодержащими органическими реагентами – цинконом (Цн) и арсеназо М (Ар.М), путем нековалентной иммобилизации, с целью концентрирования и определения ионов тяжелых токсичных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}).

Изучены оптимальные условия иммобилизации Цн и Ар.М на поверхности Амб IRA-400. Исследованы условия сорбции ионов меди цинка и свинца из растворов новыми сорбентами Амб-Цн и Амб-Ар.М. в статическом режиме.

Основные сорбционные характеристики исследуемых элементов представлены в таблице:

Элемент	$\text{pH}_{\text{опт}}$	$\text{СЕС}_{\text{Me}^{n+}}$, мг/г	$\tau_{\text{опт}}$, мин
Cu (II)	3-8	31	10
Zn (II)	7-8	4,5	40
Pb (II)	4-9	37,5	5

Установлено, что для количественного элюирования исследуемых металлов можно использовать 1 и 2 М растворы H_2SO_4 и HCl , соответственно.

Полученные сорбенты позволяют сочетать избирательное концентрирование указанных элементов с их последующим определением в концентрате методом твердофазной спектрофотометрии или элюате методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Методика апробирована на стандартных растворах и применена для определения металлов в различных водах ($S_r = 0.01 \div 0.04$).

РАСТВОРИМОСТЬ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Г.В. Герасимова, Т.М. Варламова*, О.А. Патрикеева*, С.П. Муштакова*

*Саратовский военный институт радиационной химической и биологической защиты,
Саратов, e-mail: GerasimovaGV@mail.ru*

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

Иод – один из важнейших компонентов буровых и минеральных вод, сопутствующих нефтяным месторождениям. Поэтому вопрос о чувствительном и экспрессном аналитическом контроле иода в объектах окружающей среды является актуальным и с каждым годом приобретает все более важное значение. Известно, что наиболее простые и чувствительные методы определения иода основаны на измерении собственного светопоглощения водного раствора триодида или раствора иода в органическом растворителе. Вместе с тем систематические исследования выбора оптимального растворителя не проводились. Кроме того, использование смешанных растворителей для этих целей может оказаться более перспективным.

Методом сечений при 25 °С изучена взаимная растворимость компонентов тройных систем иод (иодид калия) – вода – диметилформамид (пропанол-2). Обнаружено, что иод расслаивает бинарные смеси вода–ДМФА и вода–пропанол-2. Определены составы смесей вода – ДМФА (пропанол-2), которые, с одной стороны, подвергаются расслаиванию, с другой – обладают наиболее высокой иодрастворяющей способностью. Для изучения взаимной растворимости компонентов четверных систем иодид калия – иод – вода – ДМФА (пропанол-2) при 25°С использованы смешанные растворители вода – ДМФА (пропанол-2), содержащие соответственно 5 мас.% ДМФА и 15, 25 мас.% спирта. Выбор обусловлен значениями растворимости иода и иодида калия, а также тем, что данные смеси при температуре исследования не подвергаются расслоению.

Для каждой системы определен интервал концентраций иода, в котором выполняется основной закон светопоглощения ($\lambda = 460$ нм). Установлено, что выбранные смешанные растворители обладают лучшей иодрастворяющей способностью, по сравнению с индивидуальными растворителями; чувствительность определения иода в них выше, по сравнению с водой, более чем в 2 раза. Изучено влияние хлорид-, бромид-, гидрокарбонат- и сульфат-ионов на результаты определения иода в выбранных водно-органических смесях. Выбор мешающих компонентов обусловлен их наиболее вероятным присутствием в буровых и минеральных водах. Определение иода возможно на фоне хлорид-, бромид- и сульфат-ионов (фактор селективности для хлоридов – 1400, бромидов – 20, сульфатов – 10); мешает присутствие гидрокарбонат-ионов в соотношении 1:1.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ АСПАРАГИНАТА

И.В. Григорян

*Пятигорская государственная фармацевтическая академия
357532, Пятигорск, пр. Калинина, 11, e-mail: grigira@rambler.ru*

Для изучения состава полученного нами магния аспарагината были подобраны оптимальные условия спектрофотометрического определения аспарагинат-иона на основе реакции кислоты аспарагиновой с нингидрином. Реакция между нингидрином и аминокислотами протекает сложно, окраска раствора во всех случаях отличается по интенсивности. В связи с этим нами было изучено взаимодействие кислоты аспарагиновой с 1% спиртовым раствором нингидрина. Предварительное измерение спектров поглощения показало, что продукт взаимодействия кислоты аспарагиновой с нингидрином имеет характерную полосу поглощения с максимумом при длине волны 570 нм. Установлено, что наиболее интенсивная окраска и наибольшее значение оптической плотности наблюдается при взаимодействии нингидрина с кислотой аспарагиновой без добавления вспомогательных реактивов. Однако при этом значения оптической плотности отличаются нестабильностью. При оптимизации условий с помощью натрия гидрокарбоната окраска исследуемого раствора оказалась менее интенсивна, а значения оптической плотности более стабильны. Методика дает правильные и хорошо воспроизводимые результаты, относительная ошибка определения составляет 4,2%. Подчинение основному закону светопоглощения наблюдается в пределах 0,5-2 мг/мл кислоты аспарагиновой. Минимальное содержание кислоты аспарагиновой, при котором сохраняется характер светопоглощения с максимумом при 570 нм, составляет 0,1 мг/мл.

Разработанная методика спектрофотометрического определения кислоты аспарагиновой позволила определить содержание аниона кислоты аспарагиновой в магния аспарагинате. Нами было установлено, что присутствие ионов магния не влияет на результаты анализа. Содержание аниона кислоты аспарагиновой рассчитывали, используя раствор рабочего стандартного образца кислоты аспарагиновой. В ходе анализа было найдено 76,4% аниона кислоты аспарагиновой. Результаты использованы для установления соотношения ионов магния, анионов кислоты аспарагиновой и молекул воды в полученном магния аспарагинате.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРОБООТБОРА ВОДЫ

Ю.Е. Долгова

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

Аналитическая процедура определения содержаний элементов в водах различного состава включает в себя несколько последовательных стадий: отбор пробы, консервацию и транспортировку, пробоподготовку, инструментальный анализ, обработку и интерпретацию полученных результатов. Отбор пробы воды следует рассматривать как стадию, в значительной степени определяющую правильность последующего анализа. Правильная оценка качества воды в водоеме в большей степени зависит от условий отбора, консервирования и хранения проб.

Для определения растворенных форм металлов, как правило, отбирается не менее 1 литра пробы воды. Отобранные пробы воды необходимо консервировать на месте отбора, а затем в течение короткого промежутка времени (не более 5-7 суток) проводить анализ. Часто бывает, что доставка пробы до стационарной аналитической лаборатории требует довольно большого времени – до нескольких недель. В связи с этим неизбежны потери растворенных форм тяжелых металлов.

Нами предполагается обосновать и разработать методику отбора растворенных форм тяжелых металлов с использованием волокнистых сорбентов. Небольшая навеска сорбента (менее 0,1 г) позволит сконцентрировать на себе растворенные формы металлов из большого объема воды, а затем удерживать их без изменения в течение длительного времени. В настоящее время проводятся опыты с волокнистыми сорбентами марки ПОЛИОРГС (три модификации) на модельных растворах. С этими сорбентами получены первые обнадеживающие результаты, которые требуют дальнейшей проверки. В целом, на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что сорбенты марки ПОЛИОРГС весьма перспективны для концентрирования металлов при пробоотборе.

В дальнейшем нами предполагается изучить и выбрать условия оптимальной групповой сорбции металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni) из природных вод на сорбентах для улучшения качества пробоотбора. Также планируется изучение времени удерживания сорбированных металлов без изменения их качественного и количественного состава.

Настоящая работа актуальна при выяснении новых возможностей для отбора растворенных форм металлов и их надежного хранения до анализа, что представляет интерес для аналитической химии. Практическая значимость предлагаемой темы состоит в том, что использование сорбентов позволит существенно сократить объем отбираемых на анализ проб воды и улучшить пределы обнаружения металлов.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ВОД

С.В. Дрогобужская

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, Апатиты,
ул. Ферсмана, 26а, Академгородок, drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru, тел: (815-55)79-544*

Определение загрязняющих примесей в водах задача весьма важная и все еще актуальная в наши дни. Интенсивное техногенное воздействие требует создания высокочувствительных и, в то же время, простых и точных методик аналитического контроля объектов окружающей среды. В нашем институте в последние годы исследовано более десяти модифицированных полиакрилонитрильных сорбентов. Показано, что они эффективны для извлечения микроэлементов из водных и водно-солевых растворов. Волокнистая полиакрилонитрильная матрица предпочтительна с точки зрения кинетики межфазного обмена и обеспечивает достаточные коэффициенты концентрирования при небольших временных затратах. ПАН-сорбенты предпочтительны также с точки зрения доступности, экспериментальных удобств и не уступают по сорбционной емкости.

Изучены свойства волокон ПАН-ПЭА, ПАНкарб-ПЭА, ТИОПАНов 1-6, ГЛИПАНов 1-3, ПАН-ПЭПА и АКВАПАН с *N*- и *S,N*-содержащими функциональными группами. На основании коэффициентов межфазного распределения и их зависимостей от рН водного раствора выбраны условия селективного и группового извлечения ионов металлов. Сорбция может быть реализована в статическом, динамическом и проточном режимах. Определено влияние матричного состава и органических веществ на сорбцию металлов из реальных объектов и найдены пути устранения их влияния. Наличие обратимой сорбции для большинства ионов металлов позволяет использовать в качестве конечного определения атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный и спектрофотометрический методы.

Все это послужило основой для разработки методик: проточного фотометрического определения бериллия в природных водах; молибдена (VI), вольфрама(VI), ванадия(V), хрома(VI) и мышьяка(V) в морских и сточных водах методами ААС, АЭМС и РФА; меди(II), железа(III), кобальта, никеля, свинца, цинка, марганца(II), кадмия и серебра в природных и сточных водах методом ААС. Достоверность полученных результатов обеспечена применением надежных методик исследования, погрешности которых статистически рассчитаны, а также сопоставлением результатов с данными, полученными независимыми методами анализа. Методики предназначены для экологического мониторинга и контроля за сточными водами предприятий, могут быть использованы как в стационарной лаборатории, так и в полевых условиях.

Методики прошли экспертизу в региональном центре стандартизации, метрологии и сертификации и внедрены на теплоэнергетических и других предприятиях Кольского региона.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТЫХ СОЛЯХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.В. Дрогобужская, О.Л. Власова, В.С. Басков

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, Апатиты,
ул. Ферсмана, 26а, Академгородок, drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru, тел: (815-55)79-544*

В последнее время модифицированные полиакрилонитрильные сорбенты находят все большее применение для концентрирования микропримесей из водных растворов. Работы, проводимые в нашем институте, показали, что они перспективны для извлечения ионов металлов из водно-солевых растворов, что может быть использовано при анализе чистых солей щелочных металлов. Учитывая, что применение дорогостоящих прецизионных методов для контроля примесей в чистых веществах не всегда доступно для предприятий, приходится искать альтернативные пути. Один из них - использование метода ААС ЭТА в сочетании с сорбционным концентрированием, что обеспечивает экспрессное выделение загрязняющих примесей и существенно сокращает время пробоподготовки. Это весьма важно, если учесть все возрастающее с каждым годом число нормируемых примесей в продуктах, используемых в промышленности в качестве исходного сырья при получении продукции для функциональной микроэлектроники.

Работы проводились с аминокарбоксильным волокном АКВАПАН и диэтилдитиокарбаминаматным ТИОПАН-2. В ходе изучения процесса извлечения ряда элементов была показана возможность обратимой количественной сорбции на указанных сорбентах; на основе зависимостей коэффициентов межфазного распределения ионов металлов в системах ПАН-волокно- водный раствор выбраны условия их группового извлечения; показано, что во время сорбции происходит сбрасывание матричных элементов, поэтому при концентрации водно-солевых растворов до 15 г/л существенного снижения степени сорбции микроэлементов не происходит. Это условие выполняется для растворов иодидов натрия и цезия, хлорида и карбоната лития.

Образец		Концентрация ($\cdot 10^6$), %							
		Cu	Fe	Al	Ca	Mg	Pb	Mn	Ni
CsJ*	1	1,5±0,6	5,4±0,5	1,0±0,3	15±3	8,0±0,1	5,4±0,2	<0,08	0,7±0,05
NaJ**	2	14,1±0,3	9,0±0,1	4,2 ±0,2	4,2±0,5	1,9±0,5	11,1±0,9	<0,2	<0,2
Li ₂ CO ₃ *	1	30 ± 3	211 ± 58	-	-	-	2,4 ± 0,7	-	-
Li ₂ CO ₃ *	2	23 ± 5	336 ± 12	-	-	-	1,1 ± 0,7	-	-

Примечание: ** - сорбция на ТИОПАН-6, * - сорбция на АКВАПАН.

Проведенные исследования позволили разработать методику определения Fe, Cu, Pb, Al, Ca, Mg, Mn, Ni в чистых солях CsJ и NaJ и определения Cu, Fe и Pb в Li₂CO₃ и LiCl на уровне 10^{-4} - 10^{-6} % методом ААС ЭТА. Результаты анализа некоторых образцов показаны в таблице.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАСС-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ СОРБЦИОННОГО ТИПА

А.А. Киселев

*Воронежская государственная технологическая академия
394000, Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: anton_kiselev_77@mail.ru*

Одним из способов изучения межмолекулярных взаимодействий фуллерена C₆₀ с парами органических соединений является адсорбционный способ.

Наиболее совершенным инструментом для изучения адсорбции являются масс-чувствительные сенсоры. Благодаря чрезвычайно высокой чувствительности к массе (10^{-11} кг/м²), масс-чувствительные сенсоры позволяют фиксировать осаждение молекул адсорбтива на поверхности сорбента, снимать кинетические характеристики, строить изотермы и по ним проводить необходимые расчеты.

Масс-чувствительные сенсоры представляют собой пьезокварцевый резонатор (ПКР), на электроды которого нанесено изучаемое вещество – фуллерен C₆₀. Действие таких сенсоров основано на зависимости собственной частоты колебаний кварцевой пластины от изменения массы модификатора на ее поверхности. Нами применены стандартные ПКР – кристаллы АТ-среза с Ag-электродами и рабочей частотой 8 – 9 МГц.

Фуллерен C₆₀ растворяли в толуоле, полученный раствор микрошприцем наносили на поверхность электродов кварцевой пластины и помещали в сушильный шкаф до полного удаления растворителя, контроль осуществляли по стабильности частоты ПКР во времени. Модифицированный пьезокварцевый резонатор помещали в герметичную ячейку детектирования, выполненную из нержавеющей стали, и включали в схему электронной цепи. Пробу вводили микрошприцем путем прокалывания силиконовой мембраны. После каждого измерения реакционную емкость регенерировали (пропускали осушенный лабораторный воздух).

В статических условиях изучено взаимодействие паров бензина АИ-95 с фуллереном C₆₀. Изотермы адсорбции описываются уравнением Ленгмюра. Изучена кинетика процессов сорбции – десорбции. Установлено, что адсорбция на фуллерене C₆₀ осуществляется за счет химического взаимодействия в системе сорбат – сорбент.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЩЕЛОЧЕБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

О.В. Рахимова, В.И. Рахимов, Т.А. Цыганова, Т.В. Антропова

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп.2,
e-mail: olga@itcwin.com*

Для оптимизации режимов получения пористых стекол [1] с заданными параметрами необходимо изучение особенностей процесса выщелачивания (кислотной проработки) ликвидированных щелочборосиликатных (ЩБС) стекол с двухкаркасной структурой, обусловленной гелеобразованием вторичного кремнезема.

Нами предлагается кинетический вариант спектрофотометрического определения кремния в виде β -кремнемолибденовой гетерополикислоты. В отличие от классических аналитических методик он дает возможность получить информацию о распределении кремнезема по молекулярным формам, различающимся по степени структурированности.

Для интерпретации полученных экспериментальных данных используется расчетная модель [2], которая позволяет выявить физико-химические особенности взаимодействия ЩБС стекол с кислотными растворами и формирования структуры пор пористых стекол на основании разделения вкладов мономеров, димеров, тримеров, олигомеров и полимеров в общее количество кремнезема [3].

Литература

1. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Л.: Наука, 1991. 276 с.
2. Rakhimova O.V., Syomov M.P. Kinetics of early stages of sol-gel process // XVI Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Moscow. 1998. V.1. P.219-220.
3. Features of leaching of phase separated alkali borosilicate glasses in acid salt solutions / Т.А.Тсыганова, Т.В.Антропова, О.В.Рахимова & І.А.Дроздова // Proc. XIX Int. Congr. Glass, Edinburgh, 1–6 July 2001 Glass Technol., 2002, 43С; 343–6.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ СТРУКТУРИРОВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА

О.В. Рахимова, Г.В. Рахимов, М.П. Сёмов, Н.Н. Химич

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп.2,

e-mail: olga@itcwin.com

Основная задача золь-гель синтеза монолитного кремнегеля методом гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния заключается в оптимизации условий проведения золь-гель процесса. При этом особое значение приобретает изучение кинетики структурирования кремнезема при различных условиях синтеза (температура, природа катализатора и растворителя, условия высушивания). В подобных исследованиях важна точность определения концентрации реагирующих веществ, что достигается применением прецизионных аналитических методик.

На модельных системах нами было изучено влияние трифторуксусной кислоты на кинетику структурирования кремнезема в процессе кислотнокатализируемой гидролитической поликонденсации тетраметоксисилана. Подобный выбор системы был обусловлен тем, что данный реагент является эффективным катализатором золь-гель процесса образования монолитного кремниевого геля.

В качестве метода исследования был использован кинетический вариант спектрофотометрического определения кремния в виде β -кремнемолибденовой гетерополикислоты. Этот метод позволяет исследовать распределение кремнезема по молекулярным формам, различающимся по степени структурированности. Для интерпретации полученных экспериментальных данных применяется расчетная модель [1].

В ходе исследования установлена возможность использования заявленной методики для анализа безводных систем и определены условия ее применения.

Литература

1. Rakhimova O.V., Syomov M.P. Kinetics of early stages of sol-gel process // XVI Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Moscow. 1998. V.1. P.219-220.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕЛЕНА (VI) ДО СЕЛЕНА (IV) РАЗЛИЧНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Т.Б. Рубинская

*Томский государственный педагогический университет,
634041, Томск, пр. Комсомольский, 75, e-mail: tarub@mail2000.ru.*

Необходимость восстановления Se(VI) до Se(IV) обусловлена разными причинами:

1. большинство методов определяют селен только в виде Se(IV),
2. при озолении проб весь селен окисляется до неактивного Se(VI),
3. по разности общего содержания селена и селена (IV) можно косвенно оценить содержание селена (VI).

Для восстановления Se(VI) до Se(IV) необходимы мягкие восстановители. Нами были исследованы следующие восстановители: Cl^- , Br^- , I^- -ионы, Ti^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, солянокислый гидросиламин, мочеви́на и УФ-облучение. В результате получено, что только Cl^- и Br^- -ионы, а также УФ-облучение эффективно восстанавливают Se(VI) до Se(IV) и не мешают регистрации пика Se(IV) в условиях катодной ДИ ВАМ на ртутно-пленочном электроде. Однако, УФ-облучение процесс достаточно длительный, для полного восстановления необходимо не менее 3 часов. А недостатком Cl^- и Br^- -ионов является то, что они мешают определению Se(IV) в условиях катодной ДИ ИВА при $E_3 = +0,4$ В, так как осаждаются на электроде в виде Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 и блокируют его поверхность. Удаление этих ионов возможно с помощью упаривания при $t = 80-100$ °С. Однако, это также длительный процесс в случае с концентрированной или разбавленной 1:1 кислотой. Кроме того, нагревание раствора в присутствии Br^- -ионов приводит к исчезновению пика Se(IV).

Нами предложен альтернативный способ эффективного и быстрого восстановления Se(VI) до Se(IV) относительно небольшим количеством Cl^- -ионов (30 мг или 0,06 мл насыщенного раствора KCl) в среде концентрированной H_2SO_4 . Процесс идет при разогревании растворов в результате реакции выделения газообразного HCl. Для удаления остаточного количества Cl^- -ионов достаточно нагревания раствора при $t = 90-100$ °С в течение 10 минут. С помощью данного способа восстановления проведен анализ питьевой воды методом «введено-найдено» с добавками $2 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л Se(IV) после озоления проб (HNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $t = 500$ °С), S_r составляет 0,036 и 0,027.

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА С
2, 2'- ДИПИРИДИЛОМ И НИТРОБЕНЗОЛАЗОЗАМЕЩЕННЫМИ
2-ОКСИ-3-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Н.Х. Рустамов, С.А. Абдуллаева

Институт химических проблем Национальной Академии Наук Азербайджана

Азербайджанская Республика, 370143, Баку, ул. Г. Джавид-29,

E-mail: asevinj@yahoo.com

Ионы $Ag(I)$, как "мягкие" льюисовые кислоты, образуют прочные хелаты с лигандами, содержащими донорные атомы азота и серы.

Комплексные катионы серебра с гетероциклическими диаминами: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, и др. обладают сильновыраженными гидрофобными свойствами, поэтому их ассоциаты с подходящими партнерами легко экстрагируются.

В присутствии 1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила и других азотсодержащих лигандов $Ag(I)$ легко окисляется в $Ag(II)$ с образованием окрашенного раствора, пригодного для его фотометрического определения. Спектрофотометрическим методом исследованы разнолигандные комплексы (РЛК) серебра (I) с одним из представителей гетероциклических биядерных азотсодержащих лигандов – 2,2'-дипиридилом (Дип) и хромофорными органическими реагентами – нитробензолазопроизводными 2-окси-3-нафтойной кислоты (НБАОНК): п-нитробензолазо-2-окси-3-нафтойной кислотой (пНБАОНК) и 2,4-динитробензолазо-2-окси-3-нафтойной кислотой (дНБАОНК).

Электронные спектры поглощения хлороформных экстрактов комплексов, снятые при рН 9–14, показывают, что серебро с Дип и НБАОНК образует одно соединение. Оптимальное условие образования и экстракции комплекса серебра с Дип и пНБАОНК является рН 11, комплекса с Дип и дНБАОНК – рН 10.

Комплекс серебра с Дип и пНБАОНК в хлороформном экстракте максимально поглощает при 500 нм, а комплекс серебра с Дип и дНБАОНК – при 480 нм. В условиях образования комплексов извлечение реагентов незначительно, наблюдается большой гиперхромный сдвиг.

Спектрофотометрическими методами установлены физико-химические свойства комплексов. Определены истинные значения молярных коэффициентов поглощения, двухфазные константы устойчивости, константа экстракции комплексов.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) С п-НИТРОБЕНЗОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙБРОМИДОМ

Н.Х. Рустамов, А.А. Алыева, М.М. Агамалиева

*Институт химических проблем НАН Азербайджана
Азербайджанская Республика, 370143, Баку, ул. Г. Джавид-29,
e-mail: akeremi@yandex.ru*

Салициловая кислота – давно и широко известный реагент для фотометрического определения металлов. Фотометрические характеристики соответствующих реакций значительно улучшаются при переходе к азозамещенным салициловой кислоты и в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В данной работе приведены результаты исследования разнолигандного комплекса железа (III) с хромофорным органическим реагентом – п-нитробензолазосалициловой кислотой (пНБАСК) и катионного ПАВ – цетилтриметиламмонийбромидом (ЦТАБ).

Светопоглощение комплексов, образующихся при pH – 2,5-10 показало, что Fe (III) с пНБАСК и ЦТАБ в зависимости от условий образует два соединения. Одно из соединений образуется в интервале pH 2,5-5,8 и максимально поглощает при 400, второе – в интервале pH 5,8-10 и максимально поглощает при 510-520 нм (максимум поглощения реагента 390 нм). Батохромный сдвиг при комплексообразовании составляет соответственно 10 и 130 нм.

Молярное соотношение компонентов в составе комплекса, образованного при pH 7,3, определено методами сдвига равновесия и ограничено-логарифмическим. Установлено, что в комплексе Fe (III) соотношение Fe (III) : пНБАСК : ЦТАБ=1:2:2.

Были проведены ИК-спектроскопическое, термогравиметрическое и рентгенографическое исследования пНБАСК, ЦТАБ и комплекса. ИК-спектроскопические исследования показывают, что Fe(III) вытесняет водород из карбоксильной группы и координируется фенольным кислородом. ПАВ входит в состав комплекса. Термогравиметрический анализ показывает, что комплекс при 370-580 °С разлагается. Рентгенограммы показывают, что комплекс индивидуальное, кристаллическое и не изоструктурное вещество.

Установлены физико-химические и спектрофотометрические характеристики комплекса (молярный коэффициент поглощения, константа устойчивости и др.). На основании проведённых исследований разработан фотометрический метод определения железа.

РАЗРАБОТКА И МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ В НЕПРЕРЫВНОМ ПОТОКЕ

Е.Г. Хомутова, Л.И. Федорина, А.П. Рысев

Московская государственная академия тонкой химической

технологии им. М.В. Ломоносова,

117571, Москва, пр-т Вернадского, 86, МИТХТ. E-mail: Khomutova@mail.ru

Разработан автоматизированный метод определения иридия на основе каталитической реакции в системе непрерывного проточного анализа с воздушной сегментацией.

Использовали каталитическую реакцию окисления сульфарсазена периодатом калия. Реакцию катализируют комплексные хлориды иридия, что позволяет определять иридий непосредственно в хлоридных растворах после вскрытия проб, минуя стадию сульфатизации. Исследования проводили в автоматической системе «CONTIFLO» с фотометрическим датчиком при $\lambda = 430$ нм. Производительность составляла 30 проб/час. Оптимальные условия выбирали по концентрациям растворов реагентов, порядку их смешения и скорости потоков реагентов. Диапазон определяемых концентраций составил $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл; или 0.05 – 25 % масс иридия в пробе.

Разработана методика подготовки проб к определению иридия, которая позволяет получить иридий в каталитически активной форме непосредственно в процессе вскрытия технологических проб, без дополнительных операций. Процедура включает обжиг, сплавление с пероксидом натрия, обработку плава соляной кислотой. Полученный раствор после разбавления помещали в пробоотборник и проводили измерения.

Правильность результатов подтверждена результатами анализа ГСО.

Проведено метрологическое исследование методики для ее аттестации по рекомендациям МИ 2336-95 «Государственная система обеспечения единства измерений. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания» с применением ГСО с использованием внутрилабораторного плана эксперимента. Рассчитаны: показатель сходимости, характеристики систематической и случайной составляющей погрешности, и кроме того, показатели повторяемости и прецизионности для проведения оперативного контроля правильности результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ДИИОДБРОМИДОВ ФОСФОНИЕВЫХ КАТИОНОВ

М.С. Черновьянц, Е.О. Лыкова, С.С. Симонян

Ростовский государственный университет,

344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7. E-mail: chernov@chimfak.rsu.ru

Синтезированы и исследованы биологически активные дииодбромиды катионов 3-карбокситрипропилтрифенилфосфония (I) и тетрафенилфосфония (II). Кристаллические структуры неизвестных ранее дииодбромидов (I, II) исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Проведены сравнительные неэмпирические квантово-химические расчеты возможных конформаций молекул дииодгалогенидов 3-карбокситрипропилтрифенилфосфония и тетрафенилфосфония. Согласно квантово – химическим расчетам координация катионом более электроотрицательного атома в анионе осуществляется посредством трех (в случае 3-карбокситрипропилтрифенилфосфония) или двух (в случае тетрафенилфосфония) водородных C–H···X– (X = Br, I) связей, а димеризация структуры (I) дополнительно стабилизирована за счет анионных составляющих. Симметричность структуры катиона тетрафенилфосфония и малый энергетический барьер вращения дииодбромид – аниона могут служить объяснением равновероятной координации аниона катионом по терминальным атомам галогенов. Квантово-химические расчеты коррелируют с результатами рентгеноструктурного исследования соединений в твердой фазе.

Предложен спектрофотометрический метод установления подлинности дииодбромидов тетрафенилфосфония и 3-карбокситрипропилтрифенилфосфония по катионной составляющей в виде ионного ассоциата с красителем оксиксантенового ряда – эозином ($\epsilon_{570}=4.6 \cdot 10^4$) и по анионной составляющей, основанный на собственном поглощении триодид-ионов, после количественного перевода (I, II) в триодида ($\epsilon_{367}=2.5 \cdot 10^4$).

Разработан электрофоретический метод установления подлинности и количественного определения дииодбромидов фосфониевых катионов. Определение проводилось на приборе «Капель 103-Р» в системе капиллярного электрофореза на фоне бензимидазольного буферного раствора (рН=5.25). Время выхода (I) – 17.24 мин., (II) – 6.97 мин. Количественное определение дииодбромидов проводили с использованием линейной зависимости между количеством определяемого вещества и площадью хроматографического пика. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$ (sr=0.010-0.040).

ИЗУЧЕНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.С. Шудриков

*Центр новых технологий глубокой переработки углей и сертификации,
ОАО «Уголь-С», 650044, Кемерово, а/я 2309, e-mail: evgeniy@coal-c.ru*

Исследование взаимодействия кристаллов NaCl и KCl с ионизированными компонентами воздуха играет важную роль в химии атмосферы и, особенно, в изучении вопроса о разрушении озонового слоя.

Целью данной работы являлось изучение протекания химических реакций на поверхности кристаллов хлорида калия в холодной плазме газов, входящих в состав атмосферы земли.

Обработку кристаллов холодной плазмой проводили в установке «ГНОМИК» с поддержанием плазмы в трубке реактора методом емкостного безэлектродного ВЧ разряда. В качестве плазмообразующего газа использовались: воздух, чистый кислород, азот (коммерческой чистоты) и углекислый газ. Химический состав продуктов реакции после обработки кристаллов хлорида калия в холодной плазме изучался методами ИК-спектроскопии на Фурье спектрометре System 2000 фирмы Perkin-Elmer.

Установлено, что взаимодействие холодной плазмы с кристаллами хлорида калия приводит к образованию на поверхности кристаллов новых соединений. Состав продуктов реакций и кинетика реакций в значительной степени определяются составом плазмообразующего газа.

Согласно результатам ИК-спектроскопического анализа, взаимодействие кристаллов KCl с кислородной плазмой идет через синтез на поверхности кристаллов пленки перхлоратов калия и хлоратов калия. Плазмохимические процессы на поверхности кристаллов KCl в воздушной плазме идут через образование хлоратов, перхлоратов и нитратов калия.

В холодной плазме двуокиси углерода на поверхности кристаллов хлорида калия образуются хлораты и перхлораты калия. Их концентрация на порядок меньше чем в кислородной и воздушной плазме.

Обработка KCl плазмой азота коммерческой чистоты сопровождается образованием нестабильных центров окраски (F – центров) в кристаллах. Также образуются небольшие количества нитратов и перхлоратов калия со следами хлоратов калия.

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ

О.Г. Юшкова, В.М. Островская*, И.Н. Липунов

*Уральский государственный лесотехнический университет,
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37. E-mail: biosphera@usfea.ru*

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: ostr@igic.ras.ru*

Ряд известных методов определения палладия требует отделения экстракцией, осаждением или маскирования золота, платины, родия, железа, меди.

Тест-средства для определения палладия были сделаны в виде полос из реакгентной индикаторной бумаги (РИБ) на основе целлюлозы, содержащей 1-фенил-5-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)формазанилгруппировки, различных форм (даны удельная поверхность и размеры): 80 г/м², полосы 10±0.5 мм × 50 мм (РИБ-Палладий-Тест I); 160 г/м², полосы 10±0.5 мм × 50 мм (РИБ-Палладий-Тест II); полимерные полосы с закрепленным на конце квадратом РИБ 160 г/м² и 6×6 мм (РИБ-Палладий-Тест III); 80 г/м², квадрат 6×6 мм, прикрепленный к концу полосы бумаги размером 6×100 мм, и заклеенный в полимерную ленту (РИБ-Палладий-Тест IV). Полосы I-III опускали в раствор на 3 с. Полосы IV погружали концом в пробу на несколько минут, в течение которых фронт раствора поднимался до другого конца полосы. В диапазоне концентраций 0.01–0.09 г·л⁻¹ происходит смена окраски с переходом от темно-желтого до зеленого на РИБ-Палладий-Тест IV. При увеличении содержания ионов палладия (II) контрастный переход отмечался на РИБ-Палладий-Тест I-III при концентрации 0.1–1 г·л⁻¹, причем наименьшая погрешность, определенная статистически с минирефлектометром (на котором были измерены коэффициенты диффузного отражения полосок в зависимости от концентрации палладия в растворе), наблюдалась для РИБ-Палладий-Тест II. Определение палладия проводили по цветовому компаратору или по градуировочному графику. Определению при рН 1-2 не мешают до 1 г·л⁻¹ железа (II, III), кадмия (II), никеля (II), свинца (II) и цинка (II), до 200 мг·л⁻¹ меди(II), родия (III) и ртути (II).

Тесты апробированы в лаборатории завода «Редмет» (г. Новосибирск) и ОАО «Екатеринбургский завод ОЦМ». С помощью индикаторной полосы РИБ-Палладий Тест II найдено в растворе после осаждения основного количества металлов 0.2 г·л⁻¹ палладия. Атомно-абсорбционным методом найдено там же 2,0 г·л⁻¹ железа; 0,026 мг·л⁻¹ кремния; 2,7 г·л⁻¹ алюминия; 0.17 мг·л⁻¹ палладия. Погрешность определения 25-30 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 03-03-32044а.

ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЙ ДОКЛАД

БАЗЫ ДАННЫХ STN INTERNATIONAL ДЛЯ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ

И.В. Зибарева, В.П. Фадеева, Э.А. Захарова*

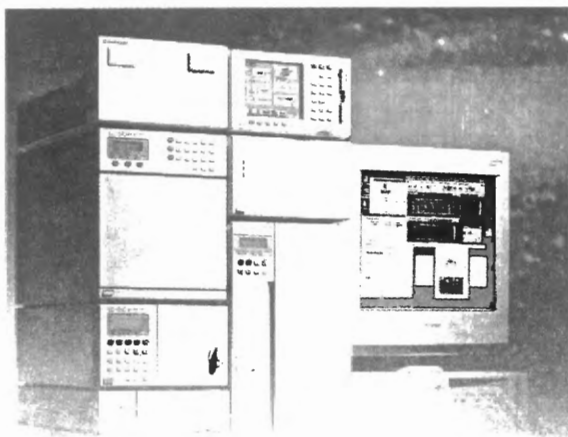
Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Новосибирск

**Химико-технологический факультет Томского политехнического университета,
634034, Томск. E-mail: zib@nioch.nsc.ru*

Глобальная сеть STN International, включающая ~ 200 баз данных (БД), предоставляет уникальные возможности поиска и анализа научно-технической информации в режиме online по всем разделам аналитической химии. Наиболее полезными в этом контексте являются тандем БД Registry/Chemical Abstracts и БД Analytical Abstracts. Тщательно отобранная информация, предметная контролируемая терминология, индексирование веществ с использованием регистрационных номеров CAS и контролируемых терминов для классов соединений, их «ролей» в публикациях (аналит, аналитическая матрица, аналитический реагент, т.д.) обеспечивают полноту и точность поиска интересующих сведений. Возможности БД STN продемонстрированы на конкретных примерах, относящихся к поиску информации по различным разделам аналитической химии (например, элементный анализ органических соединений; вольтамперометрия как метод анализа следов элементов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, органическом и минеральном сырье; т.д.). Командный язык STN Messenger позволяет эффективно обрабатывать большие объемы найденных данных, в частности, в целях улучшения поисковых стратегий, идентификации и анализа тенденций и динамики развития исследований в интересующих областях, и т.д. Рассмотренные примеры иллюстрируют новый аспект функционального развития БД STN – превращение из хранилищ фактов (документов) в мощные поисково-аналитические инструменты.

Работа выполнена при частичной поддержке РФНФ (проект № 04-03-00547а).

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 2002 году один из сотрудников фирмы Shimadzu г-н К.Танака стал Лауреатом Нобелевской премии в области химии.

В настоящее время Shimadzu является мировой корпорацией, в которой работают около 7500 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), представительства в Москве, С.-Петербурге, Нижнем Новгороде, Екатеринбурге, Новосибирске и Владивостоке.

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

в Новосибирске:

М.Б. Кононова

Красный пр. 28, офис 405

Тел: 3832/27-63-54, Факс: 3832/23-37-35

E-mail: shimsnv_mk@shimadzu.nov.net

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

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 сканеры, 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
- ◆ Рентгенофлуоресцентные спектрометры и дифрактометры, эмиссионные спектральные приборы, сканирующие микроскопы
- ◆ Лазерные анализаторы размеров частиц
- ◆ Лабораторные весы

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

Авторский указатель тома I*

Hoffmann Peter	22	Гавриленко Наталия Айратовна	175, 215, 284
Аббасзаде Гюльчин Гандам	293	Гаврилоков Николай Николаевич	58
Абдуллаева Севиндж Агабба кызы	307	Гайнутдинова Диляра Фаритовна	205
Аветисян Надежда Николаевна	174, 285	Галеева Алина Кулбаевна	206
Азарова Ирина Николаевна	8	Гамбаров Д.Г.	207, 208
Акенеев Юрий Анварович	92	Гамзаева Ульзана Гамзаевна	297
Аксенова Анна Геннадьевна	175	Герасимова Галина Викторовна	298
Алыева Айбениз Айдын кызы	308	Гиндуллина Татьяна Михайловна	25
Амерханова Ш.К.	177, 178	Горшков Александр Георгиевич	112
Ананьева Галина Станиславовна	179	Григорьева Людмила Алексеевна	209, 216
Аникин Владимир Юрьевич	180, 286	Григорян Ирина Валериковна	299
Анисимова Любовь Сергеевна	101, 130, 131	Гринштейн Илья Львович	81
Аношин Геннадий Никитович	19, 59, 68	Грузнов Владимир Матвеевич	15
Антипенко Илья Сергеевич	87	Губин Александр Сергеевич	210
Антонова Татьяна Владимировна	181	Гузьяева Марина Юрьевна	143, 263
Анчутина Елена Анатольевна	162	Гусаков Виктор Николаевич	83, 279
Бабуев Магомед Абдурахманович	182	Гусева Лариса Жоржовна	211
Башов Абдуали Б.	295	Даниленко Неля Владимировна	30
Башова Ажар Коспановна	295	Дарьин Андрей Викторович	79, 212
Баженова Людмила Николаевна	183	Демидова Марина Геннадьевна	60, 213
Бальжинимаяв Зориг Викторович	80	Денисова Светлана Александровна	214
Баньковская Инна Борисовна	184	Дерябина Валентина Ивановна	97
Барабашкин Константин Сергеевич	185, 186	Джиганская Ольга Викторовна	215
Барам Григорий Иосифович	8, 123	Джигитчиева Карьлга Мухареденовна	155
Баранова Наталья Викторовна	187	Додин Евгений Иванович	209, 216
Басаргин Николай Николаевич	221, 231, 286	Долгова Юлия Евгеньевна	300
Баскин Захар Леонидович	117, 118	Дрогобужская Светлана Витальевна	301, 302
Баталова Валентина Николаевна	47	Дубова Надежда Михайловна	132
Батырбекова Светлана Есимбековна	144	Духанин Алексей Юрьевич	76, 77
Беднаржевский Сергей Станиславович	163	Дьяконова Елена Викторовна	217
Безрукова Светлана Александровна	98	Евстрапов Анатолий Александрович	115
Биктимирова Тамара Габдуллоевна	296	Ермакова Надежда Александровна	218
Блохин Максим Геннадьевич	150	Ефимов Алексей Николаевич	255
Бобкова Людмила Александровна	192	Жалсараев Батоболот Жалсараевич	80
Бобров Владислав Андреевич	146, 147, 193	Жаманбаева Манира	219
Бобылев Виктор Федорович	245	Заккас Наталья Павловна	62
Бондалетов Владимир Григорьевич	282	Зарытова Валентина Филипповна	126
Бормашева Нина Георгиевна	83, 279	Захаров Владимир Андреевич	32, 96, 206
Бородина Ольга Владимировна	165	Захарова Эльза Арминовна	47, 97, 313
Боронин Андрей Иванович	12	Захарчук Нина Федоровна	105
Брайнина Хьена Залмановна	105	Заякина Светлана Борисовна	59
Букарь Виктор Петрович	194	Земцов Александр Евгеньевич	44
Булавченко Александр Иванович	213	Зибарева Инна Владимировна	313
Булдакова Лариса Юрьевна	195, 196, 197, 275	Зирка Александр Анатольевич	166
Буркатовский Борис Абрамович	90	Змитрович Александр Генрихович	61
Бурмистрова Наталия Анатольевна	198	Золотарь Раиса Николаевна	79, 100
Бухбиндер Георгий Львович	57, 60	Зубарева Анна Петровна	220
Ваденеев Денис Михайлович	199	Зуева Марина Владимировна	221
Васильева Ирина Евгеньевна	67	Ибишев Канат Сансызбаевич	295
Веливецкая Татьяна Алексеевна	29, 222	Иваненко Вадим Васильевич	72, 74
Вершинин Вячеслав Исаакович	9, 40, 181, 253	Иванов Александр Вадимович	119
Вильпан Юрий Анатольевич	81	Игнатьев Александр Васильевич	29, 222
Владимирова Людмила Иосифовна	75	Иголинская Наталия Михайловна	165
Власов Юрий Георгиевич	16	Ильюша Татьяна Григорьевна	203
Вовкотруб Эмма Гавриловна	201, 202, 276	Индюшкин Игорь Викторович	142
Волкова Елена Анатольевна	203	Исаев Рауль Нигматович	224
Волынский Наум Петрович	204	Калмакова Людмила Сергеевна	250
Гавриленко Михаил Алексеевич	114, 269	Калмановский Владимир Ильич	159

Каменев Анатолий Иванович	94	Метелев Александр Юрьевич	72
Карбаинов Юрий Александрович	25, 101, 106, 287, 288	Миронова Елена Валерьевна	45
Карпов Юрий Александрович	10	Митькин Валентин Николаевич	24
Качин Сергей Васильевич	30	Михеева Елена Валентиновна	130
Кировская Ираида Алексеевна	44, 45, 228	Мовчан Наталья Ивановна	240
Киселев Антон Александрович	303	Мокшина Надежда Яковлевна	241
Китаев Дмитрий Борисович	159	Мороз Татьяна Николаевна	242, 243
Ковалева Елена Германовна	229	Морозкина Екатерина Владимировна	244
Ковалева Ольга Васильевна	39	Музгин Владимир Николаевич	64
Ковальская Галина Александровна	129	Мурогова Раиса Николаевна	245
Ковековдова Лидия Тихоновна	150	Мысовская Ирина Николаевна	162
Кожанова Людмила Алексеевна	125	Нагиев Халил Джамал	207, 246
Козьменко Ольга Алексеевна	68	Нагулин Константин Юрьевич	200
Козьминых Владислав Олегович	99	Наумова Людмила Борисовна	247
Кокочкин Василий Васильевич	149, 230	Немец Валерий Михайлович	65, 176, 189, 190, 191
Колмогоров Юрий Петрович	147, 193	Нестеренко Павел Николаевич	113, 119
Колонин Герман Разумникович	193	Неудачина Людмила Константиновна	31, 187, 256
Колотвин Алексей Александрович	52	Никитин Михаил Михайлович	248
Колпакова Нина Александровна	98, 127	Николаева Ирина Викторовна	68, 258
Комаренко Людмила В.	69	Никуличева Ольга Николаевна	249
Кондратьева Любовь Михайловна	148	Новгородцева Любовь Владимировна	228
Корда Тамара Макаровна	60	Нуртдинова Лариса Амирхановна	83, 279
Коренман Яков Израильевич	37, 152, 210	Овчинников Дмитрий Константинович	70
Косолапова Наталья Игоревна	231	Одяков Виктор Филагриевич	251
Кошечева Ольга Сергеевна	50	Орлова Алла Олеговна	252
Краев Юрий Кузьмич	42, 285	Островская Вера Михайловна	312
Кубракова Ирина Витальевна	11	Павлинский Гелий Вениаминович	75, 76, 77
Кувачева Акмарал Мухамбетовна	103	Палесский Станислав Владиславович	68, 193
Кудинов Денис Александрович	37	Панежда Елена Владимировна	51
Куриленко Людмила Николаевна	82	Панфилов Павел Владимирович	40, 253
Кустов Владимир Николаевич	74	Патрушев Валерий Васильевич	17, 111, 254
Куташова Елена Анатольевна	287, 288	Первова Инна Геннадьевна	239
Куценогий Константин Петрович	141	Перевезенцева Дарья Олеговна	106
Лабусов Владимир Александрович	63	Петров Борис Иосифович	41, 43, 214
Лавренова Людмила Георгиевна	232	Петров Лев Львович	162
Лакиза Наталья Владимировна	31	Петрова Наталья Ивановна	220
Лапташ Наталья Михайловна	82	Печищева Надежда Викторовна	255, 256
Лапшина Светлана Владимировна	233	Пикула Нина Павловна	167
Ларин Сергей Леонидович	88, 89	Пиотгух-Пелецкий Вадим Николаевич	7
Ларина Людмила Николаевна	89	Питерских Ирина Александровна	161
Лебедев Константин Сергеевич	160	Пожидаев Юрий Николаевич	51
Леонова Галина Александровна	146, 147	Покровский Леонид Михайлович	110
Леснов Андрей Евгеньевич	41, 214	Попова Татьяна Владимировна	257
Лобачев Анатолий Леонидович	52, 234, 235	Портной Александр Юрьевич	75, 77
Лобачева Ирина Викторовна	234, 235	Пройдакова Ольга Анатольевна	34, 35
Лосев Владимир Николаевич	236, 237, 238	Пупышев Александр Алексеевич	61, 84
Майстренко Валерий Николаевич	13	Пустовойтова Н.Г.	102
Макаров Дмитрий Федорович	38, 39	Пуховская Светлана Геннадьевна	211
Малахов Владислав Вениаминович	18	Разворотнева Л.И.	258
Мамбетказиев Ережеп Альхаирович	155	Раздьяконова Галина Ивановна	259
Мамбетказиева Раушан Асанхановна	155	Рапопорт Владимир Львович	148
Мандрыгин Владимир Васильевич	58	Расторгуев Александр Александрович	188
Марьянов Борис Михайлович	291	Рахимов Георгий Викторович	304, 305
Матвеев Д.А.	262	Рахимова Ольга Викторовна	304, 305
Махмудов Камран Талиб	294	Ревинская Елена Викторовна	234, 235
Мельгунов Михаил Сергеевич	193	Речинский Андрей Андреевич	73
Мельник Наталия Александровна	151, 239	Рогожин Василий Васильевич	133, 134
Меньшиков Виталий Иванович	34, 35	Рогожина Татьяна Васильевна	134
Меркулов Виктор Георгиевич	128		

Розовский Юрий Георгиевич	221, 231, 286	Травкин В.Ф.	53
Романенко Сергей Владимирович	88, 89	Троицкий Владимир Владимирович	281
Романова Разия Гусмановна	260, 261	Троян Анна Алексеевна	282
Рубинская Татьяна Борисовна	306	Трунова Валентина Александровна	78
Рыбалко Марина Александровна	113	Труфанова Светлана Феофановна	245
Савченко Татьяна Ивановна	141	Тукибаева Аинур Султанбековна	295
Самопляс Виктория Николаевна	58	Туров Юрий Прокопьевич	143
Сапрыкин Анатолий Ильич	21, 69	Ускова Ирина Климентьевна	91
Сараев Виталий Васильевич	262	Ушакова Юлия Николаевна	226
Сидельников Владимир Николаевич	17, 111	Фадеева Валентина Павловна	145, 313,
Сизова Наталья Витальевна	264, 265	Федоров Вячеслав Иванович	26, 78
Сизых Юрий Иннокентьевич	266	Федорова Галина Афанасьевна	123
Силина Юлия Евгеньевна	152	Федорчук Виктория Анатольевна	131
Скворцова Людмила Ивановна	267	Федуцак Таисия Александровна	283
Скутин Евгений Дмитриевич	268	Федяева Оксана Анатольевна	45
Слепченко Галина Борисовна	90, 92, 130, 131, 132	Хлебенкова Надежда Васильевна	284
Слепченко Евгения Сергеевна	101	Хомутова Елена Григорьевна	309
Слизов Юрий Геннадьевич	114, 269	Цыренжапов Арсэн Владимирович	136
Смагунов Николай Владимирович	49	Чанкина Ольга Васильевна	141
Смирнов Геннадий Иванович	270	Чеботарев Виктор Константинович	42, 43, 174, 285
Смирнова Валентина В.	291	Черемпей Елена Геннадьевна	90
Соболева Елена Николаевна	271	Черкасова Жанна Викторовна	286
Соколова Лариса Ивановна	135	Черкасова Ольга Павловна	124
Солдатова Галина Сергеевна	105	Чернов Евгений Борисович	192, 287, 288
Сомов Сергей Иванович	104	Чернова Елена Евгеньевна	287, 288
Сорокин Алексей Михайлович	188, 272	Черновьянц Маргарита Сергеевна	310
Соснин Эдуард Анатольевич	47	Чернышова Нина Николаевна	106
Спицын Павел Капитонович	33, 273, 274	Чурилов Тимофей Дмитриевич	289
Спицына Наталья Павловна	275	Шабанова Елена Владимировна	67
Срывцева Татьяна Борисовна	290	Шабанова Лариса Николаевна [†]	166, 290
Стась Ирина Евгеньевна	93	Шарипова Надия Серикбаевна	32
Стрекаловский Виктор Николаевич	210, 202, 276	Шевченко Светлана Евгеньевна	204
Стрельбицкая Светлана Борисовна	153	Шелпакова Ирина Рудольфовна	20, 62
Суриков Владимир Трофимович	64	Шипунов Борис Павлович	91
Сухоруков Федор Васильевич	149	Шляпов Р.М.	177, 178
Сычева Галина Александровна	277	Шорина Галина Николаевна	137
Сячинова Наталья Владимировна	136	Шрайман Галина Николаевна	227
Танганов Борис Бадмаевич	136	Шубенкова Екатерина Гаррьевна	228
Тасибеков Хайдар Сулейманович	144	Шуваева Ольга Васильевна	14, 50, 149
Татко Дмитрий Александрович	278	Шудриков Евгений Сергеевич	311,
Таусон Владимир Львович	49	Шумар Светлана Викторовна	291
Телин Алексей Герольдович	83, 279	Шуняев Константин Юрьевич	255, 256
Темерев Сергей Васильевич	142	Щеглова Наталья Валерьевна	257
Терещенко Анатолий Георгиевич	167	Щербакова Людмила Владимировна	42, 43, 285
Терещенко Ольга Васильевна	167	Юминов Арсений Викторович	291
Тимшанов Рустам Ильясович	116	Юшкова Ольга Георгиевна	312
Тихова Вера Дмитриевна	145	Яковлев Валерий Николаевич	83, 279
Толмачев Владимир Валерьянович	169	Янченко Михаил Юрьевич	173, 197
Торгов Владислав Германович	60	Яшин Яков Иванович	109
Торопов Леонид Иванович	225, 280		

*В авторский указатель из числа соавторов включены только участники конференции.

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
ПЛ-1 Пиотгух-Пелецкий В.Н., Дерендяев Б.Г.[†] НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАЗ ДАННЫХ ПО ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СПЕКТРО-СТРУКТУРНЫХ ЗАДАЧ	7
ПЛ-2 Барам Г.И., Азарова И.Н. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БАЗ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВЭЖХ.....	8
ПЛ-3 Вершинин В.И. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ РЕШЕНИИ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ЗАДАЧ	9
ПЛ-4 Карпов Ю.А. ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В МЕТАЛЛУРГИИ	10
ПЛ-5 Кубракова И.В. МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ.....	11
ПЛ-6 Боронин А.И. АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ: ВОЗМОЖНОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ.....	12
ПЛ-7 Майстренко В.Н. ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ: СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЕЕ РЕШЕНИЕ	13
ПЛ-8 Шуваева О.В. ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	14
ПЛ-9 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Филоненко В.Г. ЭКСПРЕССНЫЙ ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	15
ПЛ-10 Власов Ю.Г. ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК И ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС - МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД.....	16
ПЛ-11 Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....	17
ПЛ-12 Малахов В.В. СТЕХИОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	18
ПЛ-13 Аношин Г.Н. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ И МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ.....	19

ПЛ-14 Шелпакова И.Р. СОВРЕМЕННЫЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ	20
ПЛ-15 Сапрыкин А.И. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	21
ПЛ-16 Hoffmann P. PRECISION AND ACCURACY IN XRF, TXRF AND SRXRF	22
ПЛ-17 Митькин В.Н. ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРОКИСЛИТЕЛЕЙ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	24
ПЛ-18 Карбаинов Ю.А., Гиндуллина Т.М., Карбаинова С.Н. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	25
ПЛ-19 Федоров В.И. К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА	26
Секция 1. Химические и физико-химические методы	27
УД-1-1 Веливецкая Т.А., Игнатъев А.В., Рейзе М.В. ПРОСТАЯ МЕТОДИКА ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	29
УД-1-2 Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г., Кононов Ю.С. СОРБЦИОННЫЕ ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА	30
УД-1-3 Неудачина Л.К., Еремин Д.В., Скорик Ю.А., Ятлук Ю.Г., Лакиза Н.В. СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ С НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ β -АЛАНИНА	31
УД-1-4 Шарипова Н.С., Туманова А.А., Захаров В.А., Сейткалиева К.С. ЭКСТРАКЦИЯ ТЕЛЛУРА (IV) ЛЕГКОПЛАВКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ.....	32
УД-1-5 Спицын П.К., Рылов А.Н., Михеева О.В., Гребнева Н.Е., Стрелков В.В., Карелин В.И., Шадрин С.В. АНАЛИЗ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА, АЗОТА, ВОДОРОДА, УГЛЕРОДА И СЕРЫ НА АНАЛИЗАТОРАХ СЕРИИ «МЕТАВАК»	33
УД-1-6 Меньшиков В.И., Малышева С.Ф., Сухов Б.Г., Пройдакова О.А., Воронова И.Ю. НОВЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	34
УД-1-7 Меньшиков В.И., Пройдакова О.А., Малышева С.Ф., Сухов Б.Г., Воронова И.Ю. ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАГЕНТОВ.....	35

УД-1-8 Кудинов Д.А., Коренман Я.И., Кучменко Т.А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЬЕЗОСЕНСОРАХ.....	37
УД-1-9 Макарова Т.А., Макаров Д.Ф., Кузнецов А.П. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПРОБИРНОГО КОЛЛЕКТИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН.....	38
УД-1-10 Макарова Т.А., Макаров Д.Ф., Кузнецов А.П., Ковалева О.В., Остапчук И.С., Коротков В.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В ШЛАМАХ И ПЛАТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ	39
УД-1-11 Панфилов П.В., Вершинин В.И. НИЗКОДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ КАК ТИТРАНТЫ В КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ.....	40
УД-1-12 Петров Б.И., Леснов А.Е. ЭКСТРАКЦИЯ БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЯ.....	41
УД-1-13 Чеботарев В.К., Краев Ю.К., Щербакова Л.В., Ефремова И.Ю. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕПЕНЕЙ ПРОТЕКАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА	42
УД-1-14 Щербакова Л.В., Петров Б.И., Чеботарев В.К., Ефремова И.Ю. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИТИОПИРИЛМЕТАНОМ.....	43
УД-1-15 Кировская И.А., Земцов А.Е. АНАЛИЗ ВЫДЫХАЕМЫХ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСОРНЫХ ДАТЧИКОВ	44
УД-1-16 Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ДИОКСИДА АЗОТА.....	45
УД-1-17 Соснин Э.А., Баталова В.Н., Захарова Э.А. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭКСИПЛЕКСНЫХ ИСТОЧНИКОВ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ В АНАЛИЗЕ.....	47
УД-1-18 Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. МЕТОД СВАДМ – НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
УД-1-19 Кошчева О.С., Шуваева О.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ IN SITU.....	50
УД-1-20 Пожидаев Ю.Н., Кириллов А.И., Панежда Е.В., Белоусова Л.И., Большакова С.А., Власова Н.Н., Воронков М.Г. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ И КОМПЛЕКСИТОВ	51
УД-1-21 Колотвин А.А., Лобачев А.Л. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ	52

УД-1-22 Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М., Миронова Е.В. ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ	53
Секция 2. Спектрометрические методы	55
УД-2-1 Бухбиндер Г.Л. АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	57
УД-2-2 Гаврилюков Н.Н., Самопляс В.Н., Мандрыгин В.В. ПРЯМОЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ИСП И ИСКРОВОЙ АБЛЯЦИЕЙ ПО ГРАФИКАМ, ПОСТРОЕННЫМ ПО РАСТВОРАМ	58
УД-2-3 Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. ДВУХСТРУЙНЫЙ ПЛАЗМОТРОН В СОЧЕТАНИИ С КОМПЬЮТЕРИЗОВАННОЙ СИСТЕМОЙ РЕГИСТРАЦИИ – МОЩНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ	59
УД-2-4 Торгов В.Г., Корда Т.М., Бухбиндер Г.Л., Демидова М.Г., Косинова Е.А. ЭКСТРАКЦИОННО-РЕЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ (ААС-ЭТА, ИСП-АЭС) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА.....	60
УД-2-5 Змитревич А.Г., Пупышев А.А. ОПТИМИЗАЦИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВ ФЕРРОСПЛАВОВ СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД.....	61
УД-2-6 Заксас Н.П., Султангазиева Т.Т., Гончар А.М., Шелпакова И.Р. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА	62
УД-2-7 Лабусов В.А., Михайлов А.В., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В. НОВЫЙ МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АЭС АНАЛИЗА	63
УД-2-8 Суриков В.Т., Музгин В.Н. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ НА СРЕДНЕМ УРАЛЕ	64
УД-2-9 Немец В.М., Петров А.А., Смирнов В.Б.[†], Столяров Б.В.[†] НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ АНАЛИЗАТОРОВ ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	65
УД-2-10 Васильева И.Е., Шабанова Е.В. ОСОБЕННОСТИ МНОГОМЕРНОЙ КАЛИБРОВКИ МЕТОДИК ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА	67
УД-2-11 Козьменко О.А., Николаева И.В., Палесский С.В., Аношин Г.Н. ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	68
УД-2-12 Комаренко Л.В., Горбатенков Д.М., Сапрыкин А.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВЫ НА ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ПРОДУКТАХ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	69

УД-2-13 Безруков В.В., Гурьянов М.А., Ковалев И.Д., Овчинников Д.К. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА, УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В ВЫСОКОЧИСТОМ КРЕМНИИ НА ТАНДЕМНОМ ЛАЗЕРНОМ МАСС-РЕФЛЕКТРОНЕ	70
УД-2-14 Метелев А.Ю., Иваненко В.В., Полякова Н.В. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПОЛНЫМ ОТРАЖЕНИЕМ	72
УД-2-15 Воеводская Е.А., Плотников Р.И., Речинский А.А. ПРОГРАММА ИДЕНТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА СПАРК-1-2М ИДЕНТ-W	73
УД-2-16 Иваненко В.В., Кустов В.Н. УЧЕТ ЭФФЕКТОВ МЕЖЭЛЕМЕНТНОГО ВЛИЯНИЯ В МЕТОДЕ TXRF	74
УД-2-17 Владимирова Л.И., Павлинский Г.В., Портной А.Ю. РЕГРЕССИОННЫЙ УЧЕТ ФОНОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СПОСОБА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ В РФА	75
УД-2-18 Павлинский Г.В., Духанин А.Ю., Баранов Е.О., Кюн А.В. ВЛИЯНИЕ М-, N-ФОТОЭЛЕКТРОНОВ И L-, M-ЭЛЕКТРОНОВ ОЖЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ С МАЛЫМИ АТОМНЫМИ НОМЕРАМИ	76
УД-2-19 Портной А.Ю., Павлинский Г.В., Духанин А.Ю., Зузаан П., Эрдемчимег Б. ФОРМИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА И ФОНА В EDXRF ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАДИОИЗОТОПОВ ²⁴¹ Am, ¹⁰⁹ Cd и Si(Li) ДЕТЕКТОРА	77
УД-2-20 Трунова В.А., Вазина А.А., Федоров В.И., Симонова Н.Б., Бреннер Н.В., Зверева В.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОТКАНЯХ МЕТОДОМ РФА-СИ	78
УД-2-21 Дарьин А.В., Золотарев К.В. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (РФА СИ) В РЕШЕНИИ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ: ДОСТИЖЕНИЯ СИБИРСКИХ УЧЕНЫХ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ	79
УД-2-22 Жалсараев Б.Ж., Бальжинмаев З.В. СОПОСТАВЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА ЭДПРС И ДРУГИХ ВАРИАНТОВ РФА	80
УД-2-23 Гринштейн И.Л., Вильпан Ю.А., Акатов А.А. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА В РЕЖИМЕ ДВОЙНОГО ИСПАРЕНИЯ	81
УД-2-24 Куриленко Л.Н., Лапгаш Н.М. АНАЛИЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРИДНО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПОСОБА	82
УД-2-25 Телин А.Г., Гусаков В.Н., Бормашова Н.Г., Нуртдинова Л.А., Яковлев В.Н. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ НЕФТИ	83
УД-2-26 Пупышев А.А., Обогрелова С.А. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ	84

Секция 3. Электрохимические методы	85
УД-3-1	
<u>Антипенко И.С., Косинцев В.И., Назаров Б.Ф.</u> ПРЕДЕЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЛИНЕЙНОЙ ДИФФУЗИИ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	87
УД-3-2	
<u>Романенко С.В., Ларин С.Л.</u> АЛГОРИТМ АВТОМАТИЧЕСКОЙ РАЗМЕТКИ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ	88
УД-3-3	
<u>Романенко С.В., Ларина Л.Н., Ларин С.Л.</u> ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	89
УД-3-4	
<u>Слепченко Г.Б., Буркатовский Б.А., Черемпей Е.Г., Климачев Г.В.</u> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ АМАЛЬГАМ С УЧЕТОМ СОПРОТИВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ И ЕЁ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА	90
УД-3-5	
<u>Шипунов Б.П., Ускова Н.Н.</u> ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДА ИВА	91
УД-3-6	
<u>Акенеев Ю.А., Слепченко Г.Б.</u> ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ИВ-АНАЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .	92
УД-3-7	
<u>Стась И.Е., Ивонина Т.С.</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ	93
УД-3-8	
<u>Каменев А.И., Витер И.П., Пуцаровский Н.Д., Иванов П.С., Катенаире Р.</u> ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РТУТЮ УГЛЕСИТАЛЛОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ	94
УД-3-9	
<u>Захаров В.А., Мансуров З.А., Бессарабова И.М., Мансурова Р.М.</u> КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НА ЗАУГЛЕРОЖЕННОМ МАТЕРИАЛЕ ЗОЛОТА (III) ДЛЯ ЕГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ	96
УД-3-10	
<u>Захарова Э.А., Дерябина В.И., Чучунова Н.А.</u> УСКОРЕННАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	97
УД-3-11	
<u>Безрукова С.А., Буйновский А.С., Колпакова Н.А.</u> ВОЗМОЖНОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ	98
УД-3-12	
<u>Козьминых В.О., Ломидзе К.Ш.</u> ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ (2-ОКСО-2,3-ДИГИДРОИМИДАЗО[1,2-α]ПИРИДИН-3-ИЛ)УКСУСНЫХ КИСЛОТ	99
УД-3-13	
<u>Золотарь Р.Н., Иванова Е.В., Лукьянова Е.В., Петухова М.В.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РЗЭ И РЕАГЕНТОВ ДИФЕНИЛАМИНОВОГО РЯДА	100

УД-3-14 Слепченко Е.С., Карбаинов Ю.А., Анисимова Л.С. К ВОПРОСУ О ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ НЕКОТОРЫХ МАКРОЛИДОВ	101
УД-3-15 Хаханина Т.И., Косинцев В.И., Пустовойтова Н.Г. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПЛАНАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ	102
УД-3-16 Касымова Г.Б., Куванчева А.М., Курбатов А.П., Ишкенов Э.Р., Наурызбаев М.К. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД – ПЕРХЛОРАТ МАГНИЯ	103
УД-3-17 Сомов С.И. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	104
УД-3-18 Захарчук Н.Ф., Солдатова Г.С., Сараева С.Ю., Колядина Л.И., Брайнина Х.З. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ	105
УД-3-19 Перевезенцева Д.О., Чернышова Н.Н., Свинцова Л.Д., Карбаинов Ю.А. АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ НА ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ОБРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРЕ.....	106
Секция 4. Хроматографические методы	107
УД-4-1 Яшин А.Я., Яшин Я.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ - АНТИОКСИДАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, НАПИТКАХ, ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ И В БАДах ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ.....	109
УД-4-2 Покровский Л.М. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШИРОКОГО КРУГА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	110
УД-4-3 Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ГАЗОАДСОРБЦИОННЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ	111
УД-4-4 Горшков А.Г. ВЭЖХ НА КОРОТКИХ КОЛОНКАХ МАЛОГО ДИАМЕТРА.....	112
УД-4-5 Рыбалко М.А., Порус М.В., Нестеренко П.Н. ВЭЖХ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОНОЛИТОЙ КОЛОНКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДИЕНТА ПОТОКА ЭЛЮЕНТА.....	113
УД-4-6 Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	114
УД-4-7 Евстрапов А.А., Буляница А.Л., Рудницкая Г.Е., Сальникова Т.А., Алексеев Я.И. РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ НА МИКРОФЛЮИДНОМ ЧИПЕ.....	115

УД-4-8 Тимшанов Р.И., Ефименко А.П., Федотов В.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРТАТИВНОГО ХРОМАТОГРАФА ДЛЯ ПОИСКА НЕФТИ МЕТОДОМ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СЪЕМКИ ПО СНЕЖНОМУ ПОКРОВУ	116
УД-4-9 Баскин З.Л., Лаптев А.Л., Лавринов А.А. ПРОМЫШЛЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	117
УД-4-10 Баскин З.Л., Лаптев А.Л., Лавринов А.А. ПРОМЫШЛЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА РАБОЧИХ И ЖИЛЫХ ЗОН	118
УД-4-11 Иванов А.В., Кубышев С.С., Нестеренко П.Н. ИНДУЦИРОВАННЫЕ ГРАДИЕНТЫ pH В ЖИДКОСТНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ.....	119
Секция 5. Анализ биологических, медицинских и фармацевтических объектов	121
УД-5-1 Барам Г.И., Федорова Г.А. ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВЭЖХ В ТЕРАПЕВТИЧЕСКОМ ЛЕКАРСТВЕННОМ МОНИТОРИНГЕ.....	123
УД-5-2 Черкасова О.П. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ 11 β -ГИДРОКСИСТЕРОИД ДЕГИДРОГЕНАЗЫ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	124
УД-5-3 Кожанова Л.А., Петренко Т.И., Кизилова Н.С., Еремеева Л.И., Харламова Ю.М. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЭЖХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАРМАКОКИНЕТИКИ ПРИ БАКТЕРИЦИДНОЙ ТЕРАПИИ ТУБЕРКУЛЕЗА ЛЕГКИХ	125
УД-5-4 Зарытова В.Ф. ГИБРИДИЗАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДНК.....	126
УД-5-5 Колпакова Н.А., Смышляева Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНОВ ПОГЛОЩАТЬ ЦИСПЛАТИН ПРИ ХИМИОТЕРАПИИ ОПУХОЛЕЙ	127
УД-5-6 Меркулов В.Г., Барабаш Н.А., Хабас М.В. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭССЕНЦИАЛЬНО ЗНАЧИМЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МАТЕРИНСКОМ МОЛОКЕ.....	128
УД-5-7 Ковальская Г.А. БЕЗЭТАЛОННАЯ МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ.....	129
УД-5-8 Михеева Е.В., Анисимова Л.С., Слепченко Г.Б. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВИТАМИНА B ₁ В ФАРМПРЕПАРАТАХ, БИОЛОГИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ОБЪЕКТАХ	130
УД-5-9 Федорчук В.А., Анисимова Л.С., Слепченко Г.Б. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ.....	131

УД-5-10 Слепченко Г.Б., Дубова Н.М. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ.....	132
УД-5-11 Рогожин В.В., Курилюк Т.Т. ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛОНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА С ПОМОЩЬЮ ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ.....	133
УД-5-12 Рогожин В.В., Рогожина Т.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛКОГОЛЬДЕГИДРОГЕНАЗЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭТАНОЛА В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ	134
УД-5-13 Соколова Л.И., Черняев А.П., Машкина А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ	135
УД-5-14 Танганов Б.Б., Цыренжапов А.В., Николаев С.М., Гармаев В.Ч.-Д., Сячинова Н.В. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОВОДИМОСТЕЙ ПИГМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ рН СРЕДЫ	136
УД-5-15 Шорина Г.Н., Стуров В.Г., Миндукшев И.В., Антонов А.Р. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ КЛЕТКИ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СУСПЕНЗИИ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗАТОРА МИКРОЧАСТИЦ	137
Секция 6. Анализ объектов окружающей среды	139
УД-6-1 Кущенко К.П., Савченко Т.И., Чанкина О.В. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЧИВОСТИ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	141
УД-6-2 Темерев С.В., Индюшкин И.В. КОНЦЕПТУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ «НАКОПЛЕНИЕ – СМЫВ» ДЛЯ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ	142
УД-6-3 Гузьяева М.Ю., Туров Ю.П. АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДАМИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	143
УД-6-4 Тасибеков Х.С., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К., Абрамов А.С. РАЗЛОЖЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В СУГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ.....	144
Д-6-5 Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Юдина Н.В. ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФРАГМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ СИБИРСКИХ ТОРФОВ	145
УД-6-6 Леонова Г.А., Бобров В.А., Бадмаева Ж.О., Ильина В.Н. МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МОРСКОГО И ОЗЕРНОГО ПЛАНКТОНА (НА ПРИМЕРЕ БЕЛОГО МОРЯ И ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)	146
УД-6-7 Бобров В.А., Колмогоров Ю.П., Леонова Г.А. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МОРСКОГО ПЛАНКТОНА МЕТОДАМИ РФА СИ И ИНАА	147

УД-6-8 Кондратьева Л.М., Рапопорт В.Л., Чухлебова Л.М., Золотухина Г.Ф., Пельх Т.И. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОДОПОДГОТОВКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЕВТРОФИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД	148
УД-6-9 Коковкин В.В., Коваль П.В., Сухоруков Ф.В., Страховенко В.Д., Щербов Б.Л., Шуваева О.В., Белоголовая Г.А. ЭКОГЕОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД УСТЬ-ОРДЫНСКОГО БУРЯТСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА ПО ДАННЫМ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА	149
УД-6-10 Ковековдова Л.Т., Блохин М.Г. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМ	150
УД-6-11 Мельник Н.А., Райских А.А., Корнилов П.Н. РАДИАЦИОННЫЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И АЭРОЗОЛЕЙ В СЕВЕРНЫХ ШИРОТАХ	151
УД-6-12 Силина Ю.Е., Кучменко Т.А., Коренман Я.И. ТЕСТ– ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ВОЗДУХА ЖИЛЫХ И АДМИНИСТРАТИВНЫХ ПОМЕЩЕНИЙ ПОСЛЕ «ЕВРОРЕМОНТА»	152
УД-6-13 Стрельбицкая С.Б. МЫШЬЯК И ДРУГИЕ ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ТЕХНОГЕННЫХ ПОТОКАХ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ, ДАЛЬНЕГОРСКИЙ РАЙОН)	153
УД-6-14 Мамбетказиев Е.А., Мамбетказиева Р.А., Джигитчиева К.М. ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД УСТЬ-КАМЕНОГОРСКОГО «ВОДОКАНАЛА», ПОСТУПАЮЩИХ В БАССЕЙН ТРАСГРАНИЧНОЙ РЕКИ ИРТЫШ	155
Секция 7. Метрология и стандартизация методик анализа, базы данных	157
УД-7-1 Калмановский В.И., Китаев Д.Б. ГРАДУИРОВКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ	159
УД-7-2 Лебедев К.С. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ОСНОВЕ БАНКОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ.....	160
УД-7-3 Питерских И.А. МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	161
УД-7-4 Петров Л.Л., Анчутина Е.А., Мысовская И.Н., Персикова Л.А., Сулопарова В.Е. МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ СРЕД. СОСТОЯНИЕ МИРОВОЙ И ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КОЛЛЕКЦИИ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ	162
УД-7-5 Беднаржевский С.С., Сажинов Г.Ю., Смирнов Г.И., Шафринский Ю.С., Шевченко Н.Г. СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ КАЧЕСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ И БИОМАТЕРИАЛОВ	163

УД-7-6 Бородина О.В., Иголинская Н.М., Гуляева А.В., Злобина А.С., Туркина С.П. ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ИОНИТОВ	165
УД-7-7 Зирка А.А., Шабанова Л.Н.[†] ПРОГРАММНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. НОВАЯ ВЕРСИЯ.....	166
УД-7-8 Терещенко А.Г., Терещенко О.В., Толстихина Т.В., Терещенко В.А., Короткова Е.И., Пикула Н.П. ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ИНФОРМАЦИОННЫХ ПРОГРАММ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ.....	167
УД-7-9 Толмачев В.В. О СИСТЕМЕ ДОБРОВОЛЬНОЙ СЕРТИФИКАЦИИ ИНФОРМАЦИОННЫХ УСЛУГ ПО ВОПРОСАМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОБРАЩЕНИИ НА РЫНКЕ ЛАБОРАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ.....	169
Стендовая сессия I. Химические и физико-химические методы.....	171
СД-1-1 Азовскова О.Б., Баженова Л.Н., Корякова О.В., Кошечева И.Я., Сомова Л.М., Янченко М.Ю. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ЗОЛОТОНОСНЫХ КОМПЛЕКСАХ МРАМОРСКОЙ ЗОНЫ СМЯТИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ).....	173
СД-1-2 Аветисян Н.Н., Чеботарев В.К. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ	174
СД-1-3 Аксенова А.Г., Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II, III) РЕАГЕНТАМИ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ	175
СД-1-4 Алексеев А.М., Винниченко М.Б., Клемешев С.А., Немец В.М., Парчевский С.Г., Прохоров Д.А. СТАЦИОНАРНЫЙ, ПОГРУЖНОГО ТИПА, АВТОМАТИЧЕСКИЙ, СВЕТОВОДНЫЙ РЕФРАКТОМЕТР ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ СОСТАВА ЖИДКИХ СРЕД В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	176
СД-1-5 Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Серикпаева Д.С., Казбек М. ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ВАНАДИЯ (V) В РАСТВОРАХ.....	177
СД-1-6 Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Серикпаева Д.С., Шумакова Е., Пак В.Б. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА (ПВС) ДЛЯ АНАЛИЗА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ.....	178
СД-1-7 Ананьева Г.С., Ермакова Е.Г., Лапшина С.В., Гараева Ф.М. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ.....	179
СД-1-8 Аникин В.Ю. ЗАВИСИМОСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ С МЕТАЛЛАМИ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	180
СД-1-9 Антонова Т.В., Вершинин В.И. СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ.....	181

СД-1-10 Ахмедов С.А., Бабуев М.А., Зейналов Р.З. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СОРБЕНТЕ – SiO ₂ -ADFK.....	182
СД-1-11 Баженова Л.Н., Сомова Л.М., Щур И.В., Ратникова Е.В., Степаненко И.В. АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ КХА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ С, Н В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ЭКСПРЕСС-ГРАВИМЕТРИИ	183
СД-1-12 Баньковская И.Б., Сёмов М.П., Лапшин А.Е., Костырева Т.Г. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО И РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА ЦИРКОНИЯ	184
СД-1-13 Барабашкин К.С., Ларионова И.С., Комаров В.Ф. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТОНАЦИОННОГО УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ	185
СД-1-14 Барабашкин К.С., Фролов А.В., Ларионова И.С., Комаров В.Ф. АНАЛИЗ ТЕКСТУРЫ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ АЛМАЗНОГО ГИДРОЗОЛЯ	186
СД-1-15 Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А., Скорик Ю.А. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ N-АРИЛ-3-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ	187
СД-1-16 Белый В.И., Козлова С.Г., Расторгуев А.А., Ремова А.А., Федоров В.Е., Каичев В.В., Сорокин А.М., Тимошин А.И. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ.....	188
СД-1-17 Берцев В.В., Борисов В.Б., Винниченко М.Б., Немец В.М. ДВУХЦВЕТНЫЙ, СВЕТОВОДНЫЙ, АВТОМАТИЧЕСКИЙ РЕФРАКТОМЕТР ПОГРУЖНОГО ТИПА ДЛЯ ДИСПЕРСИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЖИДКОСТЕЙ.....	189
СД-1-18 Берцев В.В., Немец В.М., Пиотровский Ю.А., Соловьев А.А. ПОРТАТИВНЫЙ, АВТОМАТИЧЕСКИЙ, СВЕТОВОДНО-РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ПОГРУЖНОГО ТИПА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	190
СД-1-19 Берцев В.В., Немец В.М., Пиотровский Ю.А., Соловьев А.А., Цыбуля В.И. ДИФфуЗИОННО-МАНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА (H ₂) В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	191
СД-1-20 Бобкова Л.А., Чернов Е.Б. СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ МАКРОСЕТЧАТЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ КБ-2Э	192
СД-1-21 Бобров В.А., Колонин Г.Р., Колмогоров Ю.П., Мельгунов С.В., Палесский С.В., Федорин М.А., Широносова Г.П. ВЫЯВЛЕНИЕ ТИПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИРОДНЫХ МОНАЦИТОВ КОМПЛЕКСОМ МЕТОДОВ ИНАА, РФА-СИ и ICP-MS.....	193
СД-1-22 Букарь В.П. ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ И ЕГО УСПЕШНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕОЛОГИИ.....	194

СД-1-23 Булдакова Л.Ю., Харчук В.Г., Микушина Ю.В., Петров Л.А., Янченко М.Ю. СТРУКТУРА И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С БИНАРНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ-ТИТАНА.....	195
СД-1-24 Булдакова Л.Ю., Захарова Г.С. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СИСТЕМЫ $V_2O_5 - TiO_2 - Cu(II)$	196
СД-1-25 Булдакова Л.Ю., Харчук В.Г., Шишмаков А.Б., Петров Л.А., Янченко М.Ю. КОРРЕЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ $Cu(II)$, СОРБИРОВАННОЙ НА НАНОДИСПЕРСНЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ДИОКСИДАХ Si, Ti, Zr, Sn С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОКСИАРЕНОВ	197
СД-1-26 Бурмистрова Н.А., Капустина Е.В., Муштакова С.П. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ РОДИЯ (III) И ИРИДИЯ (IV) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ N-МЕТИЛДИФЕНИЛАМИН-4-СУЛЬФОКИСЛОТЫ ПЕРИОДАТ-ИОНАМИ.....	198
СД-1-27 Ваденеев Д.М., Муштакова С.П., Гуменюк А.П. СОСТОЯНИЕ ИРИДИЯ (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	199
СД-1-28 Вишневская Г.П., Фролова Е.Н., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Горбатенко Ю.А., Липунов И.Г., Нагулин К.Ю. ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С ГЕТАРИЛФОРМАЗАНАМИ В ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ	200
СД-1-29 Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $MoCl_5$ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	201
СД-1-30 Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ПЛАТИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ.....	202
СД-1-31 Волкова Е.А., Землянко Т.П., Ильюша Т.Г., Сорокатый Э.В. АНАЛИЗ КИСЛОРОДА В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ И ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВАХ НА ИХ ОСНОВЕ	203
СД-1-32 Волынский Н.П., Шевченко С.Е. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И БРОМА ПРИ ИХ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРИСУТСТВИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО СОЖЖЕНИЯ	204
СД-1-33 Гайнутдинова Д.Ф. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ В ВОДАХ.....	205
СД-1-34 Галеева А.К., Курбатов А.П., Шолакова А.Н., Захаров В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННЫХ ПЛЕНКАХ.....	206
СД-1-35 Гамбаров Д.Г., Нагиев Х.Д., Мамедов П.Р. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА(II) В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ	207

СД-1-36	
<u>Гамбаров Д.Г., Халилова Ф.Г., Рустамова У.Н.</u>	
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ПРИСУТСТВИИ п-ПОЛИБЕНЗОЛПИРИДИНХЛОРИДА	208
СД-1-37	
<u>Григорьева Л.А., Додин Е.И., Бусарев А.Л., Андреева Т.В.</u>	
ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫЙ БРОМ В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	209
СД-1-38	
<u>Губин А.С., Суханов П.Т., Коренман Я.И.</u>	
ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	210
СД-1-39	
<u>Гусева Л.Ж., Пуховская С.Г., Макаров С.В., Найденко Е.В.</u>	
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ NO В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	211
СД-1-40	
<u>Дарьин А.В., Золотарев К.В., Калугин И.А., Максимова Н.В.</u>	
ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПАЛЕОКЛИМАТА ГОРНОГО АЛТАЯ В ПОСЛЕДНЕЕ ТЫСЯЧЕЛЕТИЕ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ЛЕТОПИСЕЙ оз. ТЕЛЕЦКОЕ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (скан. РФА СИ) ИЗ НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-3	212
СД-1-41	
<u>Демидова М.Г., Булавченко А.И.</u>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА	213
СД-1-42	
<u>Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И.</u>	
ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ВОДА – ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – НАФТАЛИН-2- СУЛЬФОКИСЛОТА – ТИОЦИАНАТ-ИОН	214
СД-1-43	
<u>Джиганская О.В., Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М.</u>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ.....	215
СД-1-44	
<u>Додин Е.И., Григорьева Л.А., Королёва Л.В.</u>	
ФОТОГЕНЕРИРОВАННАЯ ЛЕЙКОФОРМА МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО В ПРОТОЧНО- ИНЖЕКЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ВОДЫ	216
СД-1-45	
<u>Дьяконова Е.В., Холевинская Л.В., Матерн А.И., Латош Н.И., Ишметова Р.И.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗИНОВ С МЕТАЛЛАМИ В РАСТВОРАХ	217
СД-1-46	
<u>Ермакова Н.А., Волкова Л.А., Пимнева М.В.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ.....	218
СД-1-47	
<u>Жаманбаева М.К., Шалдыбаева А.М., Абилова М.У.</u>	
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОЛИАМФОЛИТАМИ	219
СД-1-48	
<u>Зубарева А.П., Осадчая Л.И., Чанышева Т.А., Петрова Н.И.</u>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СЛОЖНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ LaNi ₅	220

СД-1-49 Зуева М.В., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. КОРРЕЛЯЦИЯ ГАММЕТА В РЯДУ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ – ПОЛИСТИРОЛ-АЗО- ПАРА – ЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНА	221
СД-1-50 Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. ИК–ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ H ₂ O ИЗ ОН-МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ИЗМЕРЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА.....	222
СД-1-51 Исаев Р.Н., Гончарова С.В. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИМАЛЕИНИМИДА	224
СД-1-52 Истомина В.А., Торопов Л.И. АНТИПИРИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА МЫШЬЯК.....	225
СД-1-53 Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Медведева О.В., Широкова Г.И., Юрлов И.С. ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ДАТЧИКИ НА СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ГАЗЫ	226
СД-1-54 Каменщиков А.В., Кригер Л.Д., Миклин М.Б., Нелюбина Н.В., Шрайбман Г.Н. ПРОБЛЕМЫ КОРРЕКТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСОНИТРИТА	227
СД-1-55 Кировская И.А., Новгородцева Л.М., Шубенкова Е.Г., Лещинский С.С., Тимошенко О.Т., Филатова Т.Н. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТИПА (A ^{III} V ^V) _x (A ^{II} V ^{VI}) _{1-x} В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ АНАЛИЗЕ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ	228
СД-1-56 Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Петкевич Т.В., Мельгунова Е.В., Кирилук И.А., Резников В.А., Григорьев И.А. НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В КАЧЕСТВЕ рН ЗОНДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ В ПОРАХ ТВЕРДОГО ТЕЛА	229
СД-1-57 Коковкин В.В., Савинцева С.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ФРАГМЕНТАМ ГРУППОВЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЕДИНОГО ГРАДУИРОВОЧНОГО СТАНДАРТА	230
СД-1-58 Косолапова Н.И., Сапрыкина А.В., Татаринов А.А., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОПОЛИСТИРОЛА И 4-АМИНО-N-АЗО-БЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА.....	231
СД-1-59 Лавренова Л.Г., Бушуев М.Б., Шакирова О.Г. ТЕРМОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ И МЕТКИ – КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ	232
СД-1-60 Лапшина С.В., Гараева Ф.М., Бобрешова Е.Е. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТОНА.....	233
СД-1-61 Лобачева И.В., Лобачев А.Л., Ревинская Е.В. ИДЕНТИФИКАЦИЯ АВТОЭМАЛЕЙ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ И ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА	234
СД-1-62 Лобачева И.В., Лобачев А.Л., Ревинская Е.В. ЭКСТРАКЦИЯ В ИДЕНТИФИКАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК.....	235

СД-1-63 Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОМОЧЕВИНЫ, В ТОМ ЧИСЛЕ, КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ.....	236
СД-1-64 Лосев В.Н., Буйко Е.В. СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕРКАПТО- И ДИСУЛЬФИДНЫМИ ГРУППАМИ.....	237
СД-1-65 Лосев В.Н., Буйко Е.В., Трофимчук А.К. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЯМИ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОДНОВРЕМЕННО АМИНО- И МЕРКАПТОГРУППАМИ	238
СД-1-66 Мельник Т.А., Мясоедова Г.В., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Липунов И.Н. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Cu(II), Ni(II), Zn(II) ПИРИМИДИНИЛФОРМАЗАНАМИ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА «НАПОЛНЕННЫЕ» ВОЛОКНИСТЫЕ СОРБЕНТЫ.....	239
СД-1-67 Мовчан Н.И., Наймушина А.В., Петрова Е.В., Умарова Н.Н. СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ.....	240
СД-1-68 Мокшина Н.Я., Савушкин Р.В., Селеменев В.Ф. АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	241
СД-1-69 Мороз Т.Н., Потапов С.С., Лютоев В.П., Чесноков Б.В. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СТЕКОЛ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	242
СД-1-70 Мороз Т.Н., Рябенко А.Г., Костровский В.Г., Жмодик С.М., Миронов А.Г., Моравский А.П., Спиридонов А.М. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ.....	243
СД-1-71 Морозкина Е.В., Матерн А.И., Рычков В.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЕМОВ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ.....	244
СД-1-72 Мурогова Р.Н., Труфанова С.Ф., Бобылев В.Ф. ОЦЕНКА НЕФТЕГАЗОНОСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТЛОЖЕНИЙ МЕТОДОМ ТЕРМОГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ТГХ) НА ПРИМЕРЕ ПЕНДО-МАЯХСКОЙ ВПАДИНЫ	245
СД-1-73 Нагиев Х.Д. ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПАВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С 2,2',3,4-ТЕТРАОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-ХЛОРАЗОБЕНЗОЛОМ.....	246
СД-1-74 Наумова Л.Б., Горленко Н.П., Казарин А.И. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СОРБЦИЮ НЕФТЕПРОДУКТОВ ТОРФОМ	247

СД-1-75 Никитин М.М., Холевинская Л.В., Матерн А.И., Федорова О.В., Русинов Г.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ МАКРОПОЛИЭФИРОВ С МЕТАЛЛАМИ В РАСТВОРАХ.....	248
СД-1-76 Никуличева О.Н., Кривопапов В.П., Шкурко О.П. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА ДИОКСАНА С КАРБОКСАМИДОПИРИМИДИНОМ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	249
СД-1-77 Нохрин Д.Ф., Калмакова Л.С., Сараева О.А., Чурина Т.П. СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИДОКАИНА ГИДРОХЛОРИДА И ДИФЕНГИДРАМИНА ГИДРОХЛОРИДА.....	250
СД-1-78 Оляков В.Ф., Жижина Е.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В КАТАЛИЗАТОРАХ - РАСТВОРАХ Мо-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ - С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ...	251
СД-1-79 Орлова А.О., Лизунова Г.М., Зорин А.Д. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТАНОЛА ДС-10 МЕЖДУ ВОДОЙ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	252
СД-1-80 Панфилов П.В., Зернов В.В., Вершинин В.И. АЛГОРИТМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ОТБОРА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТИТРАНТОВ В КОМПЛЕКСОМЕТРИИ	253
СД-1-81 Патрушев В.В., Чубаров А.В., Мандрикова Е.Е. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ	254
СД-1-82 Печищева Н.В., Ефимов А.Н., Шуняев К.Ю. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ВЫСОКИХ СОДЕРЖАНИЙ ЖЕЛЕЗА В РУДАХ.....	255
СД-1-83 Печищева Н.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ N-АРИЛ-3-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ	256
СД-1-84 Попова Т.В., Щеглова Н.В., Каменова Л.П. ФОСФОНАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕУСТОЙЧИВЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ	257
СД-1-85 Разворотнева Л.И., Николаева И.В., Цимбалист В.Г. О РОЛИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ МИНЕРАЛОВ.....	258
СД-1-86 Раздьяконова Г.И., Шарыпова А.И., Раздьяконов Ю.В. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СЕЛЕКТИВНОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОТОНОГЕННЫХ ГРУПП ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	259
СД-1-87 Романова Р.Г., Петрова Е.В., Сопин В.Ф. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ КОСВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ «РАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ПАЛЛАДИЯ»	260

СД-1-88 Романова Р.Г., Семенов А.В., Хайруллин Р.М. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ БЛИЖНЕВОЛНОВОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ АНАЛИЗЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ.....	261
СД-1-89 Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Зелинский С.Н., Вильмс А.И. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТОДОМ ЭПР СОЕДИНЕНИЙ Ni(I) В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ НА НИКЕЛЬКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	262
СД-1-90 Сваровская Л.И., Овсянникова В.С., Гузняева М.Ю. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОКСИГЕНАЗНОЙ АКТИВНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССАХ ДЕСТРУКЦИИ НЕФТИ.....	263
СД-1-91 Сизова Н.В., Великов А.А. АНАЛИЗ ТОКОФЕРОЛОВ В НАТУРАЛЬНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ.....	264
СД-1-92 Сизова Н.В., Попова И.Ю., Водяник А.Р. СОДЕРЖАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СО ₂ -ЭКСТРАКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	265
СД-1-93 Сизых Ю.И., Колтунова Е.Г., Царёва Н.Ю. ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМОРОДНОГО УГЛЕРОДА В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ.....	266
СД-1-94 Скворцова Л.Н., Киселёва М.А. СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МАКРОСЕТЧАТЫХ АНИОНИТАХ.....	267
СД-1-95 Скутин Е.Д., Буданова Е.М., Дементьев В.Н., Разгуляев Е.П., Клочко Б.Н. АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МАТРИЧНЫМИ СЕНСОРАМИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ.....	268
СД-1-96 Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Лосев А.Г., Годлевская О.Е. НОВЫЕ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СМЕСЕЙ.....	269
СД-1-97 Смирнов Г.И., Макаров В.В., Макаров Е.В., Шевченко Н.Г. ВЫСОКОИНФОРМАТИВНЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЙ ЯМР	270
СД-1-98 Соболева Е.Н., Юрицын Н.С. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОТ СОСТАВА НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.....	271
СД-1-99 Сорокин А.М., Тимошин А.И., Каичев В.В., Расторгуев А.А., Бадалян А.М. МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС УФ-ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА	272
СД-1-100 Спицын П.К., Кондратюк В.В., Ловыгина О.В., Гребнева Н.Е., Рылов А.Н. СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ.....	273

СД-І-101 Спицын П.К., Корепина М.Е. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПРОИЗВОДНЫХ	274
СД-І-102 Спицына Н.П., Булдакова Л.Ю., Поляков Е.В., Стрелков В.В., Карелин В.И., Васильев М.Ю., Шадрин С.В. АНАЛИЗ УГЛЕРОДА В ОБЪЕКТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХТТ УрО РАН НА АНАЛИЗАТОРЕ «МЕТАВАК-CS»	275
СД-І-103 Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г. СПЕКТРЫ КРС И ПРОВОДИМОСТЬ ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	276
СД-І-104 Сычева Г.А. ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КАК МЕРА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СТЕКЛА.....	277
СД-І-105 Татко Д.А., Муштакова С.П. БЕЗЭТАЛОННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ .	278
СД-І-106 Телин А.Г., Гусаков В.Н., Бормашова Н.Г., Нуртдинова Л.А., Яковлев В.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТИ ПРИОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	279
СД-І-107 Торопов Л.И., Иванцов Е.Н. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С ТИОМОЧЕВИНОЙ	280
СД-І-108 Троицкий В.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРА БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ PIONIR-1024 ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	281
СД-І-109 Троян А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА В ПОЛИМЕРНЫХ ОЗОНИДАХ	282
СД-І-110 Федушак Т.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Величкина Л.М., Мысик А.А., Галанов С.И., Петренко Т.В., Восмериков А.В., Седой В.С., Ильин А.П., Барбащин Я.Е. ТЕСТОВЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ.....	283
СД-І-111 Хлебенкова Н.В., Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М., ОПТОСЕНСОР ДЛЯ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Hg ²⁺	284
СД-І-112 Чеботгарев В.К., Чигиринцев В.Д., Краев Ю.К., Аветисян Н.Н., Щербакова Л.В., Ефремова И.Ю., Карелин А.С. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ	285
СД-І-113 Черкасова Ж.В., Басаргин Н.Н., Аникин В.Ю., Розовский Ю.Г. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ВИСМУТА ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ.....	286
СД-І-114 Чернова Е.Е., Куташова Е.А., Чернов Е.Б., Карбаинов Ю.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА СЕТЧАТОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	287

СД-I-115 Чернова Е.Е., Куташова Е.А., Карбаинов Ю.А., Чернов Е.Б. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.....	288
СД-I-116 Чурилов Т.Д., Новикова Г.В., Головнев Н.Н., Сергеева М.В., Ковалев Ю.Г. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	289
СД-I-117 Шабанова Л.Н.[†], Срывцева Т.Б., Акулова Г.И. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ.....	290
СД-I-118 Шумар С.В., Марьянов Б.М., Смирнова В.В., Зарубин А.Г. АНАЛИЗ СПЛАВА Pd-Ag-Cu ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ.....	291
СД-I-119 Юминов А.В., Березюк В.Г., Макурин Ю.Н., Матерн А.И. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.....	292
СД-I-120 Алиева Р.А., Аббасзаде Г.Г., Чырагов Ф.М. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВАНАДИЯ С 2,3,4-ТРИОКСИФЕНИЛ-АЗО-5'-СУЛФОНАФТОЛИНОМ (R) В ПРИСУТСТВИИ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА.....	293
СД-I-121 Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т. ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ 3-[2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИСУЛЬФОФЕНИЛАЗО] ПЕНТАДИОН-2,4-N,O СОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	294
СД-I-122 Башов А.Б., Ибишев К.С., Тукибаева А.С., Башова А.К. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА ИЗ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ФОСФОРНОГО ШЛАМА.....	295
СД-I-123 Биктимирова Т.Г., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ХЛОРА В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ....	296
СД-I-124 Гамзаева У.Г., Ахмедов С.А., Татаева С.Д. МОДИФИЦИРОВАНИЕ АМБЕРЛИТА ХЕЛАТНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ С ЦЕЛЬЮ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ.....	297
СД-I-125 Герасимова Г.В., Патрикеева О.А., Муштакова С.П., Варламова Т.М. РАСТВОРИМОСТЬ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ.....	298
СД-I-126 Григорян И.В. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ АСПАРАГИНАТА.....	299
СД-I-127 Долгова Ю.Е. ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРОБООТБОРА ВОДЫ.....	300
СД-I-128 Дрогобужская С.В. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ВОД.....	301

СД-1-129	
<u>Дрогобужская С.В., Власова О.Л., Басков В.С.</u>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТЫХ СОЛЯХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ НА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ.....	302
СД-1-130	
Киселев А.А.	
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНА C ₆₀ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАСС-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ СОРБЦИОННОГО ТИПА.....	303
СД-1-131	
<u>Рахимова О.В., Рахимов В.И., Цыганова Т.А., Антропова Т.В.</u>	
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЩЕЛОЧЕБОРОСИЛКАТНЫХ СТЕКОЛ.....	304
СД-1-132	
<u>Рахимова О.В., Рахимов Г.В., Сёмов М.П., Химич Н.Н.</u>	
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ СТРУКТУРИРОВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА	305
СД-1-133	
Рубинская Т.Б.	
ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕЛЕНА (VI) ДО СЕЛЕНА (IV) РАЗЛИЧНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ	306
СД-1-134	
<u>Рустамов Н.Х., Абдуллаева С.А.</u>	
РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА С 2, 2'- ДИПИРИДИЛОМ И НИТРОБЕНЗОЛАЗОЗАМЕЩЕННЫМИ 2-ОКСИ-3-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ.....	307
СД-1-135	
<u>Рустамов Н.Х., Алыева А.А., Агамалиева М.М.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) С п-НИТРОБЕНЗОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙБРОМИДОМ.....	308
СД-1-136	
<u>Хомутова Е.Г., Федорина Л.И., Рысев А.П.</u>	
РАЗРАБОТКА И МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ В НЕПРЕРЫВНОМ ПОТОКЕ	309
СД-1-137	
<u>Черновьянц М.С., Лыкова Е.О., Симонян С.С.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ДИИОДБРОМИДОВ ФОСФОНИЕВЫХ КАТИОНОВ	310
СД-1-138	
Шудриков Е.С.	
ИЗУЧЕНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	311
СД-1-139	
<u>Юшкова О.Г., Островская В.М., Липунов И.Н.</u>	
ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ	312
ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЙ ДОКЛАД	
<u>Зибарева И.В., Фадеева В.П., Захарова Э.А.</u>	
БАЗЫ ДАННЫХ STN INTERNATIONAL ДЛЯ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ.....	313
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 1	315
СОДЕРЖАНИЕ	318

**VII КОНФЕРЕНЦИЯ
"АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА - 2004"**

Сборник тезисов докладов
Под общей редакцией д.х.н. В.В. Малахова

Том 1

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за содержание тезисов остается за авторами.

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

Подписано в печать 26.07.2004
Печ.л. 42,75

Заказ № 93

Формат 60x84/8
Тираж 550

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5