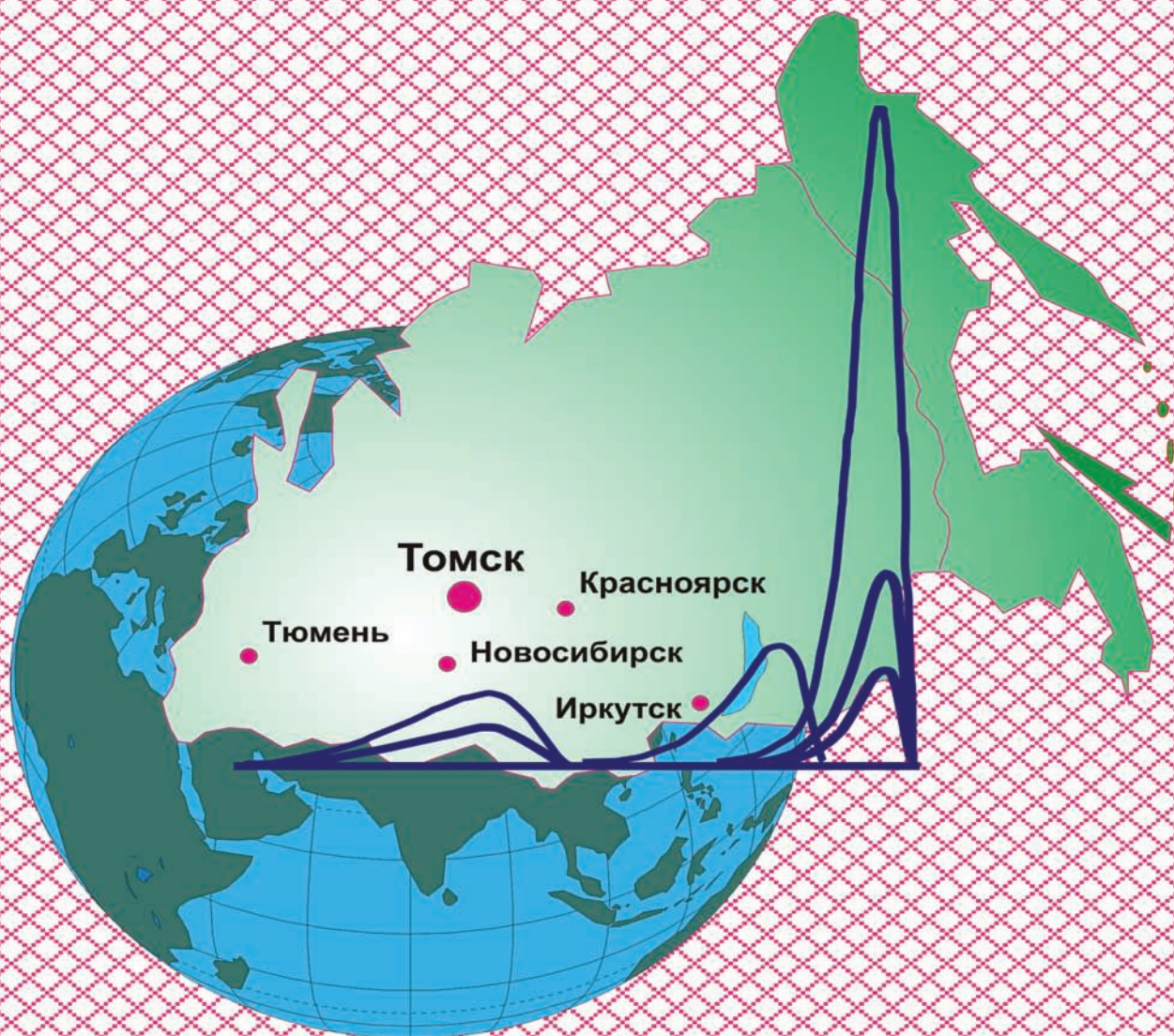


# МАТЕРИАЛЫ



VIII НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

## «АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА»



ТОМСК, 13–18 Октября 2008

**Организационный комитет благодарит за помощь в организации конференции:**

«ИНТЕРТЕК Трейдинг Корпорейшн»

<http://www.intertech-corp.ru>

**INTERTECH Corporation**

«Шелтек АГ»

<http://www.scheltec.ru>

Представительство «ШЕЛТЕК АГ» в  
странах СНГ

[info@scheltec.ru](mailto:info@scheltec.ru)

**SchelTec**  
Total Laboratory

Корпорацию «Лесо»

ЗАО «ЛЕКО ЦЕНТР-М»

<http://www.leco.ru>

**LECO**

ООО «Термо Техно»

<http://www.thermotechno.ru>

**ТЕРМО  
ТЕХНО**

Представительство фирмы «Мерк КГаА»

<http://www.merck.ru>

**MERCK**

«Нетч-Герэтебау ГмбХ»

<http://www.netzsch.ru>

Региональное представительство

«NETZSCH» по Сибири и Дальнему Востоку

[vatson@nikel.akadem.ru](mailto:vatson@nikel.akadem.ru)

**NETZSCH**

ЗАО «Найтек Инструментс»

<http://www.nytek.ru>

**NYTEK**  
instruments

Компанию «ЭЛЕМЕНТ»

<http://www.element.ur.ru>

**ЭЛ** **Элемент**

ООО «БНС»

<http://www.firma-bns.ru>

**BNS**

ООО «Дельрус-Томск»

<http://www.delrus.ru>

**ДЕЛЬРУС**

ЗАО «НПО ЭКРОС»

<http://www.ecros.ru>

**ЭКРОС**  
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ  
ОБЪЕДИНЕНИЕ

ООО «Реолгрейд»



Российская академия наук  
Научный совет по аналитической химии РАН  
Сибирское отделение НСАХ РАН  
Федеральное агентство по образованию РФ  
Томский политехнический университет  
«ИНТЕРТЕК Трейдинг Корпорейшн»  
«Шелтек АГ»

# **МАТЕРИАЛЫ**

VIII НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

**«АНАЛИТИКА СИБИРИ И  
ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА»**

Томск 2008

В сборнике представлены материалы VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Научная программа охватывает следующие научные направления: теоретические основы аналитической химии; методы аналитической химии (хроматография, спектральные, масс-спектральные, электрохимические и др.); анализ важнейших неорганических, органических, биологических, медицинских, фармацевтических объектов, а также объектов окружающей среды; метрология и стандартизация методик анализа; разработка стандартных образцов состава; вопросы хеометрики и математического обеспечения аналитической химии.

В сборник вошли материалы следующих секций:

- Химические и физико-химические методы;
- Спектрометрические методы;
- Электрохимические методы;
- Хроматографические методы;
- Анализ биологических, медицинских и фармацевтических объектов;
- Анализ объектов окружающей среды;
- Метрология, стандартизация методик анализа, хеометрика и математическое обеспечение аналитической химии;
- Образование в аналитической химии.

---

Верстка материалов проведена на основе представленных авторами электронных версий. Орфография авторов по возможности сохранена.

---

---

Статьи расположены в алфавитном порядке по фамилии первого автора

---

### Проблемы экспрессной аналитики обнаружения взрывчатых веществ

*В.М. Грузнов, М.Н. Балдин*

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука  
СО РАН, г. Новосибирск, пр. Ак. В.А. Коптюга, 3/6*

Научной основой экспрессной аналитики обнаружения взрывчатых веществ (ВВ) являются методы определения следовых количеств и элементного состава ВВ. В докладе рассмотрено состояние и перспективы экспрессных методов газового анализа и элементного анализа. В газо-аналитическом обнаружении две проблемы:

- создание высокочувствительных, обнаружителей;
- создание экспрессной методики отбора проб.

По первой проблеме достигнуты впечатляющие результаты: при времени анализа 5–20 секунд получены пороги  $10^{-13}$ – $10^{-14}$  г/см<sup>3</sup>, осваиваются более низкие пороги обнаружения. Во второй — успехи скромные. Наиболее развиты технологии газовой хроматографии, спектрометрии подвижности ионов, масс-спектрометрии и их сочетания. Перспективу разделения веществ за время не более 1 с могут обеспечить поликапиллярные колонки. Чувствительность различных газохроматографических детекторов на уровне  $10^{-12}$  г/см<sup>3</sup>, ряд методов (гашение флуоресценции и др.) могут обеспечить пороги  $10^{-16}$  г/см<sup>3</sup>. Основой для создания чувствительных детекторов может быть недавно сделанное открытие механизма работы обоняния млекопитающих. Селективные детекторы на основе подвижности

ионов и масс-спектрометрии имеют достаточное быстроедействие и пороги, а в перспективе — интегральное исполнение. При отборе проб применяется всасывание окружающего воздуха, контактный съем частиц ВВ с поверхностей объектов, а также концентрирование. Однако по гибкости (фактически адаптивности к объектам и условиям контроля) и эффективности приемов обследования ничего на сегодня не создано, сравнимое с собакой! Решение задачи дистанционного обнаружения паров ВВ (без отбора и доставки пробы в прибор) могут дать современные лазерные методы оптической спектроскопии. Исследования показали возможность детектирования насыщенных паров ТНТ с расстояния в 5–7 метров.

Методы экспрессного элементного анализа базируются на применении портативных генераторов нейтронов. На сегодня существуют возможности создать портативные системы обнаружения с общей массой около 30 кг и потребляемой мощностью до 100 Вт. При нейтронном излучении  $10^7$  н/с время анализа составит не более 300 секунд, а в некоторых модификациях метода не более 20 секунд.

---

### Закономерности электроосаждения и электроокисления бинарных электролитических осадков

*Н.А. Колпакова*

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

Вопросы совместного осаждения двух или нескольких металлов на поверхности индифферентного электрода являются предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии, так как введение посторонних металлов часто приводит к

изменению кинетики начальных стадий выделения металлов. По своей фазовой структуре образующиеся электролитические осадки могут быть однофазными или многофазными. Оценить фазовую структуру образующегося на электроде бинарного

электролитического осадка можно путем исследования процесса электроокисления осадка в рамках метода ИВ.

В наших работах показано, что характер вольтамперных кривых при электроокислении сплавов зависит от того происходит электроокисление компонента из бинарного сплава селективно или равномерно. При селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, когда компоненты образуют одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС), потенциал анодного пика отличается от потенциала анодного пика чистого компонента и зависит от состава ИМС. Однако он остается постоянным и не зависит от мольной доли компонента в сплаве. При селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, образующего на электроде твердый раствор (гомогенная фазовая структура), потенциал анодного пика каждого элемента является функцией мольной доли компонента в сплаве.

Если компоненты сплава образуют эвтектическую смесь, то окисление компонентов сплава может протекать как независимо друг от друга при потенциалах электроокисления чистых компонентов, так и при одном потенциале (равномерное элект-

роокисление компонентов сплава). Обычно электроокисление компонентов сплава происходит при потенциале электроокисления более электроположительного компонента.

На базе свойств регулярных растворов разработана теория, позволяющая предсказывать величину смещения потенциала анодного пика металла при его селективном электроокислении из сплава, представляющего собой твердый раствор или ИМС. При этом учитывалось, что образование сплава приводит к изменению свободной энергии компонентов из-за выигрыша теплоты смешения. Смешанный потенциал селективно окисляющегося компонента из бинарного электролитического осадка рассчитывался в рамках приближения регулярного раствора, для которого теплота смешения оценивается через энергии парных взаимодействий или по уравнению Полинга.

Методом ИВ исследованы фазовые структуры электролитических осадков Hg–Pt и Hg–Rh, Hg–Pb, Hg–Cu и др, образующие на электроде ИМС, и поведение электролитических осадков, образующих твердые растворы: Hg–Au, Hg–Ag, Pd–Au, Ag–Au. Рассмотрен процесс растворения эвтектических сплавов на основе рения.

## **Супрамолекулярные сорбенты на основе дисперсных неорганических оксидов с фиксированными полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами в неорганическом анализе**

*В.Н. Лосев<sup>1</sup>, А.К. Трофимчук<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», 660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033, Украина, г. Киев, ул. Владимирская, 64

Развитие метода сорбционного концентрирования неорганических и органических соединений определяет поиск и разработку новых типов сорбентов, в том числе и на основе неорганических оксидов с закрепленными на их поверхности органическими соединениями, обладающими комплексообразующими или ионообменными свойствами. Наиболее часто в качестве матрицы используют оксиды кремния, из-за возможности широкого варьирования их геометрических параметров (диаметр пор, удельная поверхность), а также доступности ряда коммерческих кремнийорганических модификаторов для химического закрепления функциональных групп на поверхности кремнезема.

Проведение на поверхности кремнезема химических реакций в несколько стадий позволяет осу-

ществлять прививку практически любых соединений, однако это неизбежно ведет к неоднородности распределения функциональных групп на поверхности и плохой воспроизводимости сорбционных свойств химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) от партии к партии. Кроме того, сложности синтеза ХМК с использованием органических растворителей обуславливают их высокую себестоимость, что ограничивает их практическое использование.

Заслуживают внимания процессы модифицирования неорганических оксидов высокомолекулярными соединениями путем их нековалентного связывания с поверхностью или за счет их физической адсорбции. Наиболее перспективными для фиксации на поверхности оксидных материалов яв-

ляются полиамины. Для создания супрамолекулярных ансамблей на поверхности неорганических оксидов нами предложен полигексаметиленгуанидин линейного строения (ПГМГ), взаимодействующий с гидроксильными группами неорганических оксидов с образованием на поверхности полимерного слоя. При этом часть аминок групп ПГМГ связана с силанольными группами поверхности, а другая часть аминок групп взаимодействует с органическими реагентами с образованием водородной связи или за счет электростатического взаимодействия, посредством которых происходит закрепление органических реагентов.

При сорбции ионов металлов на таких сорбентах, с точки зрения координационной химии, образуются супрамолекулярные поверхностные комплексы, а сами сорбенты, мы считаем целесообразным, именовать «супрамолекулярными».

Следует отметить принципиальные отличия супрамолекулярных сорбентов от ХМК. Функциональные группы супрамолекулярных поверхностных ансамблей жестко не закреплены на поверхности и остается возможность их подвижности, в том числе, по механизму латеральной диффузии. Промежуточный слой между поверхностью неорганических оксидов и реагентами из полимерных молекул, через которые происходит закрепление органического реагента на поверхности, препятствует его жесткому взаимодействию с поверхностью неорганической матрицы, что позволяет сохра-

нить координирующую способность реагентов и их хромофорные свойства.

В работе иллюстрируется простота и широкие возможности целенаправленного и прогнозированного создания супрамолекулярных сорбентов на основе оксидов кремния и алюминия с фиксированными на их поверхности посредством ПГМГ комплексообразующими органическими реагентами. В качестве последних исследованы органические реагенты, с которыми комплексообразование металлов в растворах хорошо изучено и широко используется в аналитической химии.

С использованием супрамолекулярных сорбентов возможна разработка широкого круга новых экспрессных, высокоселективных и чувствительных методик сорбционно-спектроскопического (сорбционно-фотометрического, сорбционно-люминесцентного, сорбционно-атомно-абсорбционного, сорбционно-атомно-эмиссионного, сорбционно-рентгенофлуоресцентного, а также тест-методов) определения широкого круга цветных и благородных металлов.

Возможность создания на одной и той же матрице неорганического оксида одновременно нескольких супрамолекулярных ансамблей из органических молекул позволит создавать сорбенты способные извлекать группы элементов и отделять их от других групп элементов, что может иметь немаловажное значение для группового выделения элементов, в том числе радионуклидов, из техногенных растворов.

---

## **Химический состав функциональных материалов, его макро-, микро-, наноструктурная организация и методы определения**

*В.В. Малахов*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Вклад аналитической химии в установление зависимостей между химическим составом материалов, их структурой и свойствами особенно существенен на различных этапах поиска, приготовления, оптимизации и исследования всей суммы их свойств, а также при контроле процессов производства материалов и сертификации конечной продукции.

Кроме определением интегральных характеристик химического состава материалов — валовых элементного и фазового, необходимо контролировать и его микроструктурную организацию: характер распределения элементов в поверхностных слоях и в объеме матриц, а также в тонкий внутренней

структуре — в отдельных областях макро-, микро- и наноразмеров.

В настоящее время и в России, и за рубежом для решения проблем и задач диагностики и контроля функциональных материалов, определения их фазового состава и состава поверхности практически всегда применяют структурные физические методы. Это — оптическая и электронная микроскопия, дифракционные методы (рентгеновских лучей, электронов, тепловых нейтронов), рентгеноспектральные методы, Оже-электронная спектроскопия, а также ИК, КР, ТА, ЭМ, РФЭС, EXAFS, ЯГР, и др. Достоинства и ограничения этих методов общеизвестны. Роль химических методов, используемых в

рассматриваемой области материаловедения, фактически сведена к нулю из-за сложности теоретического и экспериментального учета влияния многочисленных факторов на химические процессы, на которых основаны эти методы.

В докладе обсуждаются принципиально новые возможности для определения микроструктурной организации химического состава материалов с помощью химических методов, основных на

принципах стехиографии. Такие методы позволяют исследовать материалы с заранее неизвестным составом, будь они в виде дисперсных порошков, керамики, кристаллов, тонких пленок или наноразмерных объектов, содержащих кристаллические и/или аморфные фазы постоянного и/или переменного состава. Обсуждаются вопросы теории, методологии, техники таких методов, приводятся разнообразные примеры их применения на практике.

## Атомно-спектрометрические методы анализа высокочистых веществ и функциональных материалов

*А.И. Сапрыкин*

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

Развитие современного материаловедения основано на разработке технологий глубокой очистки веществ и создании на их основе новых материалов, обладающих заданными функциональными свойствами. В значительной степени эти свойства определяются химическим составом и распределением примесей по объему материала. Прогресс в изучении влияния элементов — примесей на функциональные свойства материалов во многом определяется аналитическими возможностями методов химического анализа, которые должны обеспечивать: получение наиболее полной информации о химическом составе исследуемых материалов; возможность изучения распределения основных и примесных компонентов по объему и определение состава тонких слоев.

Для решения этих задач используют весь арсенал физико-химических методов, среди которых основными в области элементного анализа являются многоэлементные атомно-спектрометрические методы:

- атомно-эмиссионные, позволяющие одновременно определять до 50 элементов — примесей, с пределами обнаружения на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  %.
- масс-спектрометрические, позволяющие одновременно определять до 70 элементов — примесей, с пределами обнаружения на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  %.

Успешное использование этих методов для решения материаловедческих задач требует детального изучения процессов атомизации, возбуждения и ионизации аналитов в плазменных источниках: дуге постоянного тока, индуктивно связанной, искровой и лазерной плазмах, для повышения эффективности использования материала проб с целью снижения

пределов обнаружения, улучшения воспроизводимости и правильности результатов.

Другим способом улучшения метрологических характеристик атомно-спектрометрических методов является разработка комбинированных методов, включающих стадию концентрирования примесей отделением матричных элементов. Наиболее подходящими способами концентрирования для анализа высокочистых веществ являются вакуумная дистилляция, сублимация (возгонка) и отгонка основы после химических превращений.

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН сконструирована и изготовлена универсальная аппаратура, позволяющая разработать способы концентрирования для широкого круга высокочистых веществ, включая металлы (кадмий, теллур, олово, галлий, висмут, цинк и др.), их оксиды и полупроводниковые материалы (кремний, германий, соединения  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^{VI}$ ). Эти способы концентрирования в сочетании с масс-спектрометрическими и атомно-эмиссионными методами анализа концентратов микропримесей позволили разработать комбинированные химико-спектральные и химико-масс-спектрометрические методики анализа с пределами обнаружения примесей до  $10^{-7}$ – $10^{-10}$  %.

Эти методы взаимно дополняют друг друга, постоянно совершенствуется и используется для аналитического обеспечения технологий глубокой очистки металлов, получения оксидов и исследования влияния примесного состава на функциональные свойства монокристаллов (ортогерманата висмута, парателлуриата, вольфрамата и молибдата кадмия и др.), которые находят применение в солнечной энергетике, лазерной физике, медицине и пользуются устойчивым спросом на мировом рынке.



## Поликапиллярные колонки для экспрессной газовой хроматографии и их возможности

*В.Н. Сидельников*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск*

В настоящее время поликапиллярные колонки (ПКК), основанные на использовании пакетов стеклянных капилляров малого диаметра (10–100 мкм), являются одним из инструментов, позволяющих существенно (до нескольких секунд) уменьшить время хроматографического разделения в газовой хроматографии. Основой для приготовления ПКК является многоканальная трубка (МКТ), технология приготовления которой основана на перетяжке стеклянных капилляров. Описана модель, которая позволяет связать уширение хроматографического пика с дисперсией капилляров МКТ по площадям сечений. Рассмотрены возможно достижимые эффективности, которые можно получить с использованием МКТ. Обсуждаются способы нанесения хроматографического материала на стенки капилляров МКТ, которые приводят к уменьшению разности времен выхода компонента из капилляров, что позволяет получать ПКК с эффективностью до 18000 теор.тарелок на метр. Обсуждаются свойства ПКК: зависимость В ЭТТ от скорости потока газа носителя, которая является типичной в сравнении с капиллярными и насадочными колонками, а так же зависимость эффективности от фактора емкости, которая имеет другой функциональный вид. Исследование перегрузки ПКК пробой показало, что в режиме ГЖХ в нее можно ввести на два порядка больше вещества, чем в типичную капилляр-

ную колонку. Приведен ряд примеров разделения, демонстрирующих скоростные возможности колонок. Описан метод приготовления ПКК для газодсорбционной хроматографии путем создания пористого слоя сорбента с использованием золь-гель технологии. Приготовленные пористые колонки ПКК позволяют решать задачи разделения, которые невозможно решить методом ГЖХ. Приведены примеры разделения на адсорбционных колонках с пористым слоем оксида алюминия и оксида кремния, а так же рассмотрены колонки с органическим сорбентом политриметилсилилпропином. Сравняются эффективности, которые получены для ПКК различной конструкции и с различными хроматографическими материалами (жидкими фазами и сорбентами). Сформулированы технические требования к хроматографическому оборудованию, которое пригодно для работы с ПКК.

Обсуждаются области применения поликапиллярных колонок в газовой хроматографии. Рассмотрены пути дальнейшего, развития поликапиллярной хроматографии. Предполагается, что дальнейший прогресс в данной области будет связан с созданием поликапиллярных колонок для жидкостной хроматографии (ЖХ). Определены пути использования пакета капилляров для ЖХ и показаны результаты предварительных экспериментов в этом направлении.

---

## Определение химических форм микроэлементов в объектах окружающей среды. Современное состояние вопроса

*О.В. Шуваева*

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

Для мониторинга состояния окружающей среды необходима информация не только и не столько о суммарном содержании элемента в объектах биогидроценоза, сколько об их вещественном составе. Изучение превращений экотоксикантов позволяет, прежде всего, проникнуть в суть химических процессов в живой природе, а также оценивать ситуацию с позиции реальной токсичности элементов — поллютантов, определяемой химической формой,

а не самим элементом как таковым. С этой точки зрения определение химических форм элементов, несомненно, является более важной задачей, чем определение их валового содержания. Отражением реальной ситуации в данной области является постоянный рост числа публикаций, посвященных созданию новых методов и подходов для определения химических форм элементов [1].

В современной практике вещественного анализа на уровне химических элементов чаще всего применяют сложные комбинированные методы, которые в большей степени являются искусством и используются, как правило, в исследовательских целях. В то же время существует насущная потребность в более простых и доступных методиках, которые могли бы быть реализованы на базе аналитической лаборатории со стандартным оборудованием для целей рутинного анализа [2].

В рамках настоящей работы обсуждается современное состояние проблемы, а также представлены разработки Института неорганической химии СО РАН, связанные с определением химических форм наиболее важных элементов-экоотоксикантов

мышьяка и ртути в объектах окружающей среды. Среди применяемых подходов предпочтение отдано наиболее простым в реализации вариантам, связанным с использованием методов капиллярного электрофореза, термического анализа с атомно-абсорбционным детектированием, а также принципиально нового приема, основанного на биосенсорных системах.

#### Литература

1. Freddy C. Adams// J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. P.1090–1097
  2. B. Welz// Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1998. Vol. 2. P. 169–175
-

## Новый класс аналитических реагентов — азосоединения на основе димедона

Р.А. Алиева, К.Т. Махмудов

Бакинский государственный университет, Az1148, Азербайджан, Баку, ул. 3. Халилова, 23

В настоящей работе синтезирован нового класса реагентов — азопроизводных димедона, имеющих различные функциональные группы за счет смещения таутомерного равновесия — 3,3-диметил-2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)гексан-1,5-дионом (L<sub>1</sub>), 3,3-диметил-2-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо)гексан-1,5-дионом (L<sub>2</sub>), 3,3-диметил-2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо)гексан-1,5-дионом (L<sub>3</sub>), 3,3-диметил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)гексан-1,5-дионом (L<sub>4</sub>), 3,3-диметил-2-(2-гидроксифенилазо)гексан-1,5-дионом (L<sub>5</sub>). Диазотирование. 5.85 г (0.025 моль) 2-амино-4-нитро-6-сульфо-фенола-1 растворяют в 20 мл воды при слабом нагревании с добавлением 1 г кристаллического КОН. Раствор охлаждают в ледяной бане до 0 °С и прибавляют порциями 1.725 г (0.025 моль) NaNO<sub>2</sub> в течение 30 мин. Температура не должна превышать +5 °С.

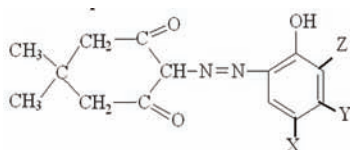
Азосочетание. К смеси 3.35 г (0.025 моль) димедона и 15 мл этанола добавляют 3 г CH<sub>3</sub>COONa. Раствор охлаждают в ледяной бане и вводят порциями суспензию диазония 2-амино-4-нитро-6-сульфо-фенола-1. В процессе сочетания следует следить за тем, чтобы pH был в пределах 8-10; по мере необходимости добавляют кристаллический CH<sub>3</sub>COONa.

Индивидуальность соединений доказана методами ИК- и <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии:

Для определения констант диссоциации реагентов использовали pH-метрическое титрование. Константы диссоциации реагентов равны: pK<sub>1</sub> = 5.61 ± 0.03; pK<sub>2</sub> = 8.74 ± 0.01 (L<sub>1</sub>); pK<sub>1</sub> = 5.90 ± 0.03; pK<sub>2</sub> = 9.67 ± 0.04 (L<sub>2</sub>); pK<sub>1</sub> = 6.17 ± 0.02; pK<sub>2</sub> = 9.93 ± 0.02 (L<sub>3</sub>); pK<sub>1</sub> = 6.26 ± 0.04; pK<sub>2</sub> = 10.05 ± 0.05 (L<sub>4</sub>); pK<sub>1</sub> = 6.38 ± 0.04; pK<sub>2</sub> = 10.22 ± 0.05 (L<sub>5</sub>). Основываясь на результаты квантово-химических расчетов, можно предположить, что pK<sub>1</sub> характеризует депротонизацию —ОН группы, находящейся в орто-положении ароматической части молекулы, а pK<sub>2</sub> — от гидразонной формы (=N—NH—) [1].

### Литература

1. Махмудов К.Т. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: БГУ, 2006. 215 с.



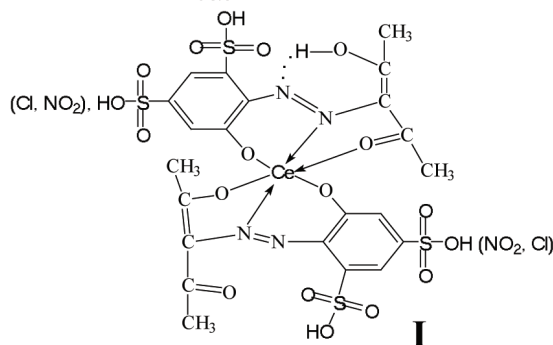
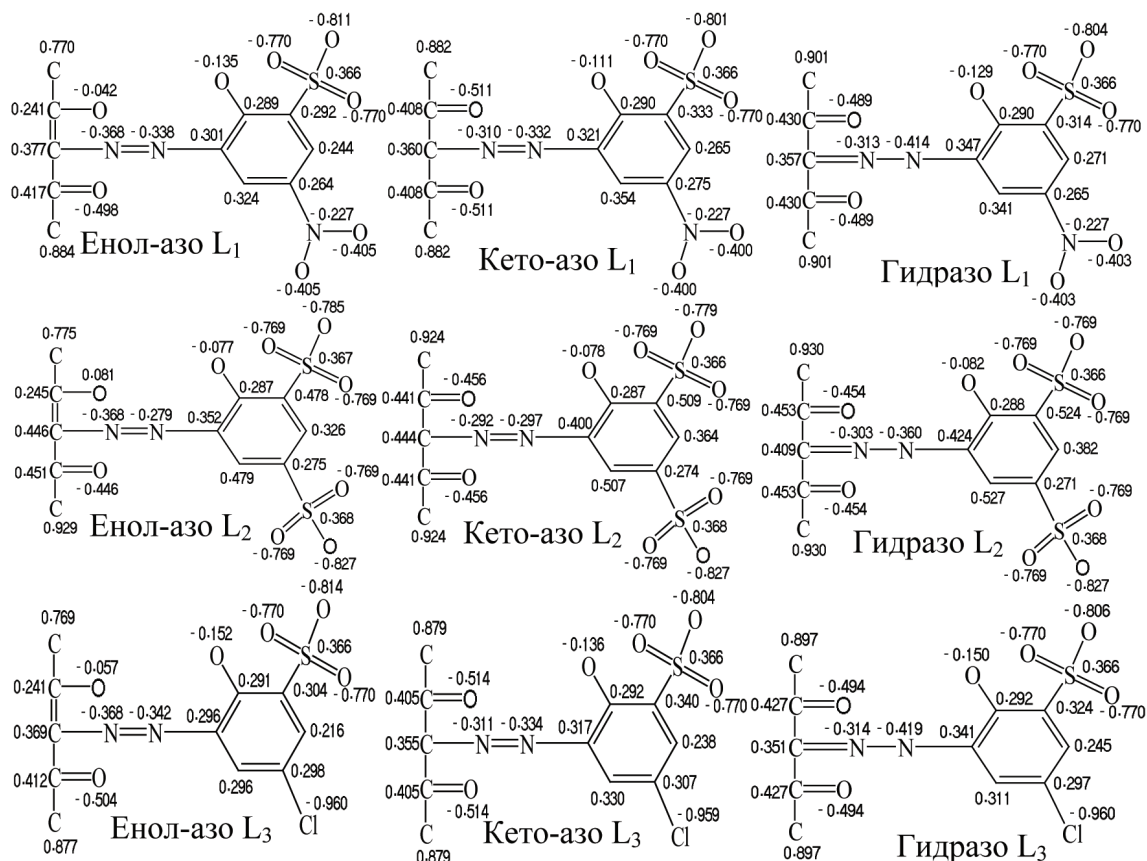
- |                                                      |                   |
|------------------------------------------------------|-------------------|
| Z = -SO <sub>3</sub> H; Y = -H; X = -NO <sub>2</sub> | (L <sub>1</sub> ) |
| X = Z = -SO <sub>3</sub> H; Y = -H                   | (L <sub>2</sub> ) |
| Z = -SO <sub>3</sub> H; Y = -H; X = -Cl              | (L <sub>3</sub> ) |
| X = Z = -H; Y = -NO <sub>2</sub>                     | (L <sub>4</sub> ) |
| X = Y = Z = -H                                       | (L <sub>5</sub> ) |

**Квантово-химические расчеты таутомерных форм азопроизводных ацетилацетона и их комплексообразование с церием (III)***Р.А. Алиева, Ф.Г. Пашаев, А.Г. Гасанов, П.Г. Гасанов, К.Т. Махмудов**Бакинский государственный университет,  
Az1148, Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова, 23*

В настоящей работе методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля квантово-химическими расчетами определены эффективные заряды атомов в таутомерных формах (енол-азо, кето-азо, гидразо) 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)пентан-2,4-диона ( $L_1$ ), 3-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо)пентан-2,4-диона ( $L_2$ ), 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо)пентан-2,4-диона ( $L_3$ ).

На основе учета  $\pi$ -электронной плотности можно считать, что более вероятен вариант I. Опыт показывает, что L реагируют с ионами церия (III) в слабокислой среде с образованием растворимых соединений желтого цвета (табл.).

Реагенты	pH <sub>опт</sub>	$\lambda_{\max}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-2}$
$R_1$	3.0	393	13	$2.88 \pm 0.01$
$R_2$	5.5	398	15	$5.00 \pm 0.01$
$R_3$	6.5	421	38	$5.75 \pm 0.01$



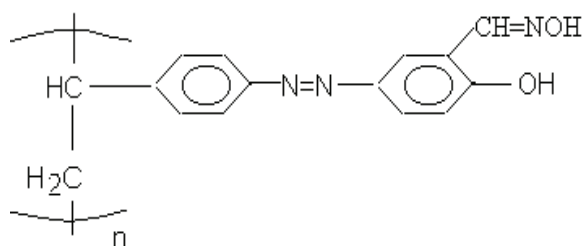
## Изучение сорбции висмута полистирол-азо-салицилальдоксимом

В.Ю. Аникин<sup>1</sup>, Н.Н. Басаргин<sup>2</sup>, Ю.Г. Розовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Курский государственный университет, 305000, г. Курск, ул. Радищева, 33

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Исследованный сорбент синтезирован в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН на основе полимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры. Сорбент представляет собой порошок темно-коричневого цвета нерастворимый в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях, состава



Определены интервалы pH оптимальной сорбции, pH 50 %-ной сорбции ( $pH_{50}$ ), а также число вытесненных протонов.

Так при сорбции висмута полистирол-азо-салицилальдоксимом степень извлечения зависит ( $\alpha$ , %) от pH среды следующим образом (рис.)

pH оптимальной сорбции 4.5–6.2,  $pH_{50}$  — 3.38, при сорбции вытесняется один протон. Теоретически рассчитано значение pH максимальной сорбции 5.10. Для расчетов константы гидролиза висмута взяты  $pK_{r1} = 1.56$ ;  $pK_{r2} = 2.00$ ;  $pK_{r3} = 2.49$ .  $pK_{\text{нон}}$  реагента = 6.74.

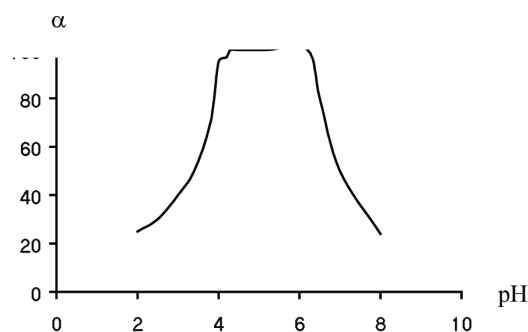


Рис. Зависимость степени сорбции ( $\alpha$ , %) висмута полистирол-азо-салицилальдоксимом от pH

## Спектрофотометрическое определение селена в природных объектах

Т.В. Антонова, В.С. Коваленко, Е.Ю. Антонюк

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, проспект Мира, 55-А

Селен относится к числу жизненно важных для организма человека микроэлементов, суточная потребность взрослого человека в селене составляет 70–350 мкг. Интервал физиологического действия селена очень узок, поэтому необходимо контролировать его содержание в воздухе, растениях, почве и продуктах питания. Наибольшей чувствительностью характеризуется методика атомно-абсорбционного определения селена в виде гидрида, однако

ее использование сдерживается высокой стоимостью применяемой аппаратуры. Более доступны спектрофотометрические и флуориметрические методики с использованием в качестве реагентов ароматических диаминов, таких как *диаминонафталин*, *диаминбензидин* и *о-фенилендиамин*. В спектрофотометрическом варианте эти реагенты обеспечивают примерно одинаковую чувствительность определения селена, наиболее доступным и



дешевым из них является о-фенилендиамин. Целью нашей работы является определение селена в биологических объектах с о-фенилендиамином. По литературным данным о-фенилендиамин применяли для фотометрического определения содержания селена в продуктах цветной металлургии, продукт взаимодействия селена (IV) с о-фенилендиамином (пиазоселенол) экстрагировали бензолом.

Оказалось, что наличие примесей серусодержащих соединений в бензоле осложняет его использование в качестве экстрагента без дополнительной очистки. Мы установили, что применение толуола для экстракции пиазоселенола не приводит к ухудшению метрологических характеристик. Степень извлечения селена за одну экстракцию достигает

98 %. Найдены оптимальные условия определения селена (IV): концентрация о-фенилендиамина в конечном разбавлении 0.1 %, pH 1–2,  $\lambda = 335$  нм. Градуировочный график линейен в области содержания селена 3.0–35 мкг в пробе. Лучшая воспроизводимость ( $s_r \leq 0.04$ ) и правильность ( $\delta = 3.0$  %) достигается при использовании метода сравнения с эталоном. Оптимизированная методика применена для определения селена в водных вытяжках почвы, растений и тканей животных (куриная печень). Методом «введено–найден» установлено отсутствие значимого влияния матрицы водных вытяжек на результат определения селена.

## Определение серы и углерода методом инфракрасной абсорбции

Т.А. Бабкина, И.В. Полежаева, Т.В. Исакова

Исследовательский и проектный центр ЗАО «ПОЛЮС», Красноярск, Россия

В лаборатории анализа минерального сырья ЗАО «Полюс» была проведена работа по определению фактической погрешности измерений содержания серы и углерода в стандартных образцах состава (ГСО) методом инфракрасной абсорбции (ИК) с использованием газоанализатора «CS-800» фирмы «ELTRA» (Германия). Эта оценка связана с необходимостью применять в работе экспрессный метод анализа золотосодержащего минерального сырья и продуктов технологического передела на газоанализаторе. Классические гравиметрические методы определения серы в минеральном сырье (Инструкции НСАМ № 1–Х, № 2–Х ВИМС) длительны и трудоемки.

Для решения этого вопроса было проанализировано 32 ГСО и 8 контрольных проб с установленным

содержанием S и C в диапазоне от 0.01 до 30.00 % и от 0.03 до 5.00 % соответственно. Для калибровки использованы образцы близкие по составу анализируемым материалам, так как на интенсивность получаемых сигналов влияет минералогический состав пробы.

В таблице приведены результаты измерений и установленные значения фактической погрешности измерений за период 2005–2007 г.

Показано, что установленные значения погрешности измерений содержания серы и углерода в СО не превышают погрешности их аттестованного значения; метод ИК-абсорбции может применяться при анализе геологических объектов и продуктов технологического передела.

Аттестованное значение / установленное значение, %				
СО	S	C	СО	S
ГСО № 520–84П (СГ–1А)	0.013 ± 0.005 / 0.0145 ± 0.005	0.04 ± 0.01 / 0.042 ± 0.009	ГСО № 8773–2006 (РВ3–8)	2.11 ± 0.05 / 2.116 ± 0.052
ГСО № 521–84П (СГД–1А)	0.014 ± 0.006 / 0.0145 ± 0.0055	0.06 ± 0.01 / 0.059 ± 0.010	ГСО № 8771–2006 (РМО–5)	13.7 ± 0.1 / 13.71 ± 0.11
ГСО № 5360–90 (ООКО–153)	0.03 ± 0.01 / 0.030 ± 0.009	0.55 ± 0.07 / 0.559 ± 0.064	ГСО № 5936–91 (ПИЭН–642)	15.26 ± 0.13 / 15.255 ± 0.121
ГСО № 5359–90 (ООКО–152)	0.04 ± 0.01 / 0.037 ± 0.009	3.6 ± 0.2 / 3.52 ± 0.23	ГСО № 5938–91 (ПИЭН–644)	28.73 ± 0.15 / 28.731 ± 0.152
СОП РЗС–1–2000	0.65 ± 0.02 / 0.653 ± 0.021	—	ГСО № 5939–91 (ПИЭН–671)	0.34 ± 0.02 / 0.342 ± 0.018

## Влияние природы полимерной матрицы на селективность сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот

Н.В. Баранова, Л.К. Неудачина

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Одним из основных критериев выбора сорбента для решения задач разделения и концентрирования как в аналитической химии, так и в промышленности или экологии является селективность. Как известно, селективность поликомплексонов зависит как от селективности соответствующего мономерного аналога, так и от влияния полимерной матрицы. С этой точки зрения вызывают интерес синтезированные нами сорбенты, содержащие функциональные группы N-арил-3-аминопропионовых кислот (ААПК), обладающие высокой селективностью по отношению к ионам меди (II).

Методом полимераналогичных превращений синтезировано три типа хелатообразующих сорбентов: карбоксиэтиламинополистирол (сорбент I) на основе линейного полистирола, карбоксиэтиламинотетрагидрофуранполистирол (сорбент II) на основе сополимера стирола и дивинилбензола (2 % ДВБ), карбоксиэтилаллиламин (сорбент III) на основе полиаллиламина. В сорбенте I фрагмент ААПК непосредственно соединен с матрицей, в соединении II — через метиленовый мостик. Сорбенты иден-

тифицированы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные свойства полученных соединений, определены концентрация и константы ионизации функциональных групп. Показано, что наличие метиленового мостика между ароматическим кольцом и фрагментом ААПК в сорбенте II уменьшает взаимодействие ароматического кольца с неподеленной парой электронов азота функциональной группы и увеличивает его основность, а, значит, и прочность образующегося соединения с ионами металлов. Установлено, что сорбция ионов меди (II) на сорбентах I и II происходит из аммиачно-ацетатных буферных растворов в интервале pH 5.5–7.5, тогда как для сорбента III сорбция наблюдается в интервале pH от 3.5 до 8.5. Показано, что сорбенты I и III при pH 6.0–7.0 по отношению к ионам меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) являются групповыми. Сорбент II практически не сорбирует другие ионы переходных металлов, кроме меди (II).

## Выбор оптимальных условий сорбции висмута полимерными хелатообразующими сорбентами на основе сополимера стирола с дивинилбензолом

Ж.В. Блинова<sup>1</sup>, Н.Н. Басаргин<sup>2</sup>, В.Ю. Аникин<sup>1</sup>, Ю.Г. Розовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>305000, г.Курск, ул.Радищева, д.33, Курский государственный университет, кафедра химии

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), г. Москва

Изученный нами процесс сорбции висмута основан на использовании моно- и дизамещенных полимерных хелатообразующих сорбентов в количестве девяти с 2-окси-азо-2'-функционально-аналитической группой: полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензол; полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлорбензол; полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-бензолсульфокислота; полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитробензол; полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфокислота; полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота; поли-

стирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота; полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-динитробензол; полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3'-карбоксы, 5'-бензолсульфокислота. Сорбенты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом были синтезированы в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН. Сорбенты представляют собой гранулы размером 0.25–1 мм темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Для исследования использовались очищенные сорбенты в H<sup>+</sup>-форме.

В ходе экспериментальной работы были определены оптимальные условия сорбции для системы «элемент–сорбент»: оптимальное значение pH растворов ( $pH_{\text{опт}}$ ), величина pH 50 %-й сорбции ( $pH_{50}$ ), оптимальное время сорбции ( $\tau_{\text{опт}}$ ) ( $t = 20 \pm 2$  °C). Результаты исследования показали, что максимальная степень сорбции висмута (95–100 %) достигается при значениях  $pH_{\text{опт}}$  1.3–4.1 в течение 10–90 минут; величина  $pH_{50}$  находится в пределах 0.5–1.7.

В качестве наиболее перспективных сорбентов для последующего концентрирования и выделения висмута из природных объектов были выбраны полистирол-2-окси-азо-2'-окси-, 5'-нитро,3'-бензолсульфокислота ( $pH_{\text{опт}}$  2.1–2.9;  $\tau_{\text{опт}}$  = 10 минут) и полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензол ( $pH_{\text{опт}}$  2.9–3.6;  $\tau_{\text{опт}}$  = 20 минут).

### Анализ анионного состава внутриклеточной жидкости водного растения (*Elodea Canadensis*) реки Енисей физико-химическими методами

Л.Г. Бондарева<sup>1</sup>, А.Г. Сургутскова<sup>2</sup>, Г.В. Бурмакина<sup>2</sup>, О.П. Калякина<sup>3</sup>, А.И. Рубайло<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ИБФ СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок

<sup>2</sup>ИХХТ СО РАН, 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42

<sup>3</sup>СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

С развитием предприятий ядерно-топливного комплекса все большие количества техногенных радионуклидов оказываются выброшенными в окружающую среду, где они активно включаются в круговорот веществ, в том числе, и в биологических средах. На динамику происходящих процессов в биохимическом цикле влияют процессы метаболизма, зависящие, в первую очередь от состава межклеточной и внутриклеточной жидкости растений и, в частности, от содержания органических и неорганических соединений в ней.

Целью настоящей работы являлось определение анионного состава биологических объектов физико-химическими методами.

Для работы использовали один из наиболее распространенных видов водных растений реки Енисей — *Elodea Canadensis*. Растения были гомогенизированы в стеклянном гомогенизаторе, с последующим отделением внутриклеточной жидкости от клеточных мембран. Перед определением методами ионной хроматографии (ИХ) и капиллярного электрофореза (КЭ) жидкость была отфильтрована через мембранные фильтры диаметром пор 0.45 и

0.2 мкм. В табл. приведены данные, полученные методами КЭ и ИХ.

Таблица. Сопоставление результатов определения содержания анионов  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$

Анион	$C \pm \Delta C$	
	ИХ	КЭ
$Cl^-$	$28.2 \pm 1.7$	$28.4 \pm 1.2$
$NO_3^-$	$19.3 \pm 2.2$	$19.3 \pm 1.75$
$PO_4^{3-}$	$24.4 \pm 1.3$	$23.9 \pm 0.8$

При сравнении данных по анионному составу внутриклеточной жидкости *Elodea Canadensis* методами ИХ и КЭ использовали стандартный статистический критерий F-распространения Фишера. Установлено, что при определении указанных в таблице анионов различие дисперсий незначимо. Таким образом, два рассмотренных метода характеризуются сопоставимой точностью измерений.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН №30.

## Экстракционно-электрофоретическое предварительное концентрирование золота смешанными мицеллами Triton N-42+АОТ

А.И. Булавченко, А.Т. Арымбаева

Институт неорганической химии им.А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3  
Новосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, пр. Пирогова, 2

Экстракционное концентрирование металлов и, в частности золота, является самым популярным и широко используемым методом предварительного концентрирования металлов. Способ отличается простотой, надежностью и хорошо сочетается с различными методами определения, что дает возможность развития гибридных методов анализа. К недостаткам экстракционного концентрирования следует отнести невысокие коэффициенты абсолютного концентрирования, находящиеся (по оценкам Ю.А. Золотова) в диапазоне от 50 до 100.

Цель представленной работы заключалась в дальнейшем развитии экстракционного концентрирования введением дополнительной стадии электрофореза. Извлеченные из исчерпываемой фазы ионы металлов восстанавливаются в обратных мицеллах до стабильных наночастиц с высоким поверхностным зарядом. Последующее наложение постоянного электрического поля ( $\sim 300$  В/см) в ячейке конденсаторного типа с горизонтальными электродами позволяет отделить мицеллы с нано-

частицами от «пустых» мицелл и получить жидкий концентрат малого объема. Наши предварительные исследования показали, что наиболее эффективное электрофоретическое концентрирование достигается в мицеллярных растворах АОТ. Однако при использовании АОТ коэффициент распределения золота (III) не превышает 5. В случае Triton N-42 (оксиэтилированный ПАВ) экстракция протекает намного более эффективно (коэффициент распределения достигает  $10^3$ ), однако электрофоретическая подвижность наночастиц золота незначительна и время проведения электрофореза резко увеличивается. Решением проблемы было проведение экстракции золота мицеллярным раствором Triton N-42; восстановление золота (III) до наночастиц гидразином; добавление АОТ с целью образования смешанных мицелл и проведение электрофореза. В результате на стадии электрофореза получено дополнительное  $\sim 1.5 \cdot 10^3$  концентрирование.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 05-03-32308 и Рособразования № 456.

## Определение углерода в карбидах тугоплавких металлов

Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко

Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Физические и химические свойства карбидов тугоплавких металлов (Ti, W, Mo, Nb, Cr) зависят от содержания в них углерода. При этом значение имеет как общее количество углерода в образце, так и наличие в нем свободного углерода. Наличие свободного углерода указывает на то, что изделия из этого материала не будут соответствовать необходимым требованиям (недостаточная прочность, хрупкость и др.). Поэтому необходимо иметь надежные, экспрессные методы определения как общего, так и свободного углерода в карбидах. Методы определения общего углерода в большинстве своем вполне надежны и хорошо отработаны, созданы газоанализаторы, позволяющие быстро и точно определять содержание углерода в различных объектах. Определение несвязанных форм углерода сложнее

и требует специального подхода в зависимости от анализируемого образца.

Определение содержания углерода проводили на газоанализаторе «Метавак-СS».

Установлено, что для определения свободного углерода в карбидах Ti, W, Mo, Nb возможно применение химического метода, основанного на том, что свободный углерод не растворяется в минеральных кислотах и их смесях, а карбиды растворяются. После растворения карбидов оставшийся нерастворенным углерод отфильтровывали, высушивали, переносили в фарфоровую лодочку и сжигали. Полученные результаты показали допустимое содержание свободного углерода в указанных объектах. Что касается карбидов хрома, то до сих пор не удалось найти такого растворителя, который полностью

растворял бы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , не растворяя свободного углерода. Также не удается окислить свободный углерод, оставив карбид в виде нерастворимого осадка. Изучение кривых окисления карбидов хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  при температурах от 400 до 1000 °C пока-

зало, что окисление начинается при 640–660 °C, в то время как свободный углерод окисляется при 600 °C. На этом основано определение свободного углерода в карбидах хрома.

## Методы определения ароматических альдегидов. Место фотометрии

*А.А. Бурмистрова, С.Ю. Доронин*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1*

Ароматические альдегиды широко применяются как душистые вещества в парфюмерии, являются сопутствующими продуктами органического синтеза. Они относятся к токсическим веществам (ПДК 5 мг/м<sup>3</sup>). Актуален вопрос разработки эффективных методов их определения в объектах окружающей среды (вода, воздух), фармацевтических препаратах, алкогольных напитках и т.д.

Указанной проблеме посвящено более 50 работ. Наиболее распространены хроматографические (ВЭЖХ, ГХ, ЖХ, ГЖХ и ТСХ) и спектрофотометрические методы анализа этих веществ. Основные метрологические характеристики хроматографических методов: диапазон определяемых содержаний 0.02–2.0 мкг/мл, предел обнаружения 0.05–0.15 мкг/мл, погрешность определения 2–5 %.

Спектрофотометрия основана на взаимодействии альдегидов с такими реагентами как антипирин, *n*-аминоантипирин, *n*-аминофенол, дифениламин, 2,4-динитрофенилгидразин и т.д. (диапазон определяемых содержаний 0.1–20 мкг/мл; предел обнаружения 0.3–1.0 мкг/мл, погрешность определения 2–10 %). Доступность и эффективность фотометрического метода обеспечила ему широкое распространение, но актуальным является вопрос

снижения предела обнаружения, уменьшения погрешности определения.

В настоящей работе предложен способ фотометрического определения бензальдегида и его производных (диметиламино-, метокси-, нитро-, хлор- и дисульфо-) с 2,4-динитрофенилгидразином в мицеллярных средах катионных, анионных и неионных ПАВ.

В присутствии катионных ПАВ (цетилпиридиний хлорид) имеет место солубилизация гидрофобных отрицательно заряженных аци-солей 2,4-динитрофенилгидразонов, что позволяет получать гомогенные, устойчивые в течение 5–6 часов, пригодные для фотометрирования растворы при комнатной температуре. Указанные факты положены в основу разработки быстрых безэкстракционных методик фотометрического определения ароматических альдегидов. Данный подход позволяет также приблизить метрологические характеристики фотометрических определений к хроматографическим методикам: диапазон определяемых содержаний 0.06–2.30 мкг/мл, предел обнаружения 0.05–0.25 мкг/мл, относительное стандартное отклонение 2–5 %.

## Локальная диагностика методом КР-микроспектроскопии продуктов реакций монохлорида индия с хлоридами ряда элементов

*Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев*

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

Лазерная КР-спектроскопия зарекомендовала себя как эффективный метод вещественного анализа гетерогенных реакционноспособных образ-

цов, образующихся на отдельных этапах разнообразных технологических процессов. Подключение КР-микроскопа позволяет проводить локальный



распределительный микроанализ — например, для определения неоднородностей вещественного состава на микроучастках (размером  $\sim 1 \text{ мкм}^2$ ) образцов, исследования тонких пленок, микровключений и дефектов. Этот современный аналитический метод был использован нами для идентификации продуктов реакций монохлорида индия, являющегося сильным восстановителем, с хлоридами некоторых поливалентных элементов высших степеней окисления.

Соответствующие соли выдерживали совместно в течение 7–10 часов при различных температурах (до  $350^\circ\text{C}$ ) в эвакуированных и запаянных кварцевых ампулах, затем охлаждали. Солевые образцы, перемещенные в сухом боксе в герметичные микрокуветы, исследовали на выбранных микроучастках под микроскопом Рамановского микроскопа-спектрометра «Renishaw U1000» (Великобритания) ( $\text{Ar}^+$ -лазер с  $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ , мощность до  $100 \text{ мВт}$ , объективы  $\times 20$ ,  $\times 50$ ).

Установлено, что основными конечными продуктами взаимодействия  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  с расплавленным  $\text{InCl}$  являются хлорокомплексы  $\text{In}[\text{AlCl}_4]$ ,  $\text{In}[\text{GaCl}_4]$ ,  $\text{In}_2[\text{ZrCl}_6]$  и  $\text{In}_2[\text{HfCl}_6]$ , содержащие тетраэдрические анионы  $[\text{MCl}_4]^-$  алюминия и галлия с  $\nu_1(\text{A}_1) = 355$  и  $349$ ,  $\nu_2(\text{E}) = 130$  и  $120$ ,  $\nu_3(\text{F}_2) = 490$  и  $379$ ,  $\nu_4(\text{F}_2) = 183$  и  $158 \text{ см}^{-1}$  соответственно и октаэдрические  $[\text{MCl}_6]^{2-}$  анионы циркония и гафния с  $\nu_1(\text{A}_{1g}) = 334$  и  $342$ ,  $\nu_5(\text{F}_{2g}) = 152$  и  $158 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. В бинарных же системах монохлорида индия с трихлоридом таллия, с тетрахлоридами титана, олова и германия и с пентахлоридами элементов V группы Периодической системы между исходными компонентами протекают окислительно-восстановительные реакции, сопряженные с реакциями комплексообразования.

На примере представленных исследований рассматриваются методические особенности проведения локального распределительного вещественного микроанализа с помощью микроспектроскопии.

## Вещественный анализ продуктов реакций, протекающих в среде агрессивных сжиженных газов, методом КР-спектроскопии

Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев, В.Н. Стрекаловский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Описан опыт применения КР-спектроскопии для организации вещественного анализа *in situ* при разработке нетрадиционных приемов синтеза простых и комплексных соединений в среде агрессивных сжиженных газов, в частности, хлоре и хлороводороде. Жидкие безводные  $\text{Cl}_2$  (сильнейший окислитель) и  $\text{HCl}$  (еще мало изученный растворитель) имеют при комнатной температуре высокие давления паров (соответственно до 8 и до 50 атм), что необходимо учитывать при постановке методик спектроскопических исследований. Последние разработаны нами на базе Раман-спектрометров «Microprobe MOLE» и «Renishaw U1000»:

— исследования в макрокамере спектрометра «Microprobe MOLE», Франция ( $\text{Ar}^+$ -лазер с  $\lambda = 514.5 \text{ нм}$  мощностью до  $600 \text{ мВт}$ , напряжение на ФЭУ  $1.3 \text{ кВ}$ , чувствительность усилителя  $2 \cdot 10^{-9} \text{ А}$ ). В этом случае образец находится непосредственно в стеклянном (кварцевом) запаянном сосуде, установленном на подвижном штативе. Аппаратура позволяет точное перемещение ячейки в различных направлениях, что дает возможность проводить вещественный анализ интересующей зоны реакции. При регистрации спектров КР используется опти-

ческая схема рассеяния под углом  $90^\circ$ ;  
— регистрация под микроскопом спектрометра «Renishaw U1000», Великобритания, оборудованного notch-фильтром и CCD камерой ( $\text{Ar}^+$ -лазер, мощность до  $100 \text{ мВт}$ , объективы  $\times 20$ ,  $\times 50$ ). В этом случае запаянный кварцевый капилляр (или ампула) с образцом закрепляется на подвижной стеклянной подставке. Вертикально падающий луч лазера фокусируется внутри капилляра, например, на участке поверхности гетерогенного образца размером в несколько  $\text{мкм}^2$ , а рассеянный собирается под углом  $180^\circ$ .

Отдельные методические приемы проведения вещественного анализа подробнее рассматриваются на примере исследований по синтезу и идентификации комплексных хлоридов различных элементов, образующихся при окислении жидким хлором при комнатной температуре их низших хлоридов в плавах с хлоридами одно- и двухвалентных металлов или при совместной выдержке некоторых солей, например,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{MeCl}$  ( $\text{Me}$  — щелочной металл),  $\text{PCl}_5$  и  $\text{MCl}_n$  ( $\text{M}$  — многовалентный металл с  $n \geq 2$ ) в среде безводного жидкого хлороводорода.

## Применение новых фосфорорганических соединений для экстракционного группового концентрирования благородных металлов

И.Ю. Воронова<sup>1</sup>, В.И. Меньшиков<sup>1</sup>, С.Ф. Малышева<sup>2</sup>, Н.А. Белогорова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

<sup>2</sup>Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

При определении элементов платиновой группы (ЭПГ), золота и серебра в геохимических объектах приходится иметь дело с низкими концентрациями этих элементов, требующими, во-первых, отделения от основы и, во-вторых, концентрирования определяемых элементов. Общепринятые методы подготовки проб к анализу таковы, что определяемые элементы переводятся в кислотные растворы. В этом случае перспективным методом концентрирования элементов и отделения их от матрицы является жидкостная экстракция.

В данной работе нами была оценена возможность применения новых фосфорорганических соединений тристирилфосфина (ТСФ) и трис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (ТФФС) для экстракционного группового концентрирования благородных металлов с отделением ЭПГ от золота и серебра.

Ранее данные соединения были исследованы нами в качестве индивидуальных экстрагентов для всех указанных элементов.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о том, что тристирилфосфин является перспективным для внедрения в практику аналитической химии как групповой экстрагент для селективного отделения и концентрирования благородных металлов, в том числе, находящихся в реальных геологических матрицах. При этом указанные элементы могут быть определены на уровне: Au и Ag  $10^{-7}\%$ ; Pd  $10^{-6}\%$ ; Pt  $10^{-5}\%$ . Отличительными качествами тристирилфосфина являются высокие избирательность и полнота извлечения благородных металлов, что подтверждается сравнительным определением. Тогда как трис(2-фенилэтил)фосфинсульфид может быть предложен как реагент для отделения Au и Ag от Pt, Pd, Ru при малом времени экстракции, т.к. равновесие для Ag и Au достигается уже при 3–5 минутах экстракции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (интеграционный проект № 32)*

## Современные приборы для термического анализа производства «NETZSCH», Германия

В.П. Вяткин

*Российское Представительство «NETZSCH» Региональное представительство по Сибири и Дальнему Востоку, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, Красноярский Научный Центр СО РАН*

Компанией «NETZSCH» впервые в мире запущен в серийное производство прибор синхронного термического анализа с разрешением весов в нанোগраммовом диапазоне. Новый прибор STA 449 F1 имеет разрешение по массе 25 нг при весе образца (с тиглем) до 5 г., диапазон измерений массы 0–5 г., возможность установки двух печей одновременно (из набора шести различных печей), в том числе печь с атмосферой водяного пара. Возможна установка автоподатчика образцов, глубокий вакуум, система снижения содержания кислорода при измерениях в инертной среде, самый низкий дрейф весов (менее 1 мкг/час), реальные измерения дифференциальной сканирующей калориметрии, в том

числе при температурах ниже 150 °С, точность измерения теплоемкости на стандартном металлическом образце  $\pm 1\%$ , измерения в магнитном поле и в режиме термомодуляции. Реализована возможность подключения масс-спектрометра и Фурье-ИК спектрометра одновременно. Возможна комплектация приборов для работы в агрессивных средах.

Новая линейка приборов серии F учитывает самые разнообразные пожелания пользователей. Выпускаются приборы термоанализа как для исследовательских целей с непревзойденными характеристиками, так и для малобюджетных лабораторий контроля качества с невысокой стоимостью, но способных выполнять самые различные производс-

твенные задачи. Все приборы имеют модульное исполнение, позволяющее минимизировать комплектацию и стоимость прибора, при этом приборы способны максимально полно выполнять необходимые задачи. Каждая комплектация любого при-

бора уникальна и предназначена под конкретные применения.

А также оборудование для разработки и тестирования огнеупоров и керамики, расширенное программное обеспечение, например, «ТЕРМОКИНЕТИКА», «Разделение пиков», «Чистота» и другие.

<b>DSC</b>	Дифференциальная сканирующая калориметрия	180–1650 °C
<b>DTA</b>	Дифференциальный термический анализ	150–2400 °C
<b>TGA</b>	Термогравиметрический анализ	комн–2400 °C
<b>STA</b>	Синхронный термический анализ	150–2400 °C
<b>DIL</b>	Дилатометрия	260–2800 °C
<b>TMA</b>	Термомеханический анализ	150–1000 °C
<b>DMA</b>	Динамический механический анализ	170–600 °C
<b>DEA</b>	Диэлектрический анализ	150–375 °C
<b>TCT</b>	Термическая проводимость	180–1500 °C
<b>LFA</b>	Метод лазерной вспышки	170–2000 °C

## Оптические чувствительные элементы на основе полиметакрилатной матрицы

*Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина, Г.М. Мокроусов*

*Томский государственный университет, 635040, г. Томск, пр. Ленина, 36*

Иммобилизованные аналитические реагенты широко применяют для создания чувствительных оптических элементов. В качестве аналитического сигнала используют, в основном, параметры спектров поглощения, диффузного отражения или люминесценции. Наиболее просто измеряется оптическая плотность прозрачных полимерных пленок (мембран). В связи с этим предпочтительнее использовать для разработки сенсоров прозрачные матрицы. Поэтому исследования ведутся в области создания прозрачных матриц, позволяющих сохранить как аналитические свойства иммобилизованных реагентов, так и оптические свойства исходной матрицы.

Нами получены чувствительные оптические элементы на основе прозрачной полиметакрилатной матрицы (ПММ) с иммобилизованными реагентами для железа (II, III), меди (II), серебра (I), ртути (II), суммарного содержания тяжелых металлов, аскорбиновой кислоты, фторидов и хлоридов.

Иммобилизацию аналитических реагентов осуществляли в статическом режиме. ПММ выдерживали в водных, водно-органических или органичес-

ких растворах. ПММ не влияет на спектроскопические и химико-аналитические свойства реагентов. Спектры поглощения модифицирующих реагентов и продуктов аналитической реакции, образующихся в твердой фазе при ее контакте с определяемым элементом, в растворе и в ПММ совпадают. Иммобилизованные реагенты и продукты аналитических реакций также не влияют на прозрачность ПММ, что позволяет с высокой точностью проводить непосредственное измерение оптических характеристик чувствительного элемента.

Исследование сорбции определяемых элементов на модифицированной реагентами ПММ также проводили в статических условиях в зависимости от pH раствора, времени контакта фаз, концентрации элемента в растворе, объема раствора и присутствия посторонних веществ. На основании проведенных исследований предложены оптимальные условия твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения элементов с использованием прозрачной ПММ. Разработанные чувствительные оптические элементы апробированы на реальных объектах.

## Определение функциональных кислородсодержащих групп наноконпозиционных углеродных материалов

Т.С. Головизина, Л.М. Левченко, В.Н. Митькин, В.Е. Керженцева

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

Известно, что количество адсорбируемого вещества зависит от величины поверхности, а селективность сорбента определяется химическим составом поверхностного слоя. Разработка способов получения новых сорбентов на углеродных наноконпозиционных материалах предполагает изучение процессов окисления углеродной поверхности. Целью данной работы явилось определение кислородсодержащих (гидроксильных, фенольных, карбоксильных) групп титриметрическим методом на образцах углеродного материала марки «Техносорб», окисленных в течение часа 2–30 % раствором пероксида водорода при температурах 23 °С–70 °С (НУМС–О).

Методика определения кислородсодержащих групп заключалась в следующем: навеску 1 г углеродного композита НУМС–О заливали 100 мл 0.1 N раствором  $\text{NaHCO}_3$ , либо 0.1 N  $\text{NaOH}$ , затем выдерживали в течение часа в растворе  $\text{NaHCO}_3$  и в течение суток в растворе  $\text{NaOH}$ , после чего раствор

отфильтровывали, брали аликвоты и оттитровывали 0.1 N раствором  $\text{HCl}$ . Результаты определения содержания карбоксильных и фенольных групп в окисленных образцах НУМС приведены в таблице.

Т а б л и ц а. Результаты определения кислородсодержащих групп в окисленных углеродных материалах

$T$ , °С, окисл.	$\text{C H}_2\text{O}_2$ , %	Содержание $\text{COO}^-$ , %	$\Sigma\text{OH}^-$ , %
70	10	$1.2 \pm 0.1$	$2.05 \pm 0.03$
70	20	$1.65 \pm 0.09$	$2.7 \pm 0.1$
70	30	$3.03 \pm 0.09$	$3.32 \pm 0.05$

Показано, что окисленный 30 % раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температуре 70 °С углеродный материал содержит наибольшее количество кислородсодержащих групп, а именно карбоксильных. Прослеживается зависимость содержания кислородсодержащих групп от концентрации пероксида водорода.

## Концентрирование некоторых переходных металлов на модифицированном полисилоксане

А.Я. Голуб<sup>1</sup>, Л.К. Неудачина<sup>1</sup>, Ю.Г. Ятлук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 620083, г.Екатеринбург, пр. Ленина, 51

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620041

г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ Академическая, 22/20

Концентрирование является одной из основных стадий в спектроскопическом определении примесных концентраций цветных металлов. Сорбционные методы концентрирования широко применяются с целью извлечения микроколичеств металлов из промышленных растворов и объектов окружающей среды.

Нами впервые золь-гель методом синтезирован ряд полисилоксанов, модифицированных N- и S-группами. В процессе синтеза гидролизующийся алкоксисилан конденсируется с модифицирующим реагентом, вследствие чего формируется разветвленная структура связей  $\text{—Si—O—}$ , а функциональные группы закрепляются на поверхности матрицы и в ее объеме, что обеспечивает более высокую емкость сорбента, по сравнению с аналогами, полученными путем ковалентной иммобилизации молекул модификатора на поверхности носителя.

В данной работе исследованы сорбционные свойства полисилоксана, содержащего тиокарбамидные группы (ПСХМТ), по отношению к ионам  $\text{Co (II)}$  и  $\text{Ni (II)}$ . Удельная поверхность сорбента, определенная методом низкотемпературной десорбции азота, составляет  $180.77 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Установлено, что извлечение  $\text{Co (II)}$  происходит в диапазоне pH от 4 до 6,  $\text{Ni (II)}$  — при pH 6–7, причем концентрирование не является количественным (коэффициент извлечения для обоих металлов колеблется около 30 %). Выше pH 8 сорбируемость снижается за счет увеличения растворимости матрицы. В кислых средах коэффициенты извлечения снижаются за счет гидролиза силоксановых связей матрицы и конкурентного взаимодействия ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  с силанольными группами поверхности сорбента.

Изучение изотерм сорбции показало, что равновесная емкость ПСХМТ по ионам Ni (II) (350 мкмоль/г) больше, чем по ионам Co (II) (70 мкмоль/г), что объясняется большей устойчивостью комплексов никеля (ряд Ирвинга — Вильямса) и большим

сродством Ni (II) к донорному атому серы, за счет которого идет комплексобразование металла с функциональными группами сорбента.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-03-32863-а.*

## **Исследование сорбционного концентрирования серебра (I) и палладия (II) из азотнокислых растворов на анионитах при их совместном извлечении**

*Н.Г. Горяева, О.Н. Кононова*

*ФГОУ ВПО ИЕиГН «Сибирский федеральный университет», 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

В настоящее время требуется разрешение задачи, связанной с разработкой и усовершенствованием новых селективных методов концентрирования серебра и палладия при их извлечении из вторичного сырья. Одним из наиболее перспективных способов для этого считается сорбционный с использованием ионитов. Особый интерес представляет также исследование взаимного влияния серебра и палладия при их сорбции из азотнокислых растворов.

Для сорбционного концентрирования были использованы аниониты отечественного производства АВ-17-8, АН-251 и Purolite (Великобритания) А 500 и S 985 в хлоридной форме. Исходные концентрации контактирующих растворов палладия и серебра были  $5 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-2}$  моль/л, что соответствует производственным условиям.

В системе высокоосновных ионитов при концентрации сорбируемых металлов  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л процент извлечения составляет 85–90 %, что соответствует результатам извлечения серебра и палладия на данных анионитах из индивидуальных растворов. При повышении содержания обоих металлов в растворе в два раза, сорбция серебра (I) протекает намного хуже, и процент извлечения

снижается до 3–4 %, когда сорбционные показатели по отношению к ионам палладия (II) практически не изменяются, сохраняясь на достаточно высоком уровне — 85–90 %. При исследовании совместного концентрирования серебра и палладия на низкоосновном ионите АН-251, как в области низких, так и более высоких содержаний металлов ( $5 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-2}$  моль/л) в различных соотношениях предпочтительная сорбция наблюдается по отношению к ионам палладия (II) 80–100 %. Такая избирательность обусловлена сродством исследуемого анионита к ионам палладия (II), обладающим большим зарядом по сравнению с комплексными ионами серебра (I). Ионит S985, содержащих в своей структуре полиаминные группировки, проявляет наибольшую селективность по отношению к ионам серебра (I) при различном их соотношении в пределах исследуемых концентраций, составляя 98–100 % для серебра и достигая 60–100 % по палладию, в силу высокой обменной емкости. Таким образом, данные системы могут быть рекомендованы для концентрирования серебра (I) и палладия (II) из азотнокислых растворов при совместном присутствии.

## **Особенности кинетики окисления в кислородной плазме молекул аренов в нанофрагментах пекового волокна**

*В.М. Григорьев, В.П. Бервено, М.В. Корниевич, Л.И. Щукин*

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, КФ, 650099, Кемерово, Советский пр., 18*

По Р.В. Hirsch (1954), D.P. Riley (1943) углеродные материалы, угли, полученные при нагревании до 800–900 °С состоят из трехслойных ассоциатов молекул аренов с размером  $L_a$  до 2–3 нм.

Цель работы — изучение механизма окисления в низкотемпературной кислородной плазме (НТКП) молекул аренов в элементарных текстурных фрагментах углеродных материалов (пек



— 40–80 °С, окисленное и не окисленное пековое волокно — 50–90 °С).

Сравнивали экспериментальные и расчетные значения скорости потери массы из моделей последовательно-параллельного и последовательного выгорания центральной и боковой молекул в ЭТФ. В первой модели предполагается после выгорания первой центральной молекулы ЭТФ параллельное выгорание боковой в этом же ЭТФ, и следующей центральной в другом ЭТФ. При этом первый излом на графике изменения массы образца от длительности окисления определяется полным выгоранием самой активной части молекул, а скорость уменьшения массы — суммой скоростей горения всех молекул. По второй модели сначала выгорают центральные во всех ЭТФ, и только после этого в них начинают окисляться боковые молекулы. Первое изменение скорости окисления здесь определяется полным выгоранием только центральных молекул, второе — боковых, а скорость уменьшения

массы — скоростью горения одного типа молекул — центральных, или боковых.

В качестве критериев соответствия предлагаемой модели окисления реальному механизму использовали — во-первых, соотношение масс центральных и боковых молекул в ассоциатах: оно постоянно и не зависит от условий окисления исследуемого материала, и, в соответствии с рентгенодифракционными данными, составляет 1:2. Во-вторых, скорость процесса с увеличением его продолжительности уменьшается. На кинетических кривых зависимости убыли массы образцов от времени окисления выделяются 3 линейных участка, 4-й — логарифмический. Эффективный порядок процесса на линейных участках — нулевой, на логарифмическом — первый.

Установили, что реальный процесс соответствует второй модели: при окислении изученных образцов в НТКП сначала выгорают центральные молекулы во всех ЭТФ частицы, и только после этого в них начинают окисляться и выгорать боковые молекулы.

## О возможности анализа поверхностей твердых материалов методом ИК-спектроскопии

*Е.Е. Гринберг, В.Б. Жаданов*

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ». 107076, Москва, Богородский вал, 3*

Малолетучие алканы (минеральные масла) — компоненты растворителей, используемых при предварительной и финишной обработке поверхностей электронных и оптических элементов.

Наиболее универсальным способом обнаружения малых количеств загрязняющих компонентов является экстракция масел четыреххлористым углеродом (ЧХУ) твердых материалов с их последующим определением спектральными методами (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия). Из перечисленных выше методов обнаружения к наиболее экспрессным и чувствительным можно отнести метод ИК-спектроскопии, так как ЧХУ в области 3200–2700 см<sup>-1</sup> обладает высокой прозрачностью даже при значительных толщинах слоя.

Если твердый материал представляет собой пластину, пропускающую более 1 % излучения в области 3200–2700 см<sup>-1</sup>, возможно определение масла на поверхности методом дифференциальной спектроскопии.

Исследована возможность определения масла на поверхности пластин из синтетического диоксида кремния, бромистого калия, хлористого натрия,

монокристаллического кремния, а также природных материалов. Количество масла определяли по величинам оптической плотности в максимумах полос антисимметричных валентных колебаний связей —CH<sub>2</sub> (2925 см<sup>-1</sup>).

Для всех материалов, при использовании пластин предел обнаружения составил 0.01–0.02 мг/см<sup>2</sup> в зависимости от прозрачности пластин. Для природных материалов пределы обнаружения масел зависят от качества обработки поверхности образцов и их пористости и могут находиться в интервале 0.01–0.5 мг/см<sup>2</sup>.

Экстракция масла из материалов с использованием ЧХУ зависит от природы материала, его дисперсности, времени контакта, и т.д., вследствие чего этот метод нельзя признать достаточно универсальным. В то же время, если в твердом материале содержится ≥ 5 % масла, то целесообразно снимать ИК-спектр таблетки из бромистого калия с маслом в области и определять количество масла из калибровочного графика по полюсе 2925 см<sup>-1</sup>.

Изучена кинетика экстракции масел с поверхности и показана слабая зависимость ее от характера материала и сильная от температуры.

## Систематические ошибки термогравиметрического анализа координационных соединений платиновых металлов связанные с сорбцией газов и образованием прочных соединений

А.И. Губанов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаевна СО РАН, 630090,  
г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3  
Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2

Термогравиметрический анализ платиновых элементов известен уже несколько веков, при помощи него устанавливались формулы координационных соединений, и сделана попытка установления атомной массы рутения. Современная термогравиметрия является одним из самых точных методов анализа, стандартное отклонение, вызванное случайной ошибкой, может составлять 0.001 %.

Нами в ходе термического анализа в атмосфере водорода широкого ряда координационных соединений, как «классических», так и двойных комплексных солей, обнаружены систематические ошибки, связанные с сорбцией водорода на конечных продуктах, являющимися как чистыми платиновыми металлами, так и их сплавами между собой или с переходными металлами. Координационные соединения содержащие Pt или (и) Pd при термоллизе дают системы в которых систематическая ошибка может достигать 1–2 %, что превращает метод из сверхточного в полуколичественный. Не «безгрешны» и остальные платиновые металлы (Ru, Os, Rh, Ir), хотя их сорбционные свойства в отношении во-

дорода значительно меньше, но систематическая ошибка принимает значительные размеры. Отжиг и закалка образца после восстановления в водороде в атмосфере гелия при 700–900 °С позволяет практически полностью удалить водород, и избавиться от систематической ошибки.

Ряд координационных соединений, как оказалась, не возможно подвергнуть анализу на содержание металлов термогравиметрическим методом из-за образования прочных, зачастую летучих веществ, как правило, имеющих природу кластерных соединений. Так вещества, содержащие галогенид ионы и Re, при термоллизе могут образовывать зафиксированные нами  $Re_3I_9$ , что приводит к ошибке до 3 %. Ошибка при анализе координационных соединений Rh с фторид ионом достигает 30 %, что мы связываем с летучими фторидами родия. К сожалению, методов устранения такого типа ошибок нами не найдено. Единственным выходом является при термическом анализе учитывать природу соединений и критически подходить к полученным впервые результатам.

## Влияние природы растворителя на светопоглощение и флуоресценцию N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-анизидина

Е.В. Дедюхина<sup>1</sup>, О.В. Евдокимова<sup>1</sup>, Н.В. Печищева<sup>1</sup>, Л.К. Неудачина<sup>2</sup>, Е.В. Осинцева<sup>2</sup>, К.Ю. Шуняев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН

<sup>2</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького, г. Екатеринбург

N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-анизидин (I) является селективным реагентом для спектрофотометрического определения меди (II) [1]. Флуоресценция водных растворов I, зависимость ее интенсивности от концентрации меди в растворе исследована в [2]. В настоящей работе впервые получены спектры поглощения, возбуждения и регистрации флуоресценции I в растворителях различной природы.

Установлено, что спектры флуоресценции I в неводных растворителях состоят из двух полос (предположительно более коротковолновая относится к локально-возбужденному состоянию, а ма-

лоинтенсивная вторая является полосой внутримолекулярного переноса заряда). При переходе к неводным растворам происходит синий сдвиг полос флуоресценции и повышение их интенсивности, в апротонных полярных растворителях интенсивность флуоресценции I выше, чем в протонодонорных. Влияние неводных растворителей на спектры поглощения I аналогично влиянию увеличения pH в водных растворах — появляется третья полоса поглощения.

Построены зависимости положения максимума полос флуоресценции от ориентационной полярности.

зуюмости растворителя  $v_{\max} = f(\Delta F(n, \epsilon))$ . Одной из причин, определяющих отличие характера полученных зависимостей для  $I$  от соответствующих зависимостей для 4-N,N-диметиламинобензонитрила [3] (типичного представителя веществ, обладающих двойной флуоресценцией), может быть различие природы и положения заместителей в бензольном кольце, влияющих на распределение электронной плотности в молекуле.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для разработки флуориметрических методик.

### Литература

1. Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков и др. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т.41. Вып. 3. С. 119–122.
2. Евдокимова О.В., Дедюхина Е.В., Печищева Н.В. и др. //Тез. докл. XVII Уральской конференции по спектроскопии. Новоуральск. 2007. С. 157–158.
3. Zachariasse K.A., Grobus M., Tauer E.//Chem. Phys. Lett. 1997. №274. P. 372–382.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07–03–96098) и Президиума УрО РАН.*

## Применение физико-химических методов в анализе наночастиц серебра и хромата свинца, полученных в обратных мицеллах Triton N–42

*М.Г. Демидова<sup>1,2</sup>, Т.Ю. Подлипская<sup>1</sup>, А.И. Булавченко<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

В настоящее время вещества в наноразмерном состоянии актуальны в качестве новых объектов современных методов анализа. Благодаря поверхностной активности они могут адсорбировать различные соединения, используемые при их синтезе, что приводит к изменению свойств, размера и морфологии наночастиц.

В качестве объектов анализа были выбраны наночастицы Ag и PbCrO<sub>4</sub>, полученные в обратном-мицеллярных системах на основе оксиэтилированного нонилфенола Triton N–42 (ПАВ). Частицы выделены разрушением мицеллярного раствора добавлением ацетона (Ag) и бензилового спирта (PbCrO<sub>4</sub>). Образцы исследовали методами ПЭМ и РФА. Установлено наличие лишь одной фазы, кристаллическая структура которой и параметры элементарной ячейки совпадают с литературными данными (PDF №04–0783; 38–364). Средний размер частиц для Ag равен (75 ± 25) нм и PbCrO<sub>4</sub> — (25 ± 5) нм. Методом микроанализа определено содержание C, H, N. Оно составило 0.25; 0.27; ≤ 0.05 % в случае

Ag и 1.62; ≤ 0.30 % в случае PbCrO<sub>4</sub>. Концентрацию Triton N–42 определяли после азотнокислого растворения образцов и последующей экстракции хлороформом и гептаном методом спектрофотометрии по поглощению ароматического кольца. Показано снижение содержания ПАВ в ходе промывки с 2.0–2.5 до 0.05–0.5 %. Завышенная концентрация углерода в PbCrO<sub>4</sub>, объясняется использованием при промывке раствора АОТ. Методом ИК-Фурье спектроскопии при сопоставлении спектров наночастиц Ag и чистого Triton N–42 в таблетках KBr установлено присутствие не только ПАВ, но и следов гидразина и ацетона. Содержание Triton N–42 составило 0.5 %, что совпало с результатами спектрофотометрического метода. Кроме того, по изменению интенсивности полос Triton N–42 установлено взаимодействие полярной части молекулы ПАВ с поверхностью наночастиц.

*Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 05–03–32308 и Рособразования № 456.*

## Разработка и оптимизация условий пробоподготовки для определения общего содержания селена в растительном сырье и БАД методом ИВ

В.И. Дерябина

Томский сельскохозяйственный институт, 634009, г. Томск, ул. К. Маркса, 19

Известно, что селен образует ряд летучих соединений (гидрид, хлорид, бромид, оксид и т.д.), которые позволяют концентрировать его и/или отделять от матрицы с последующим определением различными методами.

Для определения содержания общего селена предложены: схема анализа, исключая стадия минерализации, основанная на отгонке общего селена в виде бромида с последующим получением сигнала селена (IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии; установка для отгонки и методика пробоподготовки.

Поиск оптимальных условий пробоподготовки проведен на модельных растворах с помощью факторного планирования эксперимента. В качестве функции отклика  $Y^*$  выбрана концентрация селена, полученная после отгонки общего селена в виде  $SeBr_4$ . Для поиска оптимума функции отклика применен метод крутого восхождения и исследование поверхности отклика в районе экстремума прове-

дено используя центральное ортогональное композиционное планирование. После проверки значимости коэффициентов по критерию Стьюдента и адекватности модели по критерию Фишера, получено уравнение регрессии, адекватно описывающее поведение исследуемой системы.

Полученному уравнению соответствует трехмерная поверхность, отражающая экспериментальную зависимость отклика  $Y^*$  от времени и температуры отгонки  $SeBr_4$ .

Получены оптимальные условия пробоподготовки: объем пробы  $2\text{ см}^3$ , объем серной кислоты  $5\text{--}6\text{ см}^3$ , температура отгонки  $250\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$ , время отгонки 60 мин и проведен анализ растительного сырья (донник лекарственный, мята перечная) и БАД («Селен-Актив» и «Сел-Плекс») на содержание общего селена.

Показано, что более 90 % общего селена отгоняется в течение 60–90 мин. Погрешность методики составляет не более 26 %.

## К исследованию состава неупорядоченных фаз оксидов методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света

Л.В. Ермакова, В.Н. Стрекаловский<sup>1</sup>, Э.Г. Вовкотруб<sup>1</sup>, В.Г. Бамбуров

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Функциональные свойства, такие как термическая устойчивость и ионная проводимость, во многом определяются составом и структурой образующихся твердых растворов. В данной работе показана возможность использования метода спектроскопии КРС для определения областей существования замещенных твердых растворов  $Bi_{2-x-y}Tm_xNb_yO_{3+\delta}$  с флюоритоподобной структурой. Приведена сравнительная характеристика сведений об однофазности образцов, полученная из данных рентгенофазового анализа и спектроскопии КРС.

Твердые растворы на основе оксида висмута, стабилизированного катионами тулия и ниобия, синтезированы методом твердофазного синтеза. Спектры комбинационного рассеяния света изучае-

мых твердых растворов регистрировали на КР-микроспектрометре 1000 фирмы Renishaw (Англия) в диапазоне  $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Для возбуждения спектров КР использовали излучение аргонового лазера ( $\lambda = 514.5\text{ нм}$ , мощность  $50\text{--}100\text{ мВт}$ ).

Рентгенографически (дифрактометр DMAX 2200/PC Rigaku, Япония) установлено образование ряда твердых растворов  $Bi_{1.95-x}Tm_xNb_{0.05}O_{3.05}$  с флюоритоподобной структурой и пространственной группой  $Fm\bar{3}m$

(где  $0.2 \leq x \leq 0.9$ ). Параметры элементарных ячеек для различных составов изменялись от  $5.527$  до  $5.408\text{ \AA}$ .

Проведенные исследования показали, что КР-спектры твердых растворов в рамках пространственной группы чувствительны к изменению состава. На основании спектров КР уточнена область существования флюоритоподобных твердых растворов, несколько отличающаяся от информации, полученной из рентгенографических исследований.

Причиной расхождения в данных является различие в чувствительности дифракционных методов и методов колебательной спектроскопии к координации атомов в кристаллической решетке.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (НШ-5138.2006.3 и НШ-8380.2006.3) и интеграционного проекта 5-5-Б.*

## Влияние ионных равновесий на качество химического анализа

*Н.А. Ермакова, Л.А. Волкова*

*ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет», 625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10*

Обеспечение контроля за качеством аналитических определений является актуальной задачей современной аналитической химии. Несмотря на быстрые темпы развития приборостроения для химического анализа, что дает возможность упростить аналитические процедуры, ускорить проведение анализа, а также проводить определения микроколичеств компонентов, особенно остро стоит проблема учета состава пробы. При анализе реальных образцов, например, проб природных объектов огромное влияние на качество результатов оказывает поликомпонентность, присутствие мешающих ионов, взаимодействие компонентов пробы с образованием различных комплексов.

Представлены результаты теоретического и экспериментального исследования спектрофотометрическим, потенциометрическим, кондуктометрическим методами протолитических равновесий и равновесий реакций комплексообразования в растворах, содержащих смеси ионов металлов и анионы аминополикарбоновых и оксикислот. Установлены состав и области преобладания различных комплексных форм — протонированных и нормальных моно-, гомо- и гетерополиядерных комплексных

соединений, рассчитаны константы равновесия и диаграммы распределения.

На примере систем медь–висмут–цитрат, кобальт–висмут–цитрат, никель–висмут–цитрат, медь–никель–цитрат, медь–кобальт–цитрат показано, как влияют условия эксперимента в многокомпонентных растворах на аналитические характеристики (точность (правильность и прецизионность), воспроизводимость, селективность) спектрофотометрического определения тяжелых металлов в различных объектах. Протолитические равновесия и образование различных форм комплексов влияют на положение и интенсивность аналитического сигнала, изменяют форму спектральной кривой.

В случае образования полиядерных соединений присутствие ионов висмута, не имеющего полос поглощения в видимой области спектра, вызывает увеличение оптической плотности цитратных растворов меди, никеля, кобальта, и приводит к получению недостоверных результатов.

Сформулированы практические рекомендации по определению оптимальных условий фотометрирования при анализе металлов в различных объектах.

## Интерактивно-графический интерфейс программы DDM полнопрофильного анализа поликристаллов

*А.Н. Залого<sup>1</sup>, Л.А. Соловьев<sup>2</sup>, И.С. Якимов<sup>1</sup>, Я.И. Якимов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт цветных металлов Сибирского федерального университета, 660025, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95*

<sup>2</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, Красноярск, пр. К. Маркса, 42*

В докладе сообщается о разработке графического пользовательского интерфейса (GUI) для консольной версии новой программы полнопрофильного анализа DDM [1] для уточнения кристаллических структур и нестандартного количественного рентгенофазового анализа многофазных порошковых

образцов. Метод DDM (Derivative Difference Minimization) основан на минимизации функционала:

$$\Phi(\bar{P}) = \sum_{i=1}^{N\theta} \sum_{k=1}^{N_w} w^k \left[ \frac{\partial^k}{\partial \Theta^k} (I_o(\Theta_i) - I_c(\bar{P}, \Theta_i)) \right]^2$$

где  $I_o(\Theta_i)$  и  $I_c(P, \Theta_i)$  — экспериментальные и расчетные профильные интенсивности,  $P$  — вектор параметров,  $\Theta_i$  — угол дифракции.

Вместо выполняемой в методе Ритвельда [2] минимизации невязки между экспериментальной и расчетной дифрактограммами, DDM минимизирует производные разностной кривой. Такой подход позволяет уйти от необходимости моделирования и уточнения кривой фона. За счет нивелирования систематических ошибок, связанных с моделированием фона, обеспечивается более высокая точность полнопрофильного уточнения, например, локализация атомов водорода. Как и программы метода Ритвельда, DDM оперирует сотнями параметров,

вследствие чего ее консольное исполнение с привязкой задаваемых текстовых данных к функциональным параметрическим переменным слишком сложно в эксплуатации. GUI заменяет функционально-ориентированное задание значений параметров на проблемно-ориентированное и обеспечивает интерактивное управление программой. GUI DDM содержит навигатор, иерархию окон: «задача», «фаза», «атом», «невязка» и т.п. для ввода данных и оценки результата, функции: «отката», контекстно-чувствительной помощи, сохранения схемы уточнения для воспроизведения в других задачах или обучения пользователей.

## ИК-спектры поглощения оксихлоридов LaOCl и SmOCl

*И.Д. Закирьянова, В.А. Кочедыков*

Контроль состава электролита играет определяющую роль как при проведении физико-химических исследований, так и в химическом производстве. При изучении состава вещества широко применяется метод ИК-спектроскопии поглощения (чувствительность метода порядка  $10^{-4}$  %, позволяющий проводить качественный и количественный анализ, основанный на исследовании ИК-спектров.

При электролитическом получении металлов РЗЭ из хлоридных расплавов не исключен контакт электролита с воздухом, что приводит к образованию оксихлоридов, затрудняющих процесс производства. Наличие оксихлоридов в расплавах можно определить, регистрируя ИК-спектры застывших проб.

Цель работы состояла в регистрации ИК-спектров поглощения оксихлоридов лантана и самария, сведения о которых в литературе отсутствуют.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре SPECORD M-80. Образцы готовили методом прессования в таблетки с наполнителем KBr. При этом масса наполнителя составляла 600 мг, а масса анализируемого оксихлорида 3 мг. На рисунке

приведены ИК-спектры поглощения со указанием характеристических частот. Полученные данные качественно согласуются с имеющимися в литературе для изоструктурного NdOCl.

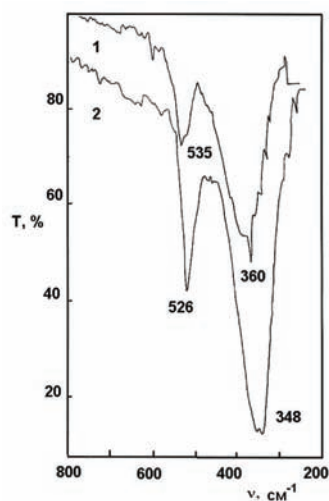


Рис. ИК-спектры поглощения оксихлоридов SmOCl (1) и LaOCl (2)

## Количественный анализ промышленных оксидов РЗЭ

*И.Д. Закирьянова, В.А. Кочедыков, И.В. Корзун*

Ранее [1] нами методом ИК-спектроскопии поглощения были исследованы промышленные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ). Обнаружено, что оксиды цериевой подгруппы в своем составе кроме

адсорбированной воды имеют гидроксиды и карбонаты РЗЭ, в то время как диоксид церия и оксиды иттриевой подгруппы их не содержат.



Методы «мокрой» химии могут дать лишь полуколичественную оценку содержания гидроксидов и карбонатов в оксидах РЗЭ и не позволяют разделить адсорбированную воду и гидроксиды. В данной работе для определения состава оксидов было использовано сочетание результатов синхронного термического анализа и данных по идентификации продуктов химических реакций, получаемых методом ИК-спектроскопии.

Термическое разложение содержащихся в оксидах РЗЭ примесей изучали на термоанализаторе STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH (Германия), позволяющем проводить одновременно исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG) в широком температурном диапазоне.

ИК-спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M-80 в диапазоне от 4000 до 300 см<sup>-1</sup>.

Так, по ИК-спектрам поглощения было установлено, что при нагревании образцов до ~200 °С имеет место десорбция молекул воды; в температурном

диапазоне от 200 до 450 °С гидроксиды РЗЭ разлагаются до оксидов; а при дальнейшем нагревании до ~850 °С происходит разложение карбонатов.

Изменение веса образца в соответствующих температурных диапазонах, определяемое по данным термогравиметрии, позволило рассчитать содержание в нем адсорбированной воды, гидроксида и карбоната РЗЭ. Данные для некоторых промышленных оксидов приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Содержание в оксиде РЗЭ, %	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Адсорбированная вода	0.41	0.35	0.54	0.80
Гидроксид РЗЭ	40.07	20.47	13.93	—
Карбонат РЗЭ	10.98	5.5	3.04	—

### Литература

1. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Акашев Л.А. // Аналитика и контроль. 2006. т.10. № 2. С.172–174.

## Применение нового волокнистого хитозан-углеродного сорбента для концентрирования меди (II)

Л.А. Земскова, А.В. Войт, Т.Б. Емелина, Л.Н. Куриленко

Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159

Аналитический контроль содержания тяжелых металлов в природных и промышленных стоках является важной экологической проблемой. К таким металлам относится медь, предельно допустимая концентрация которой в природных водах колеблется в диапазоне 1–100 мкг/л. Такой уровень определяемых содержаний трудно достижим для типовых физико-химических методов анализа, поэтому возникает необходимость в разработке новых способов концентрирования ионов тяжелых металлов с последующим определением различными методами. Наиболее эффективным приемом при определении микроколичеств элементов является концентрирование с использованием волокнистых сорбентов, характеризующихся лучшими кинетическими свойствами по сравнению с традиционными гранулированными сорбентами.

Была исследована возможность сорбционного концентрирования ионов меди (II) из водопроводной воды и сильноминерализованных растворов типа морской воды на углеродном волокнистом материале (УВМ) Актилен Б, модифицированном

хитозаном. Иммобилизацию хитозана в нерастворимой форме проводили электрохимическим способом в фоновом электролите NaCl на УВМ, используемом в качестве электрода, при потенциале –900 мВ. Изучены сорбционные характеристики хитозан-углеродного материала ХУМ (–900) в статических условиях. Определена сорбционная емкость из водных и водно-солевых растворов. Кинетику сорбции меди (II) изучали методом сорбции из ограниченного объема. Обработка экспериментальных данных показала, что сорбция меди сорбентом идет в смешанно-диффузионном режиме.

Определение меди (II) в водопроводной воде проводили из пробы объемом 500 мл с использованием патрона с навеской ХУМ (–900) 0.1 г при скорости пропускания 1 мл/мин.

При использовании концентрирования меди (II) из водопроводной воды с последующим атомно-абсорбционным определением ее в элюате удалось снизить предел обнаружения на 1–2 порядка и определить ее содержание на уровне ПДК и ниже.



## ИК-спектроскопические исследования наногибридных композиционных материалов с полимеркремнеземной матрицей

*Б.Д. Кабулов, К.А. Ахунджанов, Ф. Юнусов, С.В. Залялиева, С.С. Негматов, О.О. Шпигун<sup>1</sup>*

*ГУП Научно-технологический комплекс «Фан ва тараккиет»  
Ташкентский государственный технический университет, Ташкент  
<sup>1</sup>Московский государственный университет, Москва  
700174, Мирза Голиб, 7а, Ташкент, Узбекистан*

Разработка пористых композиционных наногибридных материалов является одной из важных задач в современной нанотехнологии получения сорбционных материалов. Необходимым условием, предъявляемым к подобным материалам является наличие достаточно жесткой матрицы, способной выдерживать высокие рабочие давления и тем самым сохраняя структурные характеристики. В большой степени это характерно силикагелям и пористым стеклам, которые являются наиболее признанными и широко применяемыми в химии сорбционных материалов.

Основным достоинством силикагелей является то, что они не набухают и не сжимаются при любых условиях сорбции, а мягкость гидрофильного покрытия позволяет варьировать в широких пределах удельной поверхностью, объемом пор и ковалентно связывать с фазами, содержащими различные функциональные группы.

Особенно представляет интерес полученный наногибридный композиционный материал на основе поликапроамида с полимеркремнеземной

матрицей. Так как в этом случае поликапроамид представляет собой частично кристаллический материал, для макромолекул которого характерна высокая степень пространственной регулярности, т. е. стереорегулярность в расположении функциональных групп, обладающих небольшим объемом, и возможность возникновения межмолекулярных взаимодействий, способствующих образовывать взаимопроникающие сетки с плотной упаковкой макромолекул. Сила межмолекулярных взаимодействий, действующие при этом, обусловлена в основном образованием водородных связей.

ИК-спектроскопические исследования показывают, что наиболее конформационно чувствительной является полоса, обозначаемая как амид V. В спектре  $\alpha$ -модификации поликапроамида эта полоса лежит при  $691\text{ см}^{-1}$ . Во всех спектрах, наногибридных поликапроамидкремнеземных материалов полосы при  $930\text{ см}^{-1}$  и  $691\text{ см}^{-1}$  не обнаруживаются и наблюдается снижение интенсивности полосы при  $960\text{ см}^{-1}$ .

## Изменение электропроводности углеродного волокна при модификации в кислородной плазме

*С.С. Квон, В.П. Бervено, Л.И. Щукин*

*Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии  
СО РАН, г. Кемерово, 650099, Советский проспект, 1*

Устойчивость углеродного волокна к окислению, в частности кислородной плазмой, является одной из основных его качественных характеристик как армирующего и радиопоглощающего материала в композитах, использующихся в экстремальных условиях. Его экранирующие свойства зависят от изменения электропроводности при окислении.

Цель работы: изучить взаимосвязь изменения электропроводности и диаметра углеродного моноволокна из изотропного каменноугольного пека при окислении в низкотемпературной кислородной плазме.

Окисление в НКТП проводилось при температуре образца  $70^\circ\text{C}$ , со скоростью подачи кислорода  $5\text{ мл/мин}$  при давлении  $2\text{--}5\text{ мм.рт.ст.}$  Плазма возбуждалась с помощью генератора УВЧ-30. Сопротивление единичной нити волокна измерялось на зажимной длине  $20\text{ мм}$ . Диаметр волокна оценивался по дифракционной картине полученной от лазера с длиной волны  $0.63\text{ мкм}$ .

Объемное сопротивление УВ при окислении течении  $150\text{ мин.}$  существенно не изменяется. При этом его диаметр уменьшается от  $33.65\text{ мкм}$  до  $21.98\text{ мкм}$ .

Установлено, что при повышении температуры и одновременном вакуумировании неокисленного УВ, его электропроводность увеличивается, а при последующем охлаждении не возвращается к исходному значению. Последнее может быть связано

с десорбцией кислорода из объема волокна и освобождением носителей заряда, которые были захвачены растворенными в углеродной матрице электроакцепторными молекулами кислорода.

---

## **Структурно-термодинамический анализ тяжелых нефтяных остатков методом импульсного ядерного магнитного резонанса**

*Р.А. Кемалов, С.М. Петров, С.В. Борисов, А.Ф. Кемалов*

*Казанский государственный технологический университет, г. Казань, ул. К. Маркса, 68*

Продукты глубокой переработки нефти представляют собой сложную систему, состоящую из высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ. Исследование их состава и строения, структуры, а также изучение структурно-динамических параметров, характеризующих динамику молекулярной подвижности таких систем, представляет актуальную задачу, как в теории строения нефтяных дисперсных систем, так и в разработке технологий нефтепереработки. Вместе с тем, исследование тяжелых нефтяных остатков сопряжено с большими трудностями обусловленными сложностью состава и строения компонентов, что существенно ограничивает информативность стандартных химических и физических методов анализа. Одними из приемлемых и широко используемых методов анализа являются ИК, ЭПР, ЯМР-спектроскопия и жидкостная адсорбционная хроматография. Для структурно-термодинамического анализа тяжелых нефтяных остатков в представленной работе предлагается метод импульсного ядерного магнитного резонанса. Высокая информативность параметров о свойствах исследуемого вещества, сравнительная простота экспериментального оп-

ределения этих параметров, а также надежность теоретической интерпретации данных позволяют выделить его в самостоятельный физический метод исследования. Объектом исследования выбран процесс окисления гудронов Елховского нефтеперерабатывающего управления ОАО «Татнефть» и Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода ОАО «Таиф-НК», обусловленный актуальной задачей связанной с расширением сырьевой базы для получения качественных битумов за счет вовлечения в их производство остатков парафинафтенного основания. Полученные результаты по данным ядерного магнитного резонанса: времена спин-спинных релаксаций и населенностей протонов фаз при фазовых переходах, а так же изменения энергии активации, энтальпии энтропии, межпротонные расстояния в фазах дают объемную информацию о характере межмолекулярных взаимодействий в исследуемом объекте. Результаты работы могут найти свое применение в технологических процессах нефтеперерабатывающей промышленности, где необходимы знания о строении и структуре сырья, продуктов.

---

## **Новые материалы для полупроводникового анализа**

*И.А. Кировская, О.Т. Тимошенко, Т.Н. Филатова, Е.Г. Шубенкова, О.Н. Дубина, А.В. Шеденко, И.Ю. Касатова, А.Л. Чалова*

*Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11*

При возрастающем уровне требований к эффективности контроля окружающей среды и различных технологичных и бытовых объектов весьма

перспективным является метод оперативной диагностики и контроля, базирующийся на системе полупроводниковых сенсоров — датчиков [1]. Со-

здание последних предусматривает получение новых материалов, изучение их кислотно-основной, адсорбционно-зарядовой чувствительности к детектируемым частицам, кинетических особенностей формирования соответствующих сенсорных откликов.

В работе анализируются результаты получения и исследования в указанном плане новых полупроводниковых систем — твердых растворов при сравнении с бинарными соединениями и расширении арсенала тестовых адсорбатов. В качестве таковых были взяты кислород, оксид и диоксид углерода, диоксид азота, аммиак, ацетон и др., молекулы которых отличаются значениями донорных и акцепторных чисел, дипольного момента и общей поляризуемостью.

Определены сила, природа, концентрация кислотных центров, изменение последней при экспонировании в газах и изменении состава систем. Сделано предварительное заключение о поведении их поверхностей по отношению к выбранным адсорбатам.

Величины адсорбции изученных газов составляют  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль/м<sup>2</sup>. На основе кривых температур-

ной 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», «кислотно-основная характеристика–состав» удалось выявить адсорбенты, наиболее избирательно чувствительные по отношению к определенному газу.

Так, по отношению к аммиаку и ацетону ими оказались твердые растворы  $(\text{GaSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ , по отношению к оксиду и диоксиду углерода — GaAs и InP соответственно, к диоксиду азота — InSb, к кислороду — CdS. Проведена также работа по обеспечению одновременного контроля формы импульса адсорбата и сигнала сенсора — датчика.

### Литература

1. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: ОмГТУ, 2001. — 175 с.

---

## Селективный анализ и каталитическое обезвреживание на полупроводниках

*И.А. Кировская, Т.Л. Букашкина, Е.И. Быкова, Е.В. Миронова, С.О. Подгорный, И.А. Кубрина*

*Омский государственный технический университет 644050, г. Омск, пр-т Мира, 11*

Данная работа посвящена исследованию систем типа  $A^{III}B^V-A^{II}B^{VI}$  [1] с целью поиска новых материалов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью по отношению к токсичному газу — оксиду азота (IV). Чувствительность поверхности оценивали по изменению электропроводности.

Проведенные исследования показали: в ряду  $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_{0.97}(\text{CdTe})_{0.03} \rightarrow (\text{InSb})_{0.93}(\text{CdTe})_{0.05}$  наиболее чувствительным к присутствию  $\text{NO}_2$  является твердый раствор  $(\text{InSb})_{0.95}(\text{CdTe})_{0.05}$ , который к тому же проявляет и высокую селективность по отношению к данному газу. С повышением температуры чувствительность всех образцов к  $\text{NO}_2$  возрастает. При этом наблюдается значительное изменение удельной электропроводности образцов в присутствии  $\text{SO}_2$  (33 % от сигнала на  $\text{NO}_2$ ) и  $\text{CO}$  (16 % от сигнала на  $\text{NO}_2$ ) при содержании данных газов, сопоставимом с содержанием  $\text{NO}_2$ .

Установлено, что в рассматриваемом случае время релаксации составляет 2–5 минут, в зависимости от концентрации  $\text{NO}_2$ . По сравнению с пред-

ложенным ранее в литературе чувствительным элементом на основе сульфида свинца, восстановление пленки  $(\text{InSb})_{0.95}(\text{CdTe})_{0.05}$  происходит значительно быстрее и не требует дополнительного нагрева. Выполненные прямые исследования каталитических свойств компонентов системы  $\text{InSb}-\text{CdTe}$  по отношению к реакции селективного восстановления оксида азота (IV) аммиаком указали на высокую каталитическую активность CdTe и твердых растворов, содержащих 3 и 5 % (мол.) InSb, уже при комнатной температуре: степень превращения  $\text{NO}_2$  в стационарных условиях составляет 80.4, 96.0 и 65.2 % соответственно. Наибольшей степени превращения  $\text{NO}_2$  при  $x = 0.03$  отвечают и наибольшие величины его адсорбции в тех же условиях ( $T, P$ ).

На основании проведенных исследований даны рекомендации по применению твердого раствора  $(\text{InSb})_{0.95}(\text{CdTe})_{0.05}$  в качестве активного элемента сенсора — датчика на  $\text{NO}_2$  и твердого раствора  $(\text{InSb})_{0.97}(\text{CdTe})_{0.03}$  — в качестве катализатора обезвреживания  $\text{NO}_2$ .

**Литература**

1. Кировская И.А. Возможные пути регулирования свойств поверхности алмазоподобных по-

лупроводников и некоторые аспекты их реализации // Неорганические материалы, 1994. Т. 30. № 2. С. 144–152.

## Первичные преобразователи сенсоров — датчиков на основе системы GaSb–ZnTe

И.А. Кировская, Л.В. Новгородцева, М.В. Васина

Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

В работе речь идет о получении новой полупроводниковой системы — твердых растворов замещения  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , изучении их адсорбционных свойств и применении для изготовления сенсоров — датчиков экологического назначения [1].

Твердые растворы получали методом изотермической диффузии бинарных соединений, адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания и измерения электропроводности [1].

Величины адсорбции изученных газов на всех компонентах системы GaSb–ZnTe составляют  $\alpha \cdot 10^{-4}$ – $\alpha \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>2</sup>.

Опытные зависимости адсорбции  $\alpha_p = f(T)$ ,  $\alpha_T = f(P)$ ,  $\alpha_T = f(t)$  данного газа на всех компонентах системы GaSb–ZnTe имеют сходный характер. Они свидетельствуют о росте величины адсорбции с температурой, т. е. о ее преимущественно химической активированной природе, начиная с 313, 323–343, 363 К соответственно для аммиака, оксида углерода и кислорода. Преимущественно химическую активированную природу адсорбции газов в заданных температурных условиях подтверждают результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов энергии активации ( $E_a$ ) и термодинамических характеристик адсорбции ( $q_a$ ,  $\Delta S_a$ ).

На основе анализа полученных результатов с учетом кислотно-основных и электрофизических свойств поверхности адсорбентов и электронного строения молекул адсорбатов установлен механизм адсорбции [1].

При сопоставлении бинарных соединений и твердых растворов системы GaSb–ZnTe как адсорбентов по отношению к изученным газам ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ) установлены сходство и различие в их поведении. Отражением специфических особенностей твердых растворов, как многокомпонентных систем, является наличие экстремумов на диаграммах «адсорбционная характеристика ( $\alpha$ ,  $q_a$ ,  $E_a$ )–состав».

Использование диаграмм «адсорбционная характеристика–состав» позволило найти наиболее активные по отношению к  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  компоненты системы — твердые растворы  $(\text{GaSb})_{0.95}(\text{ZnTe})_{0.05}$ ,  $(\text{GaSb})_{0.15}(\text{ZnTe})_{0.85}$ ,  $(\text{GaSb})_{0.90}(\text{ZnTe})_{0.10}$  соответственно, на основе которых созданы сенсоры — датчики на микропримеси указанных газов.

**Литература**

1. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. — 175 с.

## Исследование сорбционных свойств природных сорбентов

М.А. Киселёва, Л.Н. Скворцова, Л.Н. Наумова, Л.Н. Гаева

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

При растущем загрязнении вод поверхностных водоемов, связанном с деятельностью промышленных и сельскохозяйственных предприятий, все более актуальной становится проблема их очист-

ки. Для ее решения перспективно использование эффективных и дешевых природных сорбентов, к числу которых относятся торф и активированный уголь.

Данная работа посвящена изучению возможности извлечения токсичных веществ – фенола и щавелевой кислоты из водных растворов торфами Орловского месторождения: верховом со степенью разложения 5–10 %, низинном (степень разложения 25–30 %) и активированным углем.

Изучены физико-химические свойства сорбентов; исследованы кинетика сорбции, влияние кислотности среды, концентрации сорбируемых веществ, навески сорбента и др. факторов на степень извлечения. Данные по избирательности сорбции свидетельствуют о том, что низинный торф обладает лучшей сорбционной способностью по сравнению с верховым. Вероятно, это связано с тем, что низинный торф имеет более высокую степень разложения и на своей поверхности содержит большее число функциональных групп, участвующих в сорбции изучаемых веществ. Исследование влияния pH раствора на избирательность сорбции показало, что при увеличении pH раствора от 2 до 9 сорбция

фенола на торфах снижается в 2 раза, щавелевой кислоты на угле в 10 раз. Это указывает на донорно-акцепторное взаимодействие между фенолом и функциональными группами гуминовых и фульвокислот при сорбции фенола на торфах. При сорбции щавелевой кислоты на активированном угле, поверхность которого содержит гидроксильные группы, рост pH смещает реакцию обмена  $\text{OH}^-$ -ионов на оксалат-ионы в обратную сторону. Механизм сорбции фенола и щавелевой кислоты подтвержден методом ИК-спектроскопии. Уменьшение концентрации щавелевой кислоты при контакте с углеродным сорбентом происходит также, как показано в работе, за счет окислительно-восстановительных реакций.

Полученные в настоящей работе данные указывают на возможность извлечения фенола низинным торфом до 50 %, щавелевой кислоты активированным углем до 100 %.

## Определение тория (IV) в контурных водах АЭС после предварительного концентрирования полимерными хелатными сорбентами

О.В. Кичигин<sup>1</sup>, О.А. Носова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Курский институт экологической безопасности, 305019, г. Курск, ул. Малых, 125

<sup>2</sup>Курский институт социального образования (филиал) Российского государственного социального университета, 305000, г. Курск, Серегина, 16-а

Торий относится к группе токсичных радиоактивных элементов. Возможности существующих методов анализа не всегда достаточны для определения микроколичеств элементов в объектах сложного состава. Отсюда важна разработка простых, доступных, высокочувствительных методик определения тория в природных и технических объектах сложного состава на уровне значительно ниже ПДК.

Нами разработана методика и в настоящей работе приведены результаты сорбционно-спектрофотометрического определения (мониторинга) Th (IV) в контурных водах Курской АЭС (таблица). Точность определения устанавливали с использованием метода добавок.

Условия концентрирования: масса сорбента — 100 мг, pH 3.4, время перемешивания — 20 минут, десорбция — 2 М раствор  $\text{HNO}_3$ . Концентрацию тория в элюате определяли на спектрофотометре

СФ-46 по предварительно построенному градуировочному графику в условиях:  $\lambda = 665 \text{ нм}$ , 6 М  $\text{HNO}_3$ ,  $l = 1 \text{ см}$ .

Т а б л и ц а . Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения тория в контурных водах Курской АЭС с использованием сорбента полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота ( $V = 1000 \text{ мл}$ ;  $n = 7$ ;  $P = 0.95$ )

Дата отбора проб	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	$s_r$
01.10.2005 г.	0	$6.66 \pm 0.08$	0.04
	5	$11.71 \pm 0.10$	0.07
17.10.2006 г.	0	$7.78 \pm 0.09$	0.04
	5	$12.73 \pm 0.10$	0.08
04.10.2007 г.	0	$8.50 \pm 0.08$	0.05
	5	$13.47 \pm 0.07$	0.06

## Реакционная способность молекул аренов в нанофрагментах углеродного волокна

С.Е. Козодеев, В.П. Бервено, Л.И. Щукин, М.В. Корниевич

Кемеровский государственный университет ИХТТМ СО РАН, Кемеровский филиал

Первая стадия получения пористых углеродных материалов — синтез углеродной матрицы с необходимыми для формирования пор нанофрагментами. Механизм формирования нанофрагментов, избирательного окисления центральных молекул нанофрагментов углеродной матрицы мало изучен.

Цель работы — исследовать формирование нанофрагментов углеродного волокна (УВ) из пека и особенности реакционной способности ароматических молекул в них по данным окисления в низкотемпературной кислородной плазме (НТКП), оценить распределение электронной плотности (ЭП) в ассоциированных молекулах в нанофрагментах углеродной матрицы с помощью квантовохимического моделирования.

Методика работы. Структуру, состав анализировали по данным дифракции рентгеновских лучей, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Изменение химической активности аренов в пеке, пековом и углеродном волокнах оценивали по данным окисления их в НТКП. Распределение зарядов в ассоциированных аренах определяли по данным

квантовохимического моделирования с помощью полуэмпирического метода (PM-3) в Win MORAC (оболочка Chem Office 2005). В результате работы выявлено следующее:

1. Пек, пековое, углеродное волокно состоит из нанофрагментов — ассоциатов, включающих три молекулы.
2. В трехмолекулярных ассоциатах повышенная скорость окисления в НТКП свойственна центральной молекуле.
3. Увеличенная ЭП на концевых атомах углерода центральных молекулах ассоциатов с тремя и более молекулами определяет их повышенную реакционную способность (в сравнении с внешними молекулами) в НТКП, а также при окислительной активации при формировании молекулярных пор.
4. Повышенная ЭП на концевых атомах углерода центральных молекул в нанофрагментах углеродных материалов — пакетах молекул аренов — формируется за счет ее уменьшения на внутренних атомах углерода в молекулах.

## Определение кислорода и азота в тугоплавких соединениях

Т.В. Колмогорова, Л.Ю. Булдакова, В.Т. Суриков, М.Ю. Янченко

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Важнейшие проблемы современного материаловедения связаны с получением материалов, содержащих заданное количество примесей газообразующих элементов. Одним из самых надежных методов определения содержания кислорода и азота в тугоплавких материалах (оксидах, нитридах, карбонитридах) является метод восстановительного плавления в среде инертного газа. Для анализа данных объектов нами был использован анализатор «Метавак — АК», разработанный для определения содержания кислорода и азота в металлах и сплавах. Поскольку свойства тугоплавких материалов отличаются от свойств металлов и сплавов, необходимо было разработать соответствующие методики анализа.

Регистрация кислорода в приборе осуществляется ИК-детектором «ГИАМ — 15М», азота — детектором по теплопроводности. Управление и контроль за работой установки проводится автоматически компьютером. Модификация прибора поз-

воляет определять кислород и азот в широком интервале концентраций:  $5 \cdot 10^{-5}$ –30 % и  $1 \cdot 10^{-4}$ –30 % соответственно, с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-4}$  % и относительной погрешностью 2 %. Методика анализа включает в себя следующие параметры:

- время и температура дегазации тигля;
- время и температура продувки экстракционной камеры;
- режим загрузки пробы: ручной или автоматический (ручная загрузка используется для пробы в виде порошка или стружки, автоматическая — для компактной пробы);
- время и температура продувки камеры после загрузки;
- режим нагрева–плавления (скорость нарастания–спада температуры импульсной печи);
- время выноса продуктов экстракции.

Эти параметры задаются при разработке методики и вносятся в программу управления работой печи.

В приборе данной модели для определения кислорода предусмотрена только автоматическая загрузка, поэтому анализ проводится в капсулах, свернутых из

никелевой фольги. Для определения холостой поправки проводится анализ пустой капсулы и рассчитывается удельная амплитуда максимума пика.

## Результаты использования комплекса современных методов анализа для изучения РЗЭ-составляющей природных монацитов

Г.Р. Колонин<sup>1,2</sup>, М.А. Федорин<sup>2</sup>, С.Н. Никандров<sup>3</sup>, Ю.П. Колмогоров<sup>1</sup>, С.В. Палесский<sup>1</sup>,  
Г.П. Широносова<sup>1</sup>, В.А. Бобров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090

<sup>3</sup>Ильменский государственный заповедник УрО РАН, Миасс, 456317

Монацит является самым распространенным из собственно редкоземельных минералов. Наиболее широкие исследования его сложного катионного состава методами рентгено-спектрального и нейтронно-активационного анализа по известным причинам проводились в нашей стране и за рубежом еще в 50е–80е годы. Они наиболее полно обобщены в ряде монографий (Кухаренко и др., 1965; Е.И. Семенов и др., 1963, 1974, 2001; Солодов и др., 1978, 1990 и т.д.).

В последние годы в Новосибирске были разработаны и апробированы надежные и взаимодополняющие методы рентгено-флюоресцентного анализа РЗЭ-составляющей этого минерала совместно с Th, U и др. редкими элементами на синхротронном излучении (РФА-СИ), а также инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Они также были дополнены оригинальными способами математической обработки полученных данных. Для арбитражной оценки качества их результатов привлекался масс-спектрометрический метод ICP-MS.

На этой методической основе был детально изучен катионный состав примерно 50-ти монацитов, полученных для исследования из ряда музеев и НИИ

Москвы, а также из Ильменского государственного заповедника. В результате впервые создана представительная база данных, характеризующая содержание в монацитах всех 14-ти РЗЭ, а также Y, U, Th и до десяти других элементов-примесей. На этой новой и полной аналитической основе подтверждено существование следующих важных типохимических разновидностей этого минерала: 1) обедненного лантаном *неодим-самарий-иттриевого* монацита, характерного для пегматитов некоторых типов; 2) близкого к предыдущей разновидности, но еще более обогащенного самарием и *аномально богатого европием* монацита из кварцевых жил и других рудопроявлений Приполярного Урала. По составу РЗЭ последний также оказался подобным серому монациту (кулариту) с Тимана.

В заключение отметим, что эффективность и относительная доступность методов РФА-СИ в Новосибирске и ИНАА в Томске могут способствовать повышению интереса к монациту как к важному редкоземельному индикатору условий породо- и рудообразования.

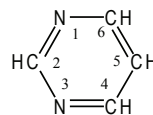
Работа выполняется при поддержке РФФИ, грант № 07–05–00404.

## Фотометрическое определение железа (III) с барбитуровой кислотой

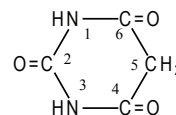
Н.М. Коротченко, Н.А. Скорик

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

Барбитуровая кислота (HBag, малонилмочевины), принадлежащая к классу производных пиридина:



Пиримидин



Барбитуровая кислота



проявляет кислотные свойства и способна выступать лигандом в реакциях комплексообразования за счет донорных атомов азота иминных групп и кислорода гидроксильных групп, образующихся в результате кетонольной или лактим-лактамонной таутомерии при атомах углерода в положениях 2, 4, 6. Благодаря этому представляет интерес изучение соединений барбитуровой кислоты, в том числе комплексных на основе биогенных металлов (меди, железа, кобальта и др.), и их возможное применение в химическом анализе.

Установлено комплексообразование в растворах, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  и барбитуровую кислоту, что позволило разработать фотометрическую методику, основанную на поглощении окрашенного барбитуратного комплекса железа (III)  $[\text{FeBar}]^{2+}$  ( $\lambda_{\text{эф}} = 490, 540 \text{ нм}$ ;  $\varepsilon \approx 25$ ) в условиях его максимального выхода ( $I = 0.1$ ;  $25^\circ\text{C}$ ). Закон Бэра выполняется в интервале концентра-

ций барбитурат-иона  $C_{\text{Bar}^-} = (1.0\text{--}6.0) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  при постоянной концентрации хлорида железа (III)  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  в растворе с pH 4.5, создаваемом ацетатным буфером. Параметры графической зависимости  $D\text{--}C_{\text{Bar}^-}$  описываемой уравнением прямой  $D = a + bC_{\text{Bar}^-}$  для 490 и 540 нм соответственно имеют значения:

$\lambda_{\text{эф}} = 490 \text{ нм}$ :  $a = (0.002 \pm 0.004)$ ;  $b = (29.5 \pm 1.0)$ ;

$\lambda_{\text{эф}} = 540 \text{ нм}$ :  $a = (0.001 \pm 0.003)$ ;  $b = (20.3 \pm 0.8)$ .

С помощью предлагаемой методики определено содержание барбитурат-иона в синтезированных солях:  $\text{CoBar}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuBar}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Найденные значения  $\omega(\text{Bar}^-)$  в сравнении с вычисленными приведены в таблице:

Анализируемое соединение	$\text{CoBar}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuBar}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Найдено, %	62,6	65,9
Вычислено, %	63,05	68,38

## Фотометрическое определение меди (II) с виолуровой кислотой

Н.М. Коротченко, Н.А. Скорик

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

В практике экспериментальной и клинической фармакологии известно применение виолуровой ( $\text{H}_2\text{Viol}$ , изонитрозобарбитуровой) кислоты в составе растворов-реактивов для проявления хроматограмм при обнаружении ионов щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2].

В водных растворах, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и виолуровую кислоту, установлено образование окрашенных виолуратных комплексов меди (II), содержащих, в зависимости от pH раствора, как протонированный  $\text{HViol}^-$  так и депротонированный  $\text{Viol}^{2-}$  лиганды. Образующиеся комплексы  $[\text{CuHViol}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{HViol})_2]^0$   $[\text{CuViol}]^0$  относятся к комплексам средней устойчивости ( $\lg_{\text{CuHViol}} = 3.8$ ;  $\lg_{\text{Cu}(\text{HViol})_2} = 8.0$ ;  $\lg_{\text{CuViol}} = 8.6$ ) и имеют величины коэффициентов молярного поглощения:  $\varepsilon_{\text{CuHViol}} \approx 152$ ;  $\varepsilon_{\text{Cu}(\text{HViol})_2} \approx 800$ . Эти данные обуславливают возможность применения виолуратных комплексов для количественного определения лиганда при условии  $C_{\text{Cu}^{2+}} \gg C_{\text{HViol}^-}$  и переменной концентрации виолурат-иона. Разработанная методика фотометрического определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  основана на поглощении виолуратного комплекса  $[\text{CuHViol}]^+$

( $\lambda_{\text{эф}} = 440, 490 \text{ нм}$ ) в условиях его максимального выхода ( $I = 0.1$ ;  $25^\circ\text{C}$ ). Закон Бэра выполняется в интервале концентраций:  $C_{\text{HViol}^-} = (1.00\text{--}8.00) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$  и  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 3.00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  при pH 4.5, создаваемом ацетатным буфером.

Параметры градуировочного графика, определенные по методу наименьших квадратов, имеют следующие значения:

$\lambda_{\text{эф}} = 440 \text{ нм}$ :  $a = (0.005 \pm 0.005)$ ;  $b = (838 \pm 15)$ ;

$\lambda_{\text{эф}} = 490 \text{ нм}$ :  $a = (0.003 \pm 0.005)$ ;  $b = (295 \pm 15)$ .

С помощью предлагаемой методики определено содержание виолурат-ионов в синтезированных солях  $\text{Cu}(\text{HViol})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuViol} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Найденные значения составляют 67.2 % и 58.9 % против 69.73 % и 60.92 % соответственно.

## Литература

- Денисенко П.П. Ганглиолитики. Фармакология и клиническое применение. Л.: Медгиз, 1959. — 119 с.
- Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. — 544 с.

## Зависимость характеристик сорбции Cr (III), Cr (VI) и P (V) от квантово-химических параметров ФАГ полимерных сорбентов

Н.И. Косолапова<sup>1</sup>, Н.Н. Басаргин<sup>2</sup>, В.Ю. Аникин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Курский государственный университет 305000 г. Курск, ул. Радищева, 33

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, Российская академия наук, Москва

Проведены исследования физико-химических свойств сорбентов синтезированных в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН:

- полистирол-амино-азо-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидина;
- полистирол-амино-азо-бензолсульфамидогуанидина;
- полистирол-азо-2-аминобензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидина;
- полистирол-азо-аминобензолсульфамидогуанидина.

Изучены аналитические параметры сорбции ими Cr (III), Cr (VI) и P (V) из растворов: оптимальные значения pH сорбции ( $pH_{\text{опт}}$ ), сорбционная емкость сорбентов по Cr (III), Cr (VI) и P (V), ( $CEC_{\text{ион}}$ ) и коэффициенты распределения изучаемых элементов в системе «раствор–сорбент» (D).

Для того чтобы определить какие именно атомы в составе функционально-аналитических групп (ФАГ) сорбентов имеют приоритет в процессе взаимодействия с изучаемыми ионами были про-

ведены расчеты энергии систем и их равновесной геометрии полуэмпирическим квантово-химическим методом — PM3 доступным в пакете программ HyperChem Release 7.01 for Windows.

Проанализирована зависимость констант ионизации сорбента ( $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $pK_3$ ) от зарядов атомов азота азогруппы, аминогруппы и самого отрицательно заряженного атома азота ФАГ сорбента [1]. Установлено, что на распределение зарядов в сопряженной системе и значение  $pK_1$  и  $pK_2$  в большей степени влияет положение аминогруппы в ФАГ полимера. На величину  $pK_3$  оказывает влияние тип концевой группировки ФАГ ( $pK$  пиримидиновой группы выше, чем  $pK$  гуанидиновой). Показано, что чем ниже заряд на атоме азота, тем ниже значения  $pK_3$ .

Для систем «сорбент 1–4–Cr (VI)» установлено, что чем ниже заряд на атоме азота концевой группировки ФАГ полимера, тем больше  $pH_{\text{опт}}$  сорбции смещена в кислую область.

## Методы установления строения координационных соединений железа (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с производными бис(пиразол-1-ил)метана и 1,2,4-триазола

Л.Г. Лавренова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3

Координационные соединения 3d-металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами представляют интерес с различных точек зрения. Большинство рассматриваемых комплексов имеют олиго- или полиядерное строение, вследствие чего они являются магнитно-активными. Изучение зависимости эффективного магнитного момента от температуры показало, что в соединениях Co (II), Ni (II) и Cu (II) с бис(пиразол-1-ил)метаном, 1,2,4-триазолом и их производными наблюдаются антиферро- и ферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами. Соединения Fe (II), имеющие трехядерное или полиядерное строение, обладают спиновым переходом  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Изменение спиновой мультиплетности сопровождается термохромизмом — при температурах ниже температуры спинового перехода ( $T_c$ ) комплексы имеют розовый цвет, при температурах выше  $T_c$  — белый, что представляет самостоятельный интерес. Кроме того, многие комп-

лексы 3d-металлов с пиразолами и 1,2,4-триазолами проявляют биологическую активность.

В докладе обсуждаются подходы к изучению способов координации полиазотсодержащих лигандов к металлу и строения координационного узла в соединениях. Состав и строение комплексов исследуются методами элементного анализа, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, электронной, ИК-, ЭПР- и мессбауэровской спектроскопии, статической магнитной восприимчивости, адиабатической калориметрии.

Для многих олиго- и полиядерных соединений, в особенности для комплексов железа (II), выращивание монокристаллов является нелегкой задачей. В отсутствие пригодных для РСА кристаллов использование ряда физико-химических методов исследования в большинстве случаев позволяет установить способ координации лиганда и строение координационного узла в комплексах.

## Влияние способа синтеза на сорбционные способности модифицированных полисилоксанов

Н.В. Лакиза<sup>1</sup>, Л.К. Неудачина<sup>1</sup>, Ю.Г. Ятлук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.А. Постовского УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20

Сорбционная способность хелатообразующих материалов, широко используемых в аналитической химии для селективной сорбции ионов поливалентных металлов, существенно зависит от способа синтеза. Целью настоящего исследования является изучение и сопоставление сорбционных свойств дикарбоксиэтилированного аминопропилполисилоксана, синтезированного различными способами. Синтез был осуществлен по реакции поликонденсации (золь-гель метод) тетраэтоксисилана,  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и акриловой кислоты (полисилоксан I) или акрилаида (полисилоксан II) или этилакрилата (полисилоксан III), с последующим гидролизом полученных продуктов.

Зависимости сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) полисилоксанами I–III от значения pH аммиачно-ацетатных буферных систем имеют схожий вид. С уменьшением кислотности раствора сорбция перечисленных выше ионов увеличивается, после достижения максимума — уменьшается. Оптимальные интервалы pH сорбции согласуются с оптимальными значениями pH комплексообразования мономерных иминодипропионовых кислот с

ионами 3d-переходных металлов (pH 6.0–7.5). Следует отметить, что полисилоксан III может быть использован для избирательного извлечения ионов меди (II), поскольку степень извлечения ионов указанного металла значительно выше, чем ионов никеля (II) и кобальта (II). Полисилоксаны I и II, в свою очередь, можно использовать для группового извлечения ионов 3d металлов.

Время достижения равновесия на всех изучаемых дикарбоксиэтилированных полисилоксанах составляет 90 мин.

Значение максимальной сорбционной емкости полисилоксанов I–III по ионам меди (II) составляют 0.653, 0.512 и 0.319 соответственно. Сродство ионов переходных металлов к поверхности хелатных сорбентов изменяется в следующей последовательности  $\text{Cu (II)} > \text{Ni (II)} \geq \text{Co (II)}$ . Обработка изотерм сорбции по различным моделям показала, что сорбционный процесс протекает по механизму Ленгмюра.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 06–03–32863)

## Исследование процесса карбонизации нефтяных остатков методами спектроскопии и оптической микроскопии

Ю.А. Лебедев<sup>1</sup>, А.Н. Чувывров<sup>2</sup>, А.А. Мухамедзянова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа, пр. Октября, 71

<sup>2</sup>ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, ул. Мингажеева, 100

Исследованы термические структурные превращения остатков нефтехимических производств: смолы пиролиза бензина и дистиллятного крекинг-остатка при карбонизации в интервале температур 400–500°C с помощью методов ИК-, УФ-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и люминесценции.

Установлено, что основу тяжелых нефтяных остатков и смол пиролиза бензина представляют ароматические молекулы со средним количеством колец, равным 3–4.

Анализ УФ-спектров показал, что

- повышение температуры и времени термообработки смол пиролиза и асфальтенов приводит к поликонденсации исходных ароматических фрагментов с большим количеством ароматических колец с образованием жидкокристаллической фазы;
- при длительном нагревании смол пиролиза бензина наблюдается термодеструкция, сопровождающаяся исчезновением изолированных двойных связей, представленных в исходном нефтяном остатке в большом количестве.

Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии установлено, что термообработка крекинг-остатка сопровождается

- увеличением числа ароматических протонов  $\text{H}_\alpha$  за счет уменьшения протонов в  $\alpha$ -положении по отношению к ароматическим фрагментам;
- стремлением количества протонов в  $\gamma$ -положении к 0, что свидетельствует о резком укорочении алифатических боковых цепочек, присоединенных к ароматическим фрагментам полученного пека.

Используя данные по молекулярной массе, элементному составу нефтяного пека и результаты структурного анализа, можно предположить, что «средняя» молекула нефтяного пека состоит более чем из одной ароматической системы с 2–4 ароматическими кольцами и содержит два и более полиароматических структурных фрагментов.

---

## Физико-химическая диагностика нанокомпозиционных углеродных материалов

*Л.М. Левченко*

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

Возрастание роли сорбционных технологий, в настоящее время, требует создания нового поколения нанокомпозиционных сорбентов на основе синтетических углеродных материалов с более эффективными характеристиками.

Для разработки способов получения селективных по заданному компоненту сорбентов важнейшую роль играет подготовка углеродной поверхности, создание поверхностно-функциональных групп (ПФГ), являющихся активными центрами в последующем процессе сорбции.

Ранее нами было показано, что механизм сорбции ртути из растворов модифицированными (хлором, иодом, бромом и др.) нанокомпозиционными углеродными сорбентами обусловлен взаимодействием кислородсодержащих ПФГ углеродной поверхности со ртутью с образованием полимерных комплексов, что существенно влияет на величину сорбции.

Относительное количество кислородсодержащих ПФГ на углеродной поверхности зависит от способа получения и дополнительной окислитель-

ной обработки углеродных материалов. В данной работе кислородсодержащие ПФГ на углеродной поверхности были получены в процессе окисления пероксидом водорода (различной концентрации 2–30 % и температуры 25–70 °С) и кислородом воздуха в интервале температур 100–500 °С.

Методами титриметрии, ИК-спектроскопии, термоанализа в сопоставлении с данными химического анализа была проведена идентификация кислородсодержащих групп. Показано, что в процессе окисления на углеродной поверхности с увеличением температуры образуются преимущественно карбоксильные и фенольные группы, содержание которых по данным химического анализа, термоанализа и титриметрии не превышает 4.5 %. Увеличение концентрации пероксида водорода в процессе окисления углеродных материалов, приводит к образованию карбонильных и лактонных групп. Проведено изучение влияния карбоксильных и фенольных групп на величину адсорбции при извлечении примесей тяжелых металлов из сточных вод.

## Сорбционное концентрирование Au (III), Ag (I), Pd (II), Pt (II) супрамолекулярными сорбентами с функциональными группами 8-оксихинолина

В.Н. Лосев, Г.В. Волкова, С.Л. Дидух, С.И. Метелица, Н.В. Мазняк, Е.В. Буйко

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Получены данные по сорбционному концентрированию золота (III), серебра (I), палладия (II) и платины (II) сорбентами на основе силикагеля и оксида алюминия модифицированных полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой ( $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Oxin,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Oxin). Определены диапазоны pH максимальной степени извлечения ПГМГ и Oxin и максимальное количество закрепляемых на поверхности силикагеля и оксида алюминия реагентов. Количество закрепленных групп 8-хинолина на поверхности силикагеля составляет 0.03–0.05 ммоль/г, а на поверхности оксида алюминия 0.01–0.02 ммоль/г.

Максимальная степень извлечения благородных металлов данными сорбентами достигается в диапазоне pH 4–6 и времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. Коэффициент распределения благородных металлов в указанном диапазоне pH достигает  $1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г.

При переходе от силикагеля к оксиду алюминия количество закрепляемых реагентов и, соответс-

твенно, сорбционная емкость и степень извлечения благородных металлов снижаются. Из горизонтальных участков изотерм сорбции определена сорбционная емкость и состав поверхностных комплексов палладия (II) и платины (II). На основании данных по комплексообразованию благородных металлов с 8-оксихинолином сделано заключение об образовании в растворе и на поверхности сорбентов комплексов одинакового состава.

С использованием  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Oxin,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Oxin разработаны методики сорбционно-атомно-спектроскопического (ААС, АЭС с ИСП) определения благородных металлов после их элюирования с поверхности сорбентов растворами тиомочевины и разбавленными растворами минеральных кислот. Разработанные сорбционно-спектроскопические методики, характеризующиеся высокой чувствительностью и воспроизводимостью, широкими диапазонами определяемых содержаний, использованы при определении благородных металлов в реальных объектах.

## Сорбция палладия (II) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и первичными аминогруппами

В.Н. Лосев, Е.В. Буйко

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

Силикагели, химически модифицированные одновременно первичными аминогруппами и меркаптогруппами (билигандные сорбенты), имеют два центра, по которым может происходить взаимодействие хлоридных комплексов платиновых металлов. Представляет интерес определение направления взаимодействия ионов платиновых металлов и возможность реализации на поверхности одного или нескольких типов комплексов с различной устойчивостью.

В процессе взаимодействия с меркаптопропильными и первичными аминогруппами группами, закрепленными на поверхности силикагелей, не происходит восстановления палладия (II) до низших степеней окисления и, соответственно, не происходит окисления функциональных групп сорбентов.

В диапазоне 6 М HCl — pH 4 степень извлечения палладия (II) билигандными сорбентами составляет 98.0–99.9 %. Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. При низких концентрациях палладия (II) и при условии  $C_{\text{Pd}} < C_{\text{SH}}$  сорбция протекает по комплексообразующему механизму, за счет взаимодействия палладия (II) с меркаптопропильными группами. При  $\text{pH} \geq 2$  и условии  $C_{\text{Pd}} > C_{\text{SH}}$  взаимодействие палладия (II) протекает как с меркаптопропильными, так с первичными аминогруппами. Значения сорбционной емкости по палладию, определенные в 2 М HCl и при pH 4, возрастают пропорционально увеличению количества меркаптопропильных и первичных аминогрупп. Для сорбционного концентрирования палладия (II) предпочтительно использовать 1–6 М

растворы хлороводородной кислоты, поскольку при  $\text{pH} > 2$  билигандными сорбентами извлекаются цветные металлы. Показана возможность отделения палладия (II) в растворах хлороводородной кислоты от других платиновых металлов.

Спектры диффузного отражения комплексов палладия (II) на поверхности билигандных сорбентов расположены на границе видимой и ультрафиолетовой области и представляют собой ниспадающие кривые без выраженных максимумов и перегибов.

## Молекулярно-спектроскопическое и атомно-спектроскопическое определение металлов платиновой группы, золота и серебра в виде тиомочевинных комплексов

*В.Н. Лосев, М.П. Прокушкина, Н.В. Мазняк, Е.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, Г.В. Волкова, А.К. Трофимчук<sup>1</sup>*

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»,  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, пр. Свободный, 79*

<sup>1</sup>*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033, Украина, Киев, ул. Владимирская, 64*

Тиомочевина и ее производные — одни из наиболее широко используемых реагентов в аналитической химии благородных металлов. Для сорбционно-концентрирования и последующего сорбционно-спектроскопического определения предложены силикагели, химически модифицированные производными тиомочевины (ХМС-thio), которые в зависимости от условий среды (концентрация и природа кислоты, температура, время контакта фаз, наличие лабилизирующего агента) позволяют осуществлять индивидуальное или групповое концентрирование благородных металлов и их отделение от преобладающих количеств цветных и щелочно-земельных металлов.

Предложены схемы анализа объектов различного вещественного состава (сульфидные медно-никелевые руды и продукты технологического переработки, сплавы, углистые сланцы, катализаторы, объекты вулканического происхождения), содержащих благородные металлы, основанные на общих

методологических подходах к пробоподготовке, индивидуальному или групповому концентрированию благородных металлов с использованием ХМС-thio, их отделению от сопутствующих элементов, молекулярно-спектроскопическому (фотометрия, спектроскопия диффузного отражения, люминесценция) определению благородных металлов непосредственно на поверхности сорбентов или их атомно-спектроскопическому (ААС, АЭС с ИСП) определению в 5–10 %-ных растворах тиомочевины, используемых в качестве элюентов. Разработаны методики сорбционно-рентгенофлуоресцентного и сорбционно-нейтронно-активационного определения благородных металлов в геологических и производственных материалах.

Разработанные сорбционно-спектроскопические методики характеризуются высокой чувствительностью и воспроизводимостью, широкими диапазонами определяемых содержаний.

## Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами 4,7-диметил-1,10-фенантролина

*В.Н. Лосев<sup>1</sup>, С.Л. Дидух<sup>2</sup>, Н.В. Мазняк<sup>1</sup>, В.Н. Лещенко<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»*

<sup>2</sup>*Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

<sup>3</sup>*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033, Украина, Киев, ул. Владимирская, 64*

Методики фотометрического определения железа с использованием 4,7-дифенил-1,10-фенантролина чувствительнее методик определения с исполь-

зованием 1,10-фенантролина. Для сорбционно-фотометрического определения железа предложены кремнеземы, модифицированные полигексамети-

лен-гунидином и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-дисульфокислотой ( $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Phen).

Комплексообразование железа (II) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой на поверхности силикагеля сопровождается окрашиванием сорбента в красный цвет. Спектр диффузного отражения поверхностных комплексов имеет максимум при 530 нм. В диапазоне pH 4–7 достигается количественное извлечение железа (III)  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Phen и максимальная интенсивность окраски поверхностного комплекса. Для восстановления Fe (III) до Fe (II) использовали  $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  М растворы гидроксилamina.

Эффект образования окрашенного комплекса железа (II) на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Phen использован при разработке методики сорбционно-фотометрического определения железа. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, ра-

вен 0.02 мкг железа на 0.1 г сорбента. Относительный предел обнаружения железа при увеличении объема раствора с 10 мл до 100 мл снижается с  $2 \cdot 10^{-3}$  мкг/мл до  $2 \cdot 10^{-4}$  мкг/мл. Линейность градуировочного графика сохраняется до 6 мкг железа на 0.1 г сорбента.

Определению 0.5 мкг железа (II) при pH 5 не мешают (в кратных количествах):  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , Ca (II), Mg (II), Sr (II) — ( $10^4$ ), Al (III) — ( $10^2$ ), Cr (VI,III) — ( $10^4$ ), Bi (III), Hg (II), Pb (II) — (10), Cd (II), Pd (II) — ( $10^4$ ).

Разработанная сорбционно-фотометрическая методика использована при определении железа в природных и техногенных водах. Правильность методики подтверждена атомно-абсорбционным методом и атомно-эмиссионным методом, а также методом «введено-найденно».

## Сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина

В.Н. Лосев<sup>1</sup>, С.Л. Дидух<sup>2</sup>, Е.В. Буйко<sup>1</sup>, В.Н. Лещенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>3</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033, Украина, Киев, ул. Владимирская, 64

Медь относится к микроэлементам, которые из-за высокой токсичности являются приоритетными ингредиентами для контроля загрязнения ими природных и техногенных вод. Для определения меди широко используются производные 1,10-фенантролина. Одним из наиболее селективных и чувствительных является 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батокупроин).

Для сорбционного концентрирования и сорбционно-фотометрического определения предложены сорбенты на основе силикагелей, модифицированных полигексаметиленгуанидином и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой. Степень извлечения меди (II) из растворов с pH 4–8 составляет 99 % при времени установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин. В процессе сорбции на поверхности сорбента развивается красно-коричневая окраска, характерная для комплексов меди (I) с батокупроином. Для восстановления Cu (II) до Cu (I) использовали  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  М растворы гидроксилamina. С увеличением концен-

трации меди на поверхности сорбента возрастает интенсивность полосы с максимумом при 480 нм в спектре диффузного отражения поверхностного комплекса меди (I). Данный эффект использован при разработке методики сорбционно-фотометрического определения меди. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию составляет 0.02 мкг при использовании 0.1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 5 мкг на 0.1 г сорбента.

Сорбционно-фотометрическому определению 0.5 мкг меди не мешают  $10^3$ – $10^4$ -кратные количества Mg (II), Ca (II), Sr (II), Zn (II), Al (III), Ni (II), Co (II), Pb (II), 100-кратные количества Fe (II). Разработанная сорбционно-фотометрическая методика использована при определении меди в природных и техногенных водах гальванического производства. Правильность методики подтверждена атомно-абсорбционным методом и методом «введено-найденно».



## Сорбционно-фотометрическое определение кобальта и палладия с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами нитрозо-R-соли

В.Н. Лосев<sup>1</sup>, С.Л. Дидух<sup>2</sup>, В.Н. Лещенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>3</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033, Украина, Киев, ул. Владимирская, 64

Для определения кобальта и палладия предложены сорбенты на основе оксидов кремния и алюминия, модифицированных полигексаметиленгуанидином и нитрозо-R-солью (SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ-НРС). Данные сорбенты извлекают кобальт из растворов с pH 4–7 и палладий — pH 2–5 с временем установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин. На основании анализа изотерм сорбции сделано заключение об образовании на поверхности сорбентов комплексов состава Co:L = 1:3 и Pd:L = 1:2. В спектрах диффузного отражения (СДО) поверхностных комплексов Co (II) и Pd (II) наблюдаются два максимума при 420 нм и 510 нм. Проведение сорбции из растворов с pH

2 позволяет проводить количественное отделение палладия от кобальта.

Образование интенсивно окрашенных комплексов Co (II) и Pd (II) на поверхности сорбентов использовано при разработке методик их сорбционно-фотометрического определения с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Сорбционно-фотометрическому определению кобальта и палладия не мешают 10<sup>2</sup>–10<sup>4</sup>-кратные избытки Mg (II), Ca (II), Sr (II), Zn (II), Al (III), Ga (III), In (III), Pt (II), Cu (II), Fe (III), Ni (II). Методики использованы при определении палладия и кобальта в образцах геологических и производственных материалов.

Таблица. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрических методик определения кобальта и палладия

Сорбент	Элемент	Линейность градуировочного графика, мкг/0.1 г	Предел обнаружения, мкг/0.1 г	S <sub>r</sub>
SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-НРС	Co	0.4–5	0.1	0.06
	Pd	2–10	0.5	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ-НРС	Co	1–5	0.3	0.07
	Pd	2–16	0.7	0.06

## Влияние различных факторов на метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения элементов с использованием химически модифицированных кремнеземов

В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, С.И. Метелица

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Люминесцентный анализ, характеризующийся высокой чувствительностью и селективностью, широко используется при определении малых и ультра малых количеств элементов. Для определения следов элементов эффективными оказались методы, основанные на сорбционном выделении определяемого элемента или его соединений с последующим детектированием интенсивности люминесценции непосредственно в фазе сорбента.

Метрологические характеристики сорбционно-люминесцентного метода со стадией предварительного концентрирования кремнеземами, химически модифицированными комплексообразующими группами (ХМК), зависят от ряда факторов.

Исследовано влияние типа силикагеля, массы навески сорбента, природы и концентрации привитых функциональных групп на метрологические характеристики методик низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения золота

и серебра с использованием кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами и платины с N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами. Увеличение количества привитых групп и уменьшение диаметра пор силикагеля приводит к снижению пределов обнаружения элементов и увеличению диапазона определяемых содержаний. Увеличение примесей железа, алюминия и меди в матрице силикагеля, используемого в качестве основы, приводит возрастанию свечения матрицы и, соответственно, к увеличению преде-

лов обнаружения элементов. Уменьшение массы ХМК с концентрацией меркаптопропильных групп 0.5 ммоль/г с 0.2 г до 0.05 г приводит к снижению предела обнаружения серебра с 1 мкг до 0.3 мкг. Кратность снижения относительного предела обнаружения при сорбционно-люминесцентном определении элементов непосредственно на поверхности сорбентов пропорциональна увеличению соотношения объема анализируемого раствора и массы сорбента.

## Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием супрамолекулярного сорбента с функциональными группами 8-оксихинолина

В.Н. Лосев<sup>1</sup>, С.И. Метелица<sup>2</sup>, Е.В. Елсуфьев<sup>1</sup>, В.Н. Лещенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>3</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033, Украина, Киев, ул. Владимирская, 64

Методики сорбционно-люминесцентного определения элементов характеризуются высокой селективностью за счет отделения определяемого элемента от матричных компонентов и высокой чувствительностью за счет его сорбционного концентрирования.

Для сорбционного концентрирования и сорбционно-люминесцентного определения алюминия предложен сорбент на основе силикагеля, модифицированного полигексаметилен-гуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой.

Количественное извлечение алюминия СГ-ПГМГ-Охип достигается в диапазоне pH 4–8, а максимальная интенсивность люминесценции при pH 4–6. Время установления сорбционного равновесия и время достижения максимальной интенсивности люминесценции поверхностных комплексов не превышают 5 мин.

Максимумы спектров возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов алюминия (III) расположены при 350 нм и

480 нм, соответственно. Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов алюминия (III) с Охип на поверхности СГ-ПГМГ-Охип и в растворе идентичны, что свидетельствует об образовании комплексов одинакового состава.

Эффект образования на поверхности СГ-ПГМГ-Охип люминесцирующего комплекса алюминия использован при разработке методики его сорбционно-люминесцентного определения.

Линейность градуировочного графика сохраняется до 1.5 мкг алюминия на 0.1 г сорбента. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0.01 мкг/0.1 г сорбента. При сорбции из 100 мл раствора относительный предел обнаружения составляет 0.01 нг/л.

Определению 0.1 мкг алюминия в растворе не мешают  $10^3$ – $10^4$ -кратные количества Ca (II), Mg (II), Sr (II), Cd (II), кратные количества Fe (III), Cu (II), Zn (II).

Методика использована при определении алюминия в природных и техногенных водах.

## Сорбционно-фотометрическое определение висмута (III) с использованием кремнезема, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами, и дитизона

*В.Н. Лосев, Ю.Д. Макаренко*

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Кремнезем, химически модифицированный дитиокарбаминатными группами (ДТКС) группами, извлекает висмут (III) из 0.5–4.0 М  $\text{HNO}_3$  и 1–6 М  $\text{HCl}$  со степенью извлечения 99 % и временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. Сорбционная емкость ДТКС по висмуту, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, составляет 0.35 ммоль/г, и свидетельствует об образовании на поверхности комплексов состава  $\text{Bi:L} = 1:1$ , где L — бидентатный дитиокарбаминатный лиганд.

В процессе сорбции висмута (III) из растворов  $\text{HCl}$  поверхность ДТКС окрашивается в желтый цвет, характерный для дитиокарбаминатов висмута (III). Спектр диффузного отражения (СДО) поверхностного комплекса висмута (III) представляет собой широкую полосу с максимумом при 420 нм. Однако слабо интенсивная окраска не может использоваться в качестве аналитического сигнала. Для увеличения чувствительности использован эффект последовательного образования интенсивно

окрашенного в красный цвет смешаннолигандного комплекса висмута (III) на поверхности ДТКС с дитиокарбаминатными группами и дифенилтиокарбазолом (дитизоном). Максимум СДО поверхностного смешаннолигандного комплекса висмута (III) расположен при 490 нм.

Эффект образования окрашенного поверхностного комплекса использован при разработке сорбционно-фотометрической методики определения висмута. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0.05 мкг висмута, сорбированного на 0.1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 10 мкг на 0.1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 0.5 мкг висмута не превышает 0.05. Методика позволяет определять до  $10^{-6}\%$  висмута в геологических и производственных материалах. Методика проверена при определении висмута в стандартных образцах состава бронз оловянных.

## Развитие методов определения осмия в продуктах Норильского промышленного района

*Д.Ф. Макаров, О.В. Ковалева, Л.В. Зайцева, В.В. Красавин*

*ГМК ОАО Норильский никель, 663316, г. Норильск, ул. Октябрьская, д. 2, а/я 2*

Определение осмия относится к сложным разделам аналитической химии драгоценных металлов.

Широкий диапазон содержания осмия (от 0.002 г/т до 80 %) и разнообразный химический состав проб требует применения различных сочетаний химических и инструментальных методов анализа. Для большинства анализируемых продуктов осмий необходимо предварительно выделить и сконцентрировать.

В анализируемых материалах осмий находится в присутствии цветных и драгоценных металлов, а также неблагородных элементов. При переводе в раствор сложных по составу проб высока вероятность его потерь, что требует специальных процедур, удерживающих осмий в растворе.

При пробирной плавке на никелевый штейн осмий без потерь коллектируется с драгоценными металлами. На стадии растворения штейна в соляной кислоте осмий остается в осадке драгоценных металлов. Подобраны условия растворения осадка драгоценных металлов, исключающие его потери.

В основе подавляющего большинства методов концентрирования осмия лежит относительная легкость его окисления до летучего тетраоксида. При этом осмий может быть отделен путем его отгонки как из кислых, так и из щелочных растворов. Вариацией способов отгонки и поглощения подобраны условия для получения растворов, пригодных для масс-спектрометрического и атомно-эмиссионного методов анализа с индуктивно связанной плазмой.

Существует группа продуктов, в которых возможно прямое масс-спектрометрическое или атомно-эмиссионное определение осмия после его перевода в раствор в виде устойчивого тиомочевинного комплекса.

Для определения осмия в селективном товарном концентрате остаются актуальными титриметрические методы определения в комбинации с атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом измерения.

## **Пробирное коллектирование драгоценных металлов медно-никелевых руд смесью сульфидов меди, никеля и железа**

*Д.Ф. Макаров, К.С. Феоктистов, И.А. Муллагулов*

*ГМК ОАО Норильский никель, 663316, г. Норильск, ул. Октябрьская, д. 2, а/я 2*

В лаборатории анализа драгоценных металлов (ЛАБМ) ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» для коллектирования драгоценных металлов более 30 лет применяется пробирная плавка на никелевый штейн с использованием оксида никеля в качестве основного компонента для получения коллектора. Недостатком метода является относительно высокое значение «холостого опыта», что затрудняет выполнение анализа «бедных» и «особо бедных» проб медно-никелевых руд.

Для устранения этого недостатка в качестве коллектора стали использовать сульфидные компоненты, содержащиеся в анализируемых пробах. Получающийся медно-никелево-железный штейн переменного состава («самоплавкий штейн») коллектирует 99.5 % всех драгоценных металлов. При этом важными факторами оказались соотношение масс получающихся штейна и шлака («выход штейна»), а также отношение в штейне железа к сумме меди и никеля и отношение никеля к меди.

Штейн практически полностью коллектирует все драгоценные металлы, если его «выход» от шлака составляет не менее 10 %.

Отношение железа в штейне к сумме никеля и меди не должно превышать 1.5–1.8, а отношение никеля к меди должно быть более 4.

Выполнение этих условий достигается увеличением концентрации никеля в штейне за счет добавления в шихту сульфида никеля, получаемого из никеля высокой чистоты и серы.

При рутинном выполнении анализа навеска штейна массой в 5 г растворяется в 150 мл. концентрированной соляной кислоты в течение 30–45 мин. при температуре не выше 105 °С до прекращения выделения сероводорода. Масса нерастворимого остатка при этом составляет 2–10 мг., что позволяет определять благородные металлы масс-спектрометрическим методом с пределом обнаружения в пересчете на содержание в пробе на уровне 0.001–0.005 г/т.

## **Определение благородных металлов с предварительным концентрированием на сорбентах ПОЛИОРГС**

*А.Ю. Метелев, С.А. Сарин, Н.В. Полякова*

*Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159*

Проведено исследование возможностей рентгенорадиометрического (РР) и нейтронно-активационного (НА) определения Au, Pt и Pd с предварительным концентрированием на фильтрах ПОЛИОРГС IV.

Рентгенорадиометрический анализ проводился с использованием различных источников возбуждения (Pu-238, Am-241, Co-57) и полупроводниковы-

ми детекторами (ППД) из особо чистого германия и Si (Li). Нейтронно-активационный анализ выполнялся с калифорнийским источником нейтронов и Ge (Li) ППД.

На растворах с известным содержанием золота получены градуировочные зависимости, коэффициенты чувствительности и пределы обнаружения. Показано, что рассматриваемый способ анализа

может быть применен для определения микрограммовых количеств элементов в растворах. Предел обнаружения РРА может быть снижен до 0.05 г/т (0.001 мкг/мл в растворе).

С использованием стандартных образцов состава (золото-серебряная кварцевая руда, руда сульфидная полиметаллическая, платиновый концентрат и др.) проведено сравнение возможностей

методов РРА и НАА с предварительным концентрированием и без него.

После концентрирования на фильтрах ПОЛИОРГС отсутствуют большинство элементов матрицы (Ca, Ti, Mn, Co, Ni, Zr, Ba, La, Ce и др.), что значительно снижает фон и предел обнаружения элементов. В случае НАА также улучшается экспрессность анализа за счет сокращения времени остывания образцов.

---

## Определение благородных металлов в диктионемовых черных сланцах с применением окислительного фторидного разложения

*В.Н. Митькин<sup>1</sup>, С.Б. Заякина<sup>1,2</sup>, А.А. Галицкий<sup>1</sup>, В.Г. Цимбалист<sup>2</sup>, Л.М. Левченко<sup>1</sup>, К.С. Фокин<sup>3</sup>,  
В.Д. Шаповалов<sup>3</sup>, Ю.В. Нестеров<sup>3</sup>, А.И. Образцов<sup>3</sup>, В.И. Власюк<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 3

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск,

<sup>3</sup>ОАО «Наноминеральные технологии», Москва, <sup>4</sup>ОАО ТулНИГПИ, Тула

В породах месторождения диктионемовых черных сланцев (ЧС) Котловского участка Ленинградской области недавно обнаружены признаки комплексного золото-платиноидного оруденения. Целью настоящей НИР являлось определение уровня содержаний Au, Ag и металлов платиновой группы (МПП) в усредненных пробах этого месторождения, в рамках созданных в ИНХ СО РАН схем пробоподготовки, включающих механоактивацию и методы окислительного фторирования, экстракционное концентрирование благородных металлов (БМ) из растворов и применение сульфатизации фторидов. Для анализа были представлены 5 усредненных образцов глин, содержащих углеродистое вещество с темно-серым алевролитом, черно-коричневые диктионемовые сланцы из обнажений, брекчированные ожелезненные сланцы, глины с алевролитом, глауконитовый песчаник и темно-серая глина — сланец из скважины на глубине от 0.7 до 3.5 м.

Анализ диктионемовых ЧС-проб на Ag, Au и МПП, выполненный с применением трех независимых схем (из 2–3 параллельных навесок 3–5 г), по-

казал расхождения до двух порядков в содержаниях БМ, почти во всех образцах, что свидетельствует о крайней неравномерности их распределения в этих ЧС. Найдены следующие диапазоны величин и средние содержания БМ: Ag — 0.11–1.57 г/т (среднее 0.49 г/т); Au — 0.07–0.76 г/т (среднее 0.36 г/т); Pt — 0.03–1.57 г/т (среднее 0.42 г/т); Pd — 0.09–2.03 г/т (среднее 0.36 г/т); Rh — 0.004–0.042 г/т (среднее 0.017 г/т). В отдельных навесках получены значения содержаний МПП до 1.5–2 г/т.

Показано, что обжиг этих проб при 600–800 °С в кислороде приводит к потерям 50–70 % общего содержания МПП и даже золота, при этом основной проблемой является разработка адекватной процедуры улавливания летучих форм МПП, образующихся при обжиге.

Найденные суммарные содержания БМ (более 2 г/т) позволяют относить изученные материалы к средне-бедным рудам, однако найденные в настоящей НИР средние содержания Ag, Au и МПП в пяти образцах пока можно считать только предварительными.

## Сорбционная активность модифицированного ионами железа торфа в процессах очистки сточных вод от щавелевой кислоты

Л.Б. Наумова, Г.М. Мокроусов, В.Н. Баталова, Е.А. Диденко

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

Введение в фазу торфа модифицирующих добавок вызывает изменение его структуры вследствие взаимодействия их с полярными группами органической и неорганической составляющей торфа. Подбирая модифицирующие добавки и условия модифицирования, можно управлять процессами влагопереноса в торфе и, тем самым, получать образец с заданными физико-химическими и сорбционными характеристиками.

Известно, что при очистке сточных для удаления РОВ используют различные методы, позволяющие разрушать их до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , такие как фотолиз, радиолиз, озонлиз, обработка сильными окислителями и другие.

С этой целью применяется также система РАФа — Фентона, в которой ионы железа являются катализаторами окисления пероксидом водорода различных органических веществ. В ходе диспропорционирования  $\text{H}_2\text{O}_2$  аква-ионами  $\text{Fe}^{3+}$  генерируются

свободные радикалы  $\cdot\text{OH}$  и  $\cdot\text{HO}_2$ , имеющие высокую реакционную способность в реакциях окисления.

В настоящей работе предпринята попытка использовать в качестве носителя ионов железа в системе Раффа-Фентона железосодержащий торфяной образец для разрушения щавелевой кислоты в модельных растворах. Работа проводилась в рамках гранта РФФИ — Тайвань.

Исследован процесс модифицирования торфа растворами солей хлорида железа (III) различных концентраций, выбраны оптимальные условия. Изучена сорбционная и каталитическая активность торфа в зависимости от pH раствора, навески торфа, времени сорбции и дополнительных воздействий: УФ-облучения или озона. Показано, что поглощение щавелевой кислоты на модифицированном образце больше на 30–40 %, чем на исходном. При добавлении пероксида водорода эффективность удаления  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $C = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л достигает 70–80 % в течении 30–40 минут сорбции.

## Изучение сорбции-десорбции воды на исходных и модифицированных ионами железа (III) и алюминия образцах торфа

Л.Б. Наумова<sup>1</sup>, Т.С. Минакова<sup>1</sup>, И.А. Екимова<sup>1</sup>, Н.П. Горленко<sup>2</sup>, Ю.С. Саркисов<sup>2</sup>, А.А. Тычинская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет. 624003, г. Томск, пл. Соляная, 2

Процессы сорбции — десорбции паров воды широко используются при изучении свойств различного рода поверхностей.

Целью данной работы явилось изучение адсорбции паров воды на исходных и модифицированных торфах. Объектами исследования служили исходные и модифицированные растворами хлорида железа (III) и алюминия образцы торфа Орловского месторождения Томской области.

Изучению адсорбции паров воды проводили весовым методом на вакуумной установке, позволяющей достигать вакуума не менее  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр.

Анализ изотерм адсорбции паров воды на исходных образцах торфа указал на значительное взаимодействие между парами воды и поверхностью торфа, а вид изотермы — на смешанно-пористый

характер сорбентов. Изотермы исходных образцов относятся ко 2-му типу изотерм адсорбции по классификации Брунауэрто.

Модифицирование исходных торфов существенно меняет ход изотерм адсорбции. Последние относятся к III типу и характеризуются наличием петли гистерезиса, простирающейся вплоть до  $P/P_s = 0$  в случае железа и  $P/P_s = 0.15$  для алюминия. Начальный ход изотерм адсорбции свидетельствует о гидрофобности образцов, что связано с дезактивацией активных центров на поверхности торфа вследствие взаимодействия их с поглощаемыми ионами.

При сравнении изотерм адсорбции в относительных координатах исходных и модифицированных образцов в последних заметно существенное

увеличение количеств крупных пор по сравнению с мелкими, что объясняется влиянием температурной обработки в ходе сушки торфа.

Полученные результаты по изучению процессов сорбции — десорбции паров воды на торфе позволяют расширить представления о механизме

процессов поглощения различных примесей органической и неорганической природы в водах различного происхождения.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 07-03-92001ННСа.*

---

## Кислотно-основные равновесия фенолов в пропиленкарбонате

*Г.Б. Недвецкая*

*Иркутский государственный университет*

Апротонный диполярный растворитель пропиленкарбонат (ПК) благодаря ряду ценных свойств может быть успешно применен в качестве среды для титрования. В ПК и его смесях с водой и метанолом изучены свойства целого ряда органических и неорганических кислот, оснований, солей. О константах диссоциации фенолов в ПК имеется ограниченная информация.

В среде пропиленкарбоната исследованы кислотно-основные свойства 14 фенолов, потенциометрическим титрованием по методу Гендерсона оценены их константы диссоциации. Стандартом при определении  $pK_A$  кислот служила бензойная кислота,  $pK_A(ПК) = 17.98$ . Установлено, что сила фенолов в среде ПК значительно понижена по сравнению с водой. Отмечено, что в ряду производных фенола величины константы диссоциации зависят от количества, вида и положения заместителя в бензольном ядре.

На основании найденных констант фенолов подтверждено положение ПК по основности в ряду: ДМСО > ДМФА > МП > АЦ > ПК ≈ АН. Сопоставлена дифференцирующая способность некоторых АДР и воды по отношению к фенолам. Показано, что ПК по дифференцирующим свойствам уступает выше перечисленным АДР, однако его использова-

ние в качестве среды для титрования фенолов представляется перспективным благодаря его слабой токсичности, нелетучести, хорошей растворяющей способности в отношении многих органических соединений.

На основании минимальной  $\Delta pK$  определенных констант диссоциации фенолов оценены условия потенциометрического титрования их в ПК и проведено теоретическое прогнозирование возможности дифференцированного титрования 51 двойной, 40 тройных, 33 четырех- и 6 пятикомпонентных смесей. Теоретическое прогнозирование полностью подтверждено экспериментально. Потенциометрическое титрование фенолов в ПК характеризуется высокой воспроизводимостью, относительное стандартное отклонение не превышает 0.024 при титровании индивидуальных соединений, смесей — 0.049.

Используя величины  $pK_A$  для 2,4-динитро-, 2,5-динитро-, 2,6-динитро-, *о*-нитро-, *т*-нитро-, *р*-нитро- и 4-нитро-2-амино- фенолов оценены интервалы перехода окраски в ПК. Даны рекомендации по использованию нитропроизводных фенола в качестве кислотно-основных индикаторов при титровании сильных заряженных и незаряженных кислот в среде пропиленкарбоната.

---

## Предварительное разделение и концентрирование ионов переходных металлов на модифицированных полисилоксанах

*Л.К. Неудачина, Н.В. Лакиза*

*Уральский государственный университет им. А.М.Горького, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

В настоящее время для определения ионов переходных металлов широко применяются спектроскопические методы анализа, такие как атомная

абсорбция, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, а также различные варианты электрохимических методов анализа. Од-



нако при определении малых содержаний ионов переходных металлов в природных и промышленных объектах, при извлечении из разбавленных растворов возникает необходимость их предварительного сорбционного концентрирования.

Данное сообщение посвящено обобщению результатов по использованию для концентрирования и разделения ионов переходных металлов карбоксиэтилированных аминопропилполисилоксанов, в том числе сорбентов с полисилоксановыми матрицами, модифицированными оксидами алюминия, циркония и титана.

Сорбция ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) изучена из аммачно-ацетатных буферных растворов в статических условиях. Установлены формы существования ионов сорбата в оптимальных условиях сорбции с учетом комплексообразования с компонентами буферного раствора. На полноту извлечения влияет природа сорбируемых ионов,

а также матрицы сорбента. Наибольшим сродством к поверхности карбоксиэтилированных полисилоксанов обладают ионы меди (II), за исключением полиалюмосилоксана, проявляющего наибольшее сродство к ионам никеля (II) и кобальта (II).

Изучение кинетики сорбции показало, что процесс идет в смешаннодиффузионном режиме и определенный вклад в общую скорость процесса вносит также стадия взаимодействия ионов сорбата с функциональными группами сорбентов.

Определены коэффициенты селективности карбоксиэтилированных аминопропилполисилоксанов по отношению к изученным ионам и составлены ряды селективности.

Путем регулирования pH раствора и природы матрицы сорбента выбраны условия селективного извлечения ионов меди (II) или группового извлечения ионов переходных металлов.

## Оценка возможности потенциометрического редоксметрического титрования на основании степени протекания реакции

И.А. Никифорова<sup>1</sup>, М.Н. Пашикина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный педагогический университет, 644099 г. Омск, наб. Тухачевского, 14

<sup>2</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

Традиционно критерием выбора титрантов для редоксметрии служит только разность стандартных потенциалов полуреакций или определяемая ими константа равновесия. Новый подход к оценке возможности титрования, основанный на степени протекания реакции, был предложен в работах В.И. Вершинина с соавт. [1, 2]. На степень протекания влияют константа равновесия и стехиометрия реакции, степень оттитрованности, а при некоторых стехиометрических соотношениях — концентрации аналита и титранта.

В докладе представлены результаты, полученные при применении этой теоретической модели к потенциометрическому редоксметрическому титрованию. Показана возможность титрования растворов аммиака кобальта (II) гексацианоферратом (III) калия с относительной погрешностью до 1 % по реакции со сравнительно невысокой константой равновесия ( $10^4$ ); на основе традиционных критериев эта реакция считалась бы непригодной для титрования.

Расчеты степени протекания позволяют выбрать оптимальный порядок титрования, способствующий получению достаточно точных результатов даже при незначительном протекании реакции.

Так, результаты с относительной погрешностью менее 2 % получены при титровании железа (II) бихроматом при pH 2, хотя степень протекания реакции в точке эквивалентности составляла всего 88 %.

Для одной из реакций с невысокой степенью протекания, сопровождающейся увеличением числа частиц, получены данные, свидетельствующие о росте скачка титрования при уменьшении концентрации титруемого раствора. Такой эффект был предсказан теоретически [1], а теперь подтвержден экспериментально.

Таким образом, на основе расчета степени протекания реакций возможен выбор условий для потенциометрического титрования по окислительно-восстановительным реакциям, в том числе и с невысокими константами равновесия; тем самым может быть расширен круг используемых реакций и определяемых веществ.

## Литература

1. Вершинин В.И.// Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. №11. С. 1133.
2. Вершинин В.И., Кукин Г.П.//Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. №2. С.125.

## Термический анализ пространственно-затрудненных фенолов — стабилизаторов полимерных материалов

*О.Н. Никуличева, В.П. Фадеева, А.П. Крысин*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
СО РАН, Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева 9*

Изучен термолиз ряда пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) — стабилизаторов полимерных материалов. Были исследованы соединения, имеющие различные структурные фрагменты. Варьировались алкильные заместители в орто-положении фенолов, число атомов серы, строение кислотных фрагментов эфиров, однако углеродный остов отобранных соединений оставался неизменным.

Эксперимент проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch. Образцы соединений нагревались в платиновом тигле с крышкой до 600 °С в атмосфере гелия.

Кинетические параметры — энергию активации ( $E$ ) и предэкспоненту ( $Z$ ) рассчитывали, исходя из гравиметрического анализа процесса термолиза при разных скоростях нагрева.

Исследуемые соединения по рассчитанным кинетическим параметрам  $E$  и  $\ln Z$  разделились на две группы, образуя для каждой группы свою линейную зависимость  $E$  от  $\ln Z$ . Полученные кинетические данные свидетельствуют о различных механиз-

мах термолиза соединений, объединенных в свою группу.

Хроматомасс-спектрометрические исследования подобных соединений показали, что для веществ первой группы лимитирующей стадией начала разложения является де-трет-бутилирование с сохранением углеродного остова молекулы. Во вторую группу входят соединения, распадающиеся при термолизе на крупные высокорекреационные блоки. В процессе термолиза в полимерной массе (при высокой температуре) эти блоки, по-видимому, вступают в химическое взаимодействие с полимерами, что приводит к существенному изменению их физико-химических свойств и, как правило, улучшению эксплуатационных характеристик изделий из полимера.

Выявленное различие механизмов термолиза разных по химическому строению ПЗФ является основой к новому подходу в выборе стабилизаторов полимеров и условий их применения с целью улучшения комплекса эксплуатационных свойств полимерных материалов.

---

## Определение цистеина в комплексных соединениях

*Г.В. Новикова, А.И. Петров, Н.Н. Головнев*

*Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79*

Цистеин ( $H_2Cys$ ) — заменимая тиоаминокислота, образующаяся в организме из метионина, она играет важную роль в различных ферментативных реакциях. Являясь естественной полидентатной лигандной системой, он образует с биометаллами и металлами-ядами различные по составу, строению и свойствам комплексные соединения.

Определение  $H_2Cys$  в препаратах — является важной и сложной задачей. Нами выявлены характерные осложнения, возникающие при идентификации цистеина, в полученных нами соединениях  $Tl(L-HCys)$ ,  $Pb(L-HCys)_2$ ,  $Bi(L-HCys)_3$ . Это связано с относительной неустойчивостью растворов цистеина и окисления его до цистина. Предложенная в литературе методика спектрофотометрического определения цистеина, основанная на реакции с

нингидрином, приводила к невоспроизводимым результатам (по-видимому, из-за мешающего влияния других компонентов, входящих в состав препаратов).

Нами были разработаны методики потенциометрического и спектрофотометрического определения цистеина в синтезированных комплексных соединениях.

Потенциометрическое определение цистеина с использованием индикаторного серебряного и стеклянного электрода сравнения (рН 1–2, титрант —  $AgNO_3$ ) основано на реакции образования устойчивого комплекса  $H_2Cys$  с серебром. Титрование проводили до скачка потенциала.

При спектрофотометрическом определении цистеина, его связывали в монокомплекс с  $Bi(III)$ . В

электронных спектрах поглощения растворов, содержащих  $\text{H}_2\text{S}_{\text{ys}}$  и висмут (III), появляется новая полоса с максимумом поглощения при  $\lambda = 263 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 4900$ ), положение которого не зависит от концентрации металла. Рассчитаны константы устойчи-

вости комплекса (для подавления гидролиза  $\text{Bi (III)}$  создавали кислотность раствора  $0.5 \text{ М HClO}_4$ , а ионную силу поддерживали  $\text{NaClO}_4$ ) и исследовано влияние температуры на комплексообразование.

## Комплексный подход к анализу катализаторов, содержащих драгоценные металлы, и продуктов их переработки

*Е.Г. Образовский, Г.И. Акулова, Т.Б. Срывцева*

*ООО «Химполитех», 630060 Новосибирск, Зеленая Горка, 1*

Технология получения и переработки катализаторов, содержащих драгоценные металлы, предъявляет высокие требования к показателям точности используемых методов анализа. Наиболее приемлемым является титриметрический метод анализа, однако при его применении для определения содержания благородных металлов в катализаторах возникает проблема неполноты вскрытия анализируемого материала, что может привести к заметным систематическим погрешностям.

Нами предложен комплексный подход к анализу катализаторов с содержанием драгоценных металлов на уровне 10 %, состоящий в титриметрическом определении основной массы драгоценных металлов и последующем анализе гранул катализатора после выщелачивания рентгенофлуоресцентным методом. Остаточная концентрация драгоценных металлов в гранулах катализатора после титриметрического определения составляет величину 0.03–0.6 % и поэтому несмотря на высокую (0.1–0.05 %, отн.), по сравнению с титриметричес-

ким методом, величину стандартного отклонения повторяемости рентгенофлуоресцентного анализа, суммарное стандартное отклонение повторяемости содержания благородных металлов в катализаторе не превышает значения 0.05 %. В тоже время систематическая погрешность, связанная с неполнотой переведения драгоценных металлов в раствор на стадии титриметрического определения, значительно снижается.

С учетом значимо большей погрешности стадии пробоотбора, связанной с существенной вариацией содержания благородных металлов в отдельных гранулах катализатора из-за различия влагоемкости носителя, погрешность комплексного метода анализа является вполне удовлетворительной.

Аналогичный подход используется при анализе кеков переработки катализаторов с содержанием драгоценных металлов на уровне 0.05–1.0 %, когда полнота вскрытия анализируемого продукта при атомно-абсорбционном анализе контролируется рентгенофлуоресцентным методом.

## Кисотно-основные свойства и комплексообразование 2,4-N,N,N',N'-тетрабис(2-карбоксиэтил)диаминоазобензол-4'-сульфо кислоты

*Е.В. Осинцева<sup>1</sup>, Л.К. Неудачина<sup>1</sup>, Ю.Г. Ятлук<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт органического синтеза, Уральское отделение, Российская академия наук, г. Екатеринбург

Ароматические  $\beta$ -аминопропионовые (N-арил-3-аминопропионовые) кислоты ( $\beta$ -ААПК) [1] представляют перспективную группу лигандов для спектрофотометрического [2] и люминесцентного [3] методов анализа. Присутствие в структуре этих реагентов бензольного кольца и обнаруживаемое

методами молекулярной спектроскопии селективное комплексообразование с ионами меди (II) дает основание использовать  $\beta$ -ААПК в качестве исходных соединений для синтеза новых аналитических реагентов.

Реакцией азосочетания N,N,N',N'-тетрабис-(2-карбоксиэтил)-1,3-фенилендиамина с диазосульфаниловой кислотой впервые получен комплексон 2,4-N,N,N',N'-тетрабис(2-карбоксиэтил)диамино азобензол-4'-сульфокислота (I). Определены константы кислотной ионизации ( $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu = 0.1 \text{ M KCl}$ ) I —  $pK_{00} = 2.35 \pm 0.06$ ,  $pK_0 = 2.81 \pm 0.09$ ,  $pK_1 = 3.21 \pm 0.11$ ,  $pK_2 = 3.81 \pm 0.09$ ,  $pK_3 = 4.34 \pm 0.04$ ,  $pK_4 = 5.03 \pm 0.06$ ,  $pK_5 = 6.67 \pm 0.07$ . Охарактеризованы электронные спектры поглощения, предложены схемы кислотно-основных равновесий I в водных растворах. Определены константы комплексообразования I с ионами меди (II)  $\lg K_{\text{CuQ}}^I = 5.72 \pm 0.13$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu = 0.1 \text{ M KCl}$ ).

Установлено, что использование I в качестве аналитического реагента позволяет проводить измерения в более кислых растворах и в различных спектральных диапазонах, что делает I одним из

перспективных реагентов среди  $\beta$ -ААПК для спектрофотометрического определения меди (II).

### Литература

1. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 296.
2. Л.К. Неудачина, Е.В. Осинцева, Ю.А. Скорик, А.А. Вшивков. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 3. С. 271–277.
3. Печищева Н.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К. и др. // Доклады Академии Наук 2006. Т.408. №2. С. 199–203.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07–03–96098) и Президиума УрО РАН (грант конкурса научных проектов молодых ученых и аспирантов).*

## Экстракционно-фотометрическое определение салициловых кислот

*С.П. Перемитина, Т.Н. Волгина, В.Т. Новиков*

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

Салициловая кислота и ее производные являются биологически активными соединениями и широко используются в различных лекарственных и косметических препаратах. Также они являются распространенными металлохромными индикаторами на ряд ионов и поэтому применяются в прямом и обратном комплексонометрическом титровании, проточно-инжекционном анализе, хроматографии, экстракции, спектрофотометрии, кинетическом и других методах аналитической химии. При производстве салициловой кислоты и ее производных образуются маточные растворы и сточные воды, в которых необходимо определять содержание этих кислот.

Цель данной работы — исследовать возможность экстракционного выделения салициловой кислоты и ее производных из водных и сернокислых растворов.

Объектами исследования являлись салициловая (I), сульфосалициловая (II) и 5-бромсалициловая (III) кислоты.

Концентрацию органических кислот в экстрактах определяли колориметрически, измеряя оптическую плотность интенсивно окрашенного комп-

лексного соединения, образующегося при взаимодействии полученных экстрактов с  $\text{FeCl}_3$ .

Известно, что для экстракции органических кислот из водных сред обычно используют этилацетат, бутилацетат, бутиловые и амиловые спирты. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективным экстрагентом по выделению I и II из воды является этилацетат (степень извлечения 99 и 95 % соответственно). При экстракции органических кислот из сернокислотных растворов с концентрацией 5, 15 и 40 % требуется предварительная нейтрализация пробы (табл.).

**Таблица. Количество гидроксида натрия необходимое для нейтрализации сернокислотных растворов**

Концентрация серной кислоты, %	Соотношение $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$
40	3/1
15	1/1.5
5	1/4

В этих условиях степень извлечения II этилацетатом составляет 95 %, I, III бутанолом 79 и 89 % соответственно.

## Спектрофотометрическое определение марганца (III) в виде комплексов с фосфонатными лигандами

Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, А.С. Стариков

Марийский государственный университет

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование марганца (III) с анионами пирофосфорной и оксидиэтилендифосфоновой кислот в водном растворе. В качестве исходного соединения марганца (III) использовали ацетат состава  $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ , полученный нами. Идентификация полученного соединения проведена методами иодометрического анализа и ИК-спектроскопии. Параллельно изучали реакции образования фосфонатных комплексов марганца (III), используя в качестве исходных соединений соли марганца (II), которые окисляли в присутствии лигандов стехиометрически строго необходимым количеством оксида свинца (IV). Абсолютная идентичность электронных спектров поглощения фосфонатных комплексов марганца (III), полученных в растворе разными способами, непосредственно из ацетата марганца (III) и окислением солей марганца (II), свидетельствует об образовании фосфонатов марганца (III). В ЭСП пирофосфатных комплексов марганца (III) в видимой области спектра наблюдается полоса светопоглощения с максимумом на длине волны 480 нм, причем интенсивность светопоглощения зависит от pH растворов и образование комплексов сопровождается батохромным смещением

от 510 нм при pH 2.0–3.0 до 480 нм при pH 4.2 и выше.

В пирофосфатных растворах комплексообразование происходит в интервале pH 2.0–4.2. Устойчивое молярное соотношение, равное 1:2, свидетельствует об образовании монопротонированных комплексов состава  $Mn(HX)_2^{3-}$  ( $\lg\beta = 13.34$ ) и  $MnHX_2^{4-}$  ( $\lg\beta = 22.09$ ), для которых оптимальная область pH нахождения их в растворе определяется интервалом значений 4.2–5.0. Дальнейшее понижение кислотности приводит к депротонизации координационной сферы, что сопровождается образованием термодинамически очень стабильного бис-комплекса состава  $MnX_2^{5-}$  ( $\lg\beta = 31.48$ ).

Комплексообразование марганца (III) с оксидиэтилендифосфоновой кислотой начинается при pH 0.7 и заканчивается при pH 3.5. Причем сначала до pH 2.0 образуется тетрапротонированный Oedph-комплекс с молярным соотношением 1:1, который, при повышении pH до 3.5, переходит в бис-комплекс 1:2. Для протонированных комплексов состава  $MnH_4Y^{2+}$  и  $MnH_5Y_2^{2-}$  рассчитаны константы устойчивости,  $\lg\beta$  которых соответственно равны 3.55 и 15.52.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант 07–03–96603)

## Сорбционное концентрирование золота (I) и серебра (I) из тиосульфатных растворов на анионитах

К.В. Приходько, Д.М. Каширин, К.А. Шатных, О.Н. Кононова

Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79

Одним из основных методов получения золота из руды является цианирование, имеющее ряд недостатков: длительность; при фильтрации цианистых пульп не достигается полной отмывки растворенного золота; токсичность. Последний фактор особенно важен в связи с повышенными требованиями к экологической безопасности окружающей среды. В связи с этим данная работа посвящена исследованию сорбции золота (I) и серебра (I) из тиосульфатных растворов.

В работе были использованы как модельные растворы тиосульфатных комплексов золота (I) и серебра (I), так и реальные растворы, полученные

после выщелачивания руд растворами тиосульфата натрия. Исходное содержание золота в руде составляет ~ 8 г/т, в концентрате — 56–60 г/т. Сорбционное извлечение тиосульфатных комплексов золота и серебра из модельных и реальных растворов проводили с использованием отечественных анионитов АМ–2Б и АВ–17–10П. Для сравнения были взяты образцы анионитов фирмы Purolite (Великобритания), ранее не использованные для извлечения благородных металлов: А100, А500, А530, S–957, S–985.

Сорбцию золота и серебра проводили в статических условиях при соотношении твердой и жид-

кой фаз 1:100. Время установления равновесия составляло 24 ч.

Исследованы сорбционные свойства ряда новых образцов анионитов, синтезированных фирмой Purolite (Великобритания), и проведено их сравнение с отечественными анионитами АМ-2Б и АВ-17-10П при извлечении тиосульфатных комплексов золота и серебра из модельных и реальных растворов после выщелачивания.

Установлено, что макропористый высокоосновной анионит Purolite A530 обладает наилучшими сорбционными характеристиками среди других сорбентов этой фирмы и почти не уступает по своим свойствам отечественному аналогу АВ-17-10П. Поэтому эти аниониты могут быть рекомендованы для сорбции золота и серебра из производственных тиосульфатных растворов.

---

## Вещественный анализ методом спектроскопии КРС при повышенных температурах и давлениях паров

*А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова*

В современном химическом производстве все шире используются процессы и реакции, протекающие при нестандартных условиях, в частности, при повышенных температурах и давлениях паров. Поэтому вещественный анализ *in situ* становится все более актуальным.

На базе спектрометра ДФС-24 и источника монокроматического лазерного излучения ЛТН-402 мощностью 300 мВт и длиной волны  $\lambda = 532$  нм нами разработана методика регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) легколетучих соединений (галогенидов циркония, фосфора, галлия и др.) в твердом, расплавленном и газообразном состояниях при температурах от комнатной до превышающих критическую и давлениях паров до 60 атм, а также растворов летучих веществ и газов ( $\text{Cl}_2$ ) в высокотемпературных солевых расплавах. При этом исследуемые вещества находятся в вакуированных и запаенных кварцевых ячейках, имеющих одну или две самостоятельные зоны нагрева. В последнем случае появляется дополнительная возможность регулировки температуры и давления паров легколетучего компонента, насыщающего со-

левой расплав, в сочетании с периодическим спектроскопическим контролем *in situ* продуктов растворения при различных условиях. При регистрации спектров используется оптическая схема рассеяния под углом  $90^\circ$ , а печи сопротивления имеют кварцевые окошки для пропускания падающего и рассеянного света. Анализ получаемых колебательных спектров позволяет провести структурные и аналитические исследования, не доступные другими методами.

Созданная методика вещественного анализа апробирована при высокотемпературном исследовании различных веществ с повышенным давлением паров. Так, например, впервые прямым структуроувствительным методом КРС-спектроскопии показано, что процесс термической диссоциации пентахлорида фосфора (с образованием  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$ ) в расплаве и парах (при высоких давлениях) быстро развивается при их нагревании, но даже при температурах близких к критической ( $372^\circ\text{C}$ ; 43.5 атм) в расплаве и сжатом (до 50 атм) газе сохраняется еще значительная доля недиссоциированных молекул  $\text{PCl}_5$ .

---

## Исследование растворов $\text{PCl}_5$ в расплавленном $\text{TbCl}_3$ методом КРС-спектроскопии

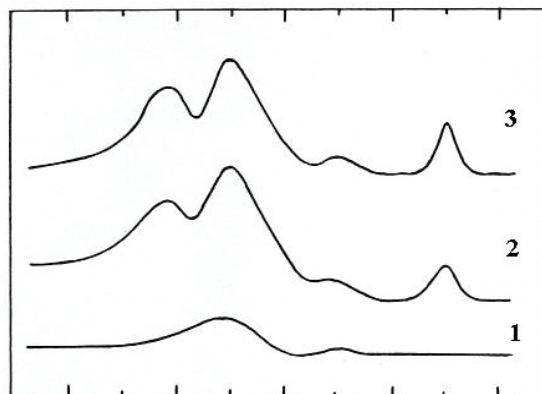
*А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова*

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) изучен механизм растворения пентахлорида фосфора в расплавленных трихлоридах лантаноидов. Такие расплавленные смеси могут образовываться в процессах переработки

минерального сырья методами хлорной металлургии. О химическом взаимодействии компонентов в бинарных системах  $\text{PCl}_5\text{--LnCl}_3$  при высоких температурах ранее не было известно.

В результате проведенных исследований было впервые установлено, что пары пентахлорида фосфора растворяются в расплавленном  $\text{TbCl}_3$  (как, по-видимому, и в остальных трихлоридах лантаноидов) преимущественно по химическому механизму, поскольку при высоких (10–15 атм) давлениях паров  $\text{PCl}_5$ , насыщающих расплав, в спектрах кроме полос растворителя ( $\text{TbCl}_3$ ) появляются линии комплексных катионов  $[\text{PCl}_4]^+$  ( $T_d$ ):  $\nu_1(A_1) — 455$ ,  $\nu_2(E) — 186$ ,  $\nu_3(F_2) — 655$  и  $\nu_4(F_2) — 250 \text{ см}^{-1}$  (рис.), а колебательных полос молекул  $\text{PCl}_5$  и продуктов его диссоциации (молекул  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$ ) не обнаружено.

Приводятся также результаты некоторых других наших исследований, показывающие широкие возможности, которые открывает КРС-спектроскопия для контроля *in situ* хода различных высокотемпературных процессов и реакций.



100 300 500

 $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ 

**Рис.** Спектры КР расплава  $\text{TbCl}_3$  (1) и растворов в нем пентахлорида фосфора (2, 3) при 640 °С (расплав  $\text{TbCl}_3$  насыщен парами жидкого  $\text{PCl}_5$ , подогретого до температур, °С: 2 — 280; 3 — 295)

## Определение добавки в легированном селениде галлия

Е.И. Сачкова<sup>1</sup>, Э.В. Горчаков<sup>2</sup>, Т.Д. Малиновская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОСП «Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета», г. Томск, Россия, пл. Ново-Соборная, 1

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, Россия, пр. Ленина, 30

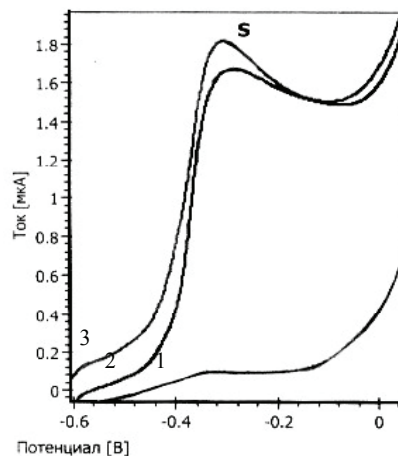
Моноселенид галлия ( $\text{GaSe}$ ) является представителем широкого класса полупроводниковых слоистых соединений  $A^{IV}B^{VI}$  и используется в качестве базового материала для создания на его основе различного типа фоточувствительных структур. Однако селенид галлия обладает низким показателем твердости. Для улучшения механических свойств селенида галлия и сохранения его оптических характеристик последний легировали различными примесями ( $\text{In}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Al}$  и др.).

Цель работы заключалась в определении серы в селениде галлия вольтамперометрическим методом.

Для проведения вольтамперометрических измерений разрабатывали методику пробоподготовки анализируемого образца. Сложность в разработке методики была обусловлена физико-химическими характеристиками легированного селенида галлия. Исходя из особенностей данного образца, образец ( $\text{GaSe/S}$ ) сплавляли с гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ).

Вольтамперные кривые снимали на анализаторе ТА-4 с программным обеспечением (производитель НПП «Томьяналит», г. Томск) (рис.). В качестве рабочего электрода использовали ртутно-пленочный электрод, электрод сравнения — хлорсеребряный.

Фоном служил 1 М раствор муравьиной кислоты. Потенциал накопления серы  $-1.0 \text{ В}$ . Скорость развертки составляла  $50 \text{ мВ/с}$ . Вольтамперограммы фиксировали в интервале от  $-0.60$  до  $0.05 \text{ В}$ . На стадии накопления и растворения анализируемый раствор подвергался ультрафиолетовому облучению (УФ).



**Рис.** Вольтамперные кривые раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  и образца (10 %  $\text{S/GaSe}$ ) (1 — фон; 2 — образец; 3 —  $\text{Na}_2\text{S}$ )



## Гидротроп-индуцированные мицеллярные фазы на основе АПАВ для целей концентрирования

В.С. Старова, С.А. Куличенко

Кафедра аналитической химии, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, г. Киев, 01033

Мицеллярная экстракция фазами неионных ПАВ при температуре помутнения является наиболее интенсивно развивающимся методом концентрирования микрокомпонентов. Перспективность использования мицеллярной экстракции в анализе обусловлена достижением высоких коэффициентов концентрирования при использовании небольших объемов пробы, способностью фазы ПАВ извлекать гидрофобные и гидрофильные вещества, а также легкостью соединения с разными физико-химическими методами определения. Однако необходимость нагревания системы несколько сужает границы применения мицеллярной экстракции фазами НПАВ. Альтернативой высокотемпературной мицеллярной экстракции могут быть низкотемпературные фазовые переходы в растворах ионных ПАВ.

Образование фаз на основе анионных ПАВ можно прогнозировать исходя из температурной диаграммы их растворимости и данных о температуре Крафта. Фазовое расслоение в растворах анионных ПАВ также происходит при добавлении электролитов и разных гидротропных добавок. Однако раци-

ональное применение ионных фаз в целях концентрирования, как и само явление фазового разделения в растворах ионных ПАВ в присутствии гидротропов, требует систематического исследования.

В работе показана возможность применения фаз, формирующихся из растворов анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДДСН) в присутствии гидротропных добавок, для концентрирования микрокомпонентов. Для индуцирования фазового расслоения, как гидротропы, использовались алифатические спирты (октиловый и нониловый), кислоты алифатического ряда (каприловая и ундекановая), а также салициловая и бензойная кислоты. Установлено, что при добавлении гидротропов к индивидуальному раствору ДДСН формируется кристаллический осадок, и, при этом температура Крафта понижается. Данная фаза малоеффективно извлекает органические реагенты различной природы. С другой стороны, одновременное введение электролита и гидротропа в раствор ДДСН способствует формированию гелеобразной фазы, которая способна высокоэффективно извлекать органические субстраты.

## Исследование изотермы сорбции стронция сорбентом полистирол-азо-2,3-диоксинафтолом

О.В. Тарасова<sup>2</sup>, Н.Н. Басаргин<sup>1</sup>, В.Ю. Аникин<sup>2</sup>, Ю.Г. Розовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

<sup>2</sup>Курский государственный университет, 305000, г. Курск, ул. Радищева, 33

Исследован процесс сорбции стронция полистирол-азо-2,3-диоксинафтолом (рис. 1), синтезированный в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН и представляющий собой гранулы темно-коричневого цвета, не растворимые в воде, щелочах, кислотах и органических растворителях.

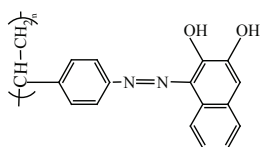


Рис. 1. Структурная формула полистирол-азо-2,3-диоксинафтола

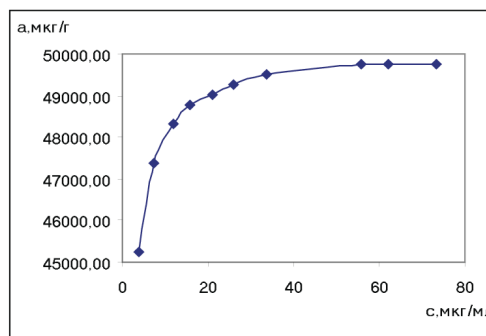


Рис. 2. Изотерма сорбции Sr (II) полистирол-азо-2,3-диоксинафтолом (25 °С; pH 6; 30 мин.;  $m_{\text{сорб.}}$  = 20 мг;  $V$  = 20 мл)

Изотерма сорбции описывает зависимость содержания сорбируемого иона элемента в фазе сорбента (а) от равновесной концентрации данного иона в растворе (с).

Полученная изотерма (рис. 2) характеризуется резким подъемом с последующим плавным возрастанием величины сорбции по мере увеличения равновесной концентрации стронция и соответствует

изотерме типа Ленгмюра. Коэффициент распределения равен  $1.25 \cdot 10^5$ .

Построение изотермы сорбции осуществлялось с учетом экспериментально установленных оптимальных характеристик процесса сорбции Sr (II) полистирол-азо-2,3-диоксинафтолом ( $pH_{opt}$ ,  $t_{opt}$ ,  $\tau_{opt}$ ) и указанных на рис.2.

Согласно полученной изотерме сорбционная емкость сорбента по стронцию составляет 49.8 мг/г.

## О методах определения серы в органических соединениях

**В.П. Фадеева, В.Д. Тихова, О.Н. Никуличева, Е.А. Кузьмина<sup>1</sup>, В.И. Вершинин<sup>1</sup>**

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 9*

<sup>1</sup>*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077, пр. Мира, 55а*

Представлен обзор по методам определения серы в органических веществах и материалах. Как правило, определение серы в органических веществах включает две стадии: 1) количественное превращение серы в единое валентное состояние (+6, +4 или –2); 2) определение количества серы в продуктах превращения. Для получения серы в единой аналитической форме существуют два способа разложения: окислительный, приводящий к образованию оксидов серы ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ), из которых можно получить  $H_2SO_4$  или  $SO_4^{2-}$ , и восстановительный, при котором образуются  $H_2S$  или  $S^{2-}$ . Для этих способов известно множество частных методов, обладающих как преимуществами, так и недостатками. Для количественного определения серы в продуктах разложения возможно применение различных методов: титриметрических, электрохимических, оптических, хроматографических. В последнее десятилетие существенное значение приобрели автоматические, на базе элементных анализаторов. Обсуждены способы пробоподготовки и окончания анализа. Отмечены возможности и ограничения различных методов.

Проведено сравнение трех методик определения серы: титриметрической визуальной (I), потенциометрической с барий-селективным электродом (II) и автоматической с использованием CHNS-анализатора (III). Они основаны на высокотемпературном ( $1000^\circ C$ ) окислительном разложении вещества в колбе, наполненной кислородом (I и II) или в вертикальной кварцевой трубке с  $WO_3$  и добавкой  $O_2$  (III). В методиках I и II образующиеся  $SO_2$  и  $SO_3$  переводятся количественно в сульфат-ион, который определяют титрованием раствором соли бария в водно-органической среде в присутствии индикатора хлорфосфоназо III (I) или потенциометрически с Ва-селективным электродом (II). При этом не требуется отделения гетероэлементов и металлов (кроме Se), входящих в состав органического вещества. В автоматическом анализаторе сера количественно образует  $SO_2$ , который детектируется катарометром после хроматографического разделения. Преимуществами данной методики являются ее универсальность (не мешают галогены, фосфор, селен, теллур, металлы), малые навески (0.5–1.5 мг), быстрая выполнения анализа (10 мин).

## Идентификация хамазулена в эфирных маслах с использованием УФ-спектроскопии

**Е.П. Федянина, Д.Г. Слащинин, А.А. Ефремов, С.В. Качин**

*Сибирский федеральный университет, 660079, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79*

Интерес к азуленовым производным связан с широким спектром биологической активности этих

соединений. Анализ литературных данных показывает, что азуленсодержащий препарат, получаемый

на основе летучих фракций растительных масел ромашки аптечной и тысячелистника обыкновенного, являлся эффективным средством для лечения воспаления слизистых оболочек, злокачественных опухолей, ран и карбункулов. Он применялся в виде мазей, масел или эмульсий с содержанием азуленов 0.5–10 %. Сам азулен обладает антиаллергическим, жаропонижающим и противовоспалительным действием, ускоряет заживление ран. В этой связи представляет интерес разработки экспресс-метода обнаружения хамазулена в растительных экстрактах и эфирных маслах.

В данной работе нами выделен чистый хамазулен из эфирного масла тысячелистника обыкновенного, исследован его электронный спектр и предложено на основании спектров делать заключение о наличии или отсутствия хамазулена в получаемых препаратах.

Методом дробной перегонки в вакууме была выделена фракция хамазулена с содержанием основ-

ного компонента не менее 99.6 % согласно данным газо-жидкостной хроматографии. Электронные спектры поглощения хамазулена в ультрафиолетовой области спектра имеет следующие полосы поглощения: 245, 285, 305, 350, 365 нм, а в видимой области — широкие полосы поглощения при 605, 632, 660 и 730 нм. Установлено, что по полосам поглощения в видимой области спектра можно определять минимальное содержание хамазулена в интервале менее 0.001 %.

Таким образом, полученные данные позволяют быстро и надежно определять наличие хамазулена в экстрактах или эфирных маслах с достаточно низким пределом обнаружения. Так согласно данным электронной спектроскопии в видимой области спектра хамазулен был обнаружен нами в эфирном масле соцветий сирени и эфирном масле стеблей мелиссы лекарственной.

## Химический анализ продуктов обжига карбонатсодержащего сырья

*Б.К. Хожиметова, А.М. Эминов, А.А. Эминов*

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан*

Известно, что основными видами сырья для стеновой керамики являются легкоплавкие глинистые породы, встречающиеся в природе в плотном, рыхлом и пластическом состоянии, а также различные минеральные добавки, при обжиге которых происходит ряд изменений, и формируются новые алюмосиликатные минералы, придающие керамическим массам необходимую прочность.

В данной работе приводятся результаты исследования продуктов отжига карбонатсодержащих глинистых минералов Каракалпакского месторождения, в частности Бекбайского лёсса, с помощью рационального химического анализа. В работе, для установления минералогического состава кальци-

евых соединений в продуктах отжига, использовались солянокислые, борнокислые и уксуснокислые вытяжки. В таблице приведены результаты химического исследования Бекбайского чистого лёсса, и лёсса с удаленной карбонатной частью, методами обработки 5 %-й уксусной кислотой, обожженного при температуре 800 °С с выдержкой: 1 час.

На основании результатов проведенного рационального химического анализа и согласно данных таблицы установлено, что по чистому лёссу и безкарбонатному лёссу в раствор переходят не только  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  связанные в силикатах и алюминатах, но и активные  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  глинистой части Бекбайского лёсса.

Т а б л и ц а . Результаты химического анализа лёсса и лёсса с удаленной карбонатной частью

№ п/п	Наименование вытяжки	наименование сырья	содержание оксидов			
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
1.	Солянокислая вытяжка	лёсс	6.49	6.07	12.18	1.89
		лёсс безкарбонатной частью	7.52	8.58	1.19	4.10
2.	Уксуснокислая вытяжка	лёсс	3.74	2.8	12.03	0.14
		лёсс безкарбонатной частью	0.1	0.15	0.21	нет
3.	Борнокислая вытяжка	лёсс	—	—	10.48	—
		лёсс безкарбонатной частью	—	—	нет	—
4.	Содержание $\text{CaO}$ в $\text{CaCO}_3$	лёсс	—	—	3.6	—
		лёсс безкарбонатной частью	—	—	нет	—

## Прогнозирование возможности использования дигептилдитиофо-сфатных комплексов в обменных экстракционных реакциях

*В.К. Чеботарёв, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, И.Ю. Полякова, И.В. Воронкина, Р.А. Терентьев, Я.Н. Опекунова, Н.Н. Аветисян*

*Алтайский государственный университет, 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61*

Обменные экстракционные реакции в аналитической химии используются для разделения комплексов ионов, повышения избирательности экстрагирования, концентрирования с последующим спектрофотометрическим определением их в сложных смесях.

Для прогнозирования полных возможностей использования обменных экстракционных реакций выведено уравнение степени протекания экстракционной обменной реакции (СП' %):

$mM_I^{n+}(в) + nM_{II}A_m(о) = mM_I A_n(о) + nM_{II}^{m+}(в)$  (обменная реакция),

$$СП' = \frac{ИП_{M_{II}A_m}^n \times K_{DM_I A_n}^m}{ИП_{M_I A_n}^m \times K_{DM_{II} A_m}^n} \times 100 \left/ \frac{ИП_{M_{II}A_m}^n \times K_{DM_I A_n}^m}{ИП_{M_I A_n}^m \times K_{DM_{II} A_m}^n} + 1 \right.,$$

где  $mM_I^{n+}(в)$  и  $nM_{II}^{m+}(в)$  — ион металла в водной фазе;  $nM_{II}A_m(о)$  и  $mM_I A_n(о)$  — комплексы ионов металлов в органической фазе; СП' — степень протекания экстракционной обменной реакции;  $ИП_{M_{II}A_m}^n$ ,  $ИП_{M_I A_n}^m$  — ионные произведения малорастворимых комплексов;  $m$ ,  $n$  — стехиометрические коэффициенты в обменной реакции;  $K_{DM_I A_n}^m$ ,  $K_{DM_{II} A_m}^n$  —

константы распределения комплексов. СП' должна быть 99 % и выше.

Прогноз и практическое использование обменных экстракционных реакций проведен на классическом примере использования диэтилдитиокарбамината свинца и других дитиокарбаминатных комплексов, для которых имеются наиболее полные данные по экстракционным параметрам. Результаты совпадают с литературными и нашими экспериментальными данными.

Степени протекания экстракционных обменных реакций, вычисленные по нашему уравнению, совпадают практически с результатами, рассчитанными по уравнению Н.А. Тананаева  $C = K100/(K + 1)$ , где  $K$  — константа равновесия перехода менее прочного комплекса в более прочный.  $K = ИП^n M_{II}A_m(о)/ИП^m M_I A_n(о)$ . Но для этого уравнения не надо знать констант распределения комплексов.

Прогноз использования дигептилдитиофосфатных комплексов по последнему уравнению позволяет практически использовать полные возможности экстракционных реагентов для экстракционных разделений и спектрофотометрических определений интересующих элементов.

## Теоретическое обоснование возможной избирательности индивидуальных комплексонометрических титрований с помощью трилона Б

*В.К. Чеботарев, Р.А. Терентьев, Е.Г. Ильина, А.Е. Пасека, И.Ю. Полякова, Я.Н. Опекунова, Н.Н. Аветисян*

*Алтайский государственный университет, 656049, г. Барнаул, Ленина 61*

Наилучшими критериями прогнозирования комплексонометрических титрований и их избирательности на наш взгляд являются пороговые степени протекания индивидуальных реакций ( $СП_{пор} = 99.80\%$ ) и двухкомпонентных смесей ( $СП'_{пор} = 99.4\%$ ) в точке эквивалентности, при ко-

торых фиксируются достаточные по величине скачки титрования, и при этом погрешность определенной составляет до 1 %.

Для трилона Б по справочным константам устойчивости рассчитаны СП для неорганических катионов (см. таблицу).

Из таблицы видно, что из 44 ионов возможно титрование 38. По СП<sup>+</sup> рассчитана избирательность титрования каждого иона. Например, для Co (III) и Tl (III) титрования являются специфичными; Ca<sup>2+</sup>

мешают ионы магния и бериллия (II); Zn<sup>2+</sup> мешают Sn (II), Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>. Как видно из приведенных примеров, титрования могут быть специфичными или высокоизбирательными.

Таблица. СП при титровании неорганических ионов трилоном Б

Комплекс	lg β	СП, %	Комплекс	lg β	СП, %	Комплекс	lg β	СП, %
CoY(III)	40.60	100.0	GaY(III)	20.50	100.0	MnY(II)	14.20	100.0
TiY(III)	37.80	100.0	CuY(II)	18.80	100.0	CaY(II)	10.59	100.0
ZrY(IV)	29.50	100.0	NiY(II)	18.62	100.0	UO <sub>2</sub> Y(II)	10.40	100.0
BiY(III)	27.50	100.0	PdY(II)	18.50	100.0	MgY(II)	9.12	99.98
PuY(IV)	26.10	100.0	SnY(II)	18.30	100.0	SrY(II)	8.80	99.97
VY(III)	25.90	100.0	VO <sub>2</sub> Y(II)	18.00	100.0	ReY(II)	8.40	99.96
UY(IV)	25.83	100.0	TiO <sub>2</sub> Y(II)	17.50	100.0	BaY(II)	7.78	99.92
PuY(III)	25.75	100.0	AlY(III)	17.46	100.0	AgY(I)	7.31	99.86
ThY(IV)	25.30	100.0	CdY(II)	16.46	100.0	TiY(I)	6.53	99.66
InY(III)	25.30	100.0	CoY(II)	16.31	100.0	LiY(I)	3.68	90.86
MnY(III)	24.90	100.0	ZnY(II)	16.26	100.0	NaY(I)	2.47	—
FeY(III)	24.23	100.0	CeY(II)	15.81	100.0	KY(I)	0.96	—
CrY(III)	23.40	100.0	VO <sub>2</sub> Y(I)	15.55	100.0	RbY(I)	0.59	—
ScY(III)	23.00	100.0	LaY(III)	15.50	100.0	CsY(I)	0.15	—
HgY(II)	21.80	100.0	FeY(II)	14.20	100.0			

## Термолиз комплексных соединений металлов с изотиоцианатохромат (III)-ионом

Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев

Кузбасский государственный технический университет, 650026, Кемерово, ул. Весенняя, 28

Комплексные соединения, содержащие объемные катионные и анионные фрагменты, находят широкое применение в аналитической химии. В частности, смешанные комплексы металлов с тиоцианат-ионом и органическими лигандами используют для разделения и концентрирования редких и цветных металлов, летучие соединения применяют для выделения металлов и нанесения оксидных покрытий, термохромные комплексы перспективны для химической технологии.

Исследование термических превращений комплексов металлов с изотиоцианатохромат (III)-ионом методами термогравиметрии, рентгенографии и масс-спектропии позволяет установить закономерности изменения состава, структуры и свойств соединений в зависимости от природы комплексообразователей и лигандов, изучить кинетику разложения и определить состав газовой фазы и твердых продуктов термолиза.

Термическое поведение комплексов определяется их составом и строением. Начальной стадией термолиза ионных соединений состава (Kat)<sub>3</sub>[Cr(NCS)<sub>6</sub>] (Kat — азот- и кислородсодержащие органические

катионы) является деструкция катионных частей. Выше 180 °С в масс-спектрах преобладают ионы CS<sub>2</sub><sup>+</sup> (76 М), S<sub>2</sub><sup>+</sup> (64 М) и S<sup>+</sup> (32 М).

Гетеробиметаллические соединения состава [M(L)<sub>n</sub>][Cr(NCS)<sub>6</sub>] (М — катионы редкоземельных элементов, L — азот-, кислород- и серусодержащие лиганды, n = 6–8) обратимо изменяют окраску при нагревании до 125–220 °С, вследствие термической изомеризации, обусловленной лигандным обменом. При более высокой температуре происходит разложение изомеризованных продуктов: в газовой фазе регистрируются преимущественно молекулы CS<sub>2</sub> (76 М), S(CN)<sub>2</sub> (84 М) и ионы CH<sub>3</sub>NCS<sup>+</sup> (73 М), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>n</sub><sup>+</sup>.

Смешанные мостиковые соединения составов [M<sub>3</sub>(SCN)<sub>6</sub>Cr] и [(L)<sub>n</sub>M(SCN)<sub>6</sub>Cr] (М — катионы тяжелых металлов, L — азот-, кислород- и серусодержащие лиганды, n = 2–4) термически наиболее устойчивы. Температуры начала разложения составляют 275–300 °С. Твердые продукты, образующиеся при разложении комплексов на воздухе, представляют собой смесь оксидов хрома (III) и соответствующего металла.



## Термический анализ на воздухе соединений состава $[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

*Е.В. Черкасова, Б.Г. Трясунов, Э.С. Татарникова, Т.Г. Черкасова*

*Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, 650026*

Большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами представляют гетеробиметаллические смешаннолигандные координационные соединения, в частности, гекса(изотиоцианато)хроматы (III) комплексов лантаноидов с  $\varepsilon$ -капролактамом. Ранее сообщалось о рентгеноструктурном анализе соединений, настоящая работа посвящена изучению термического поведения комплексов при нагревании на воздухе. Изучение процессов термоллиза выполнено на дериватографе типа Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 25–600°C. Дериватограммы термического разложения соединений состава  $[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  имеют сходный характер. Полученные соединения не плавятся, термически устойчивы до температур 220°C и выше. При нагревании веществ до 200–210°C происходит изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую, при охлаждении образцов окраска

восстанавливается, то есть эффект изменения цвета является обратимым. Эти процессы наблюдаются визуально при нагревании образцов в препаративных условиях, они не сопровождаются изменением массы образцов. Разложение веществ при нагревании выражается эндотермическими эффектами на кривых ДТА в интервале температур 220–550°C, сопровождающимися потерей массы образцов (кривые ТГ и ДТГ). Эндотермические эффекты характеризуют разложение вначале катионных частей комплексов с последовательным отщеплением молекул  $\varepsilon$ -капролактама, затем при температурах выше 390–400°C происходит разложение анионных частей соединений и окисление продуктов распада комплексов. Полученные комплексы являются перспективными в практическом плане. Компоненты их несложны в получении, вещества легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок и термочувствительных покрытий, обладающих долговечностью. Все это позволяет использовать их в качестве термохимических индикаторов.

## Определение некоторых минеральных и органических компонентов нефти различных месторождений

*А.П. Черняев, А.Г. Кузнецов, Г.И. Маринина*

Важнейшим из гетероатомов нефти является сера вследствие разнообразия свойств, обусловленных наличием производных серы в сырых нефтях и нефтепродуктах. Известно вредное воздействие сернистых соединений на оборудование и атмосферу.

В рассеянном состоянии в нефтях, асфальтах, битумах, горючих сланцах, углях и других подобных объектах находится ванадий. Одним из главных источников загрязнения окружающей среды ванадием является нефть и продукты ее переработки. В настоящее время традиционные геохимические исследования ванадия в нефтях дополнились новым направлением по изучению возможности его извлечения как ценного попутного компонента.

В настоящей работе исследованы дистилляты нефтей Мухтинского, Северо-Кайганского и Одоптинского месторождений на содержание сернистых соединений и ванадия. Потенциометрическим методом определено содержание общей и меркаптано-

вой серы, установлено отсутствие сероводородной и элементарной серы в исследованных образцах.

Атомно-абсорбционным методом определено содержание ванадия в сырых нефтях, рассчитано соотношение  $W_v/W_s$  и установлена типовая принадлежность изученных образцов нефти.

### Литература

1. Гольдберг И.С., Каплан З.Г., Пономарев В.С. Закономерности накопления ванадия в нефтях и природных битумах // Советская геология. 1986. № 6. С. 100–111.
2. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск: Наука, 1983.
3. Рюмин А.А., Копятевич М.С., Грибков В.В. О типизации ванадиеносных нефтей // Геология нефти и газа. 1989. № 6. с. 24–29.

## Приготовление и использование сорбционного материала с азот-, серусодержащими функциональными группами

Л.П. Шаулина<sup>1</sup>, И.А. Порунова<sup>1</sup>, Е.И. Бирюкова<sup>2</sup>, С.А. Живетьева<sup>2</sup>, С.В. Амосова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет, 664000, Иркутск, К.Маркса, 1

<sup>2</sup>Иркутский институт химии СО РАН

Сорбционные материалы, полученные иммобилизацией комплексообразующего вещества на твердый носитель, входят в практику концентрирования и разделения элементов. Приведены данные по исследованию и применению сорбционного материала, полученного пропиткой ткани раствором, содержащим комплексообразующее вещество. В качестве комплексообразующего вещества использован 2-метил-1,3,5-оксатиазепин-4-тион (МОТ), содержащий донорные атомы азота и серы. Сам реактив и его комплексы с металлами не растворимы в воде, но растворимы в диметилформамиде (ДМФА). Сорбционный материал готовили пропиткой ткани (марли) 0.05–5.0 %-м раствором МОТ в ДМФА с последующим высушиванием. Сорбцию исследовали в статическом и динамическом режиме. Для проведения динамического варианта готовили патрон с сорбционным материалом высотой от 1 до 3 см. Установлено, что серебро извлекается в области концентраций азотной и серной кислот  $10^{-5}$ –5 М. Сорбционный материал на основе марли в виде пат-

рона избирательно извлекает серебро из растворов, содержащих никель, кобальт, кадмий, железо, цинк. Скорость пропуска анализируемого раствора от 1 до 4 мл/мин не влияет на извлечение в интервале концентраций 0.05–0.1 мг/мл. В качестве элюента использовались 10 и 3 %-е растворы тиомочевины в 1 М HCl. Сорбционный материал, полученный пропиткой 1 %-м раствором МОТ в ДМФА, может быть использован в трех циклах сорбции — десорбции. Наряду с серебром в динамическом варианте из 1 М растворов извлекаются ионы меди, которые также элюируются раствором тиомочевины.

Возможность использования динамического варианта концентрирования и выделения серебра с дальнейшим атомно-абсорбционным определением из тиомочевинного раствора проверена на анализе стандартных образцов руд. Показано отсутствие систематической погрешности в результатах анализа. Коэффициент вариации 5.3 %.

## Исследование реологических и электрофизических свойств высоковязкой нефти

Р.Н. Ширяева, С.Р. Файзуллина

ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, ул. Фрунзе, 32

В последние годы в эксплуатацию вводятся все большее число месторождений нефтей повышенной вязкости. Извлечение такой высоковязкой нефти на поверхность и дальнейший ее транспорт по трубопроводу до нефтесборного парка — весьма трудоемкий процесс и связан с материальными затратами, так как асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) осаждаются на внутренних поверхностях труб и перекрывают проходное сечение частично или полностью.

Наиболее эффективным и технологичным способом снижения вязкости нефти и увеличения пропускной способности трубопроводов является применение депрессорных присадок, ПАВ и полей [1–3].

Настоящая работа посвящена исследованию реологических свойств нефти Саитовского месторождения, а также влиянию ПАВ и высокочастотного электромагнитного (ВЧЭМ) поля на вязкость этой нефти в процессе транспортирования. Вязкость нефти определяли на ротационном вискозиметре «Реотест–2» при скоростях сдвига от 3 до  $1312\text{ с}^{-1}$  в диапазоне температур от 10 до 50 °С. В качестве ПАВ вводили различные добавки неонла — АФ–12, олигоизобутилена, ИПГ–12, СНПХ–4880, ЭТН–7р–14, реопона ИФ. Саитовская нефть характеризуется высоким содержанием САВ.

Изучение реологических кривых показало, что вязкость нефти существенно зависит от скорости сдвига. При малых скоростях сдвига наблюдают-



ся аномально положительные пики, что, видимо, связано с фазовыми переходами в асфальтеновых ассоциатах. Установлено, что для Саитовской нефти наиболее эффективным реагентом является СНПХ–4880 Д2. Действие реагента основано на адсорбционном механизме. Также были исследованы электрофизические свойства Саитовской нефти.

Таким образом, на основании изучения реологических и электрофизических свойств установлено,

что наилучшее модифицирующее действие на Саитовскую нефть оказывает реагент СНПХ–4880Д2

### Литература

1. Тарасов М.Ю. // Нефтяное хозяйство. 2006. № 7. С. 115–117.
2. Лесин В.И. // Нефтяное хозяйство. 2004. № 1. С. 68–70.
3. Ширяева Р.Н. // Химия и технология топлив и масел. 2006. N 3. С. 34–35.

## Спектрофотометрическое определение нитрит-ионов в виде хелата нитрозорезорцина с цирконил-ионами

*Г.Н. Шрайбман, Н.С. Ефимкина, Е.П. Дягилева*

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, г. Кемерово, Красная, 6*

При химическом анализе продуктов фотолиза нитратов возникает задача определения микроколичеств ионов  $\text{NO}_2^-$  в присутствии пероксинитрит-ионов ( $\text{ONO}_2^-$ ) на фоне матричного нитрата. Для этих целей в основном используют методику определения  $\text{NO}_2^-$  по светопоглощению азокрасителя при 435 нм [1]. Методика не применима для нитратов, катионы которых образуют малорастворимые гидроксиды, поскольку при азосочетании с фенолом продукта диазотирования нитритом сульфаниловой кислоты необходима щелочная среда ( $\text{pH} \sim 10$ ).

С целью расширения круга исследуемых нитратов в настоящей работе проведен поиск и апробация ряда спектрофотометрических методов определения  $\text{NO}_2^-$  в кислой среде. Наиболее приемлемые результаты получены при реализации принципов методики, предложенной в работе [2] для анализа воды. Сущность ее заключается в проведении реакции нитрита с резорцином в кислой среде с последующим фиксированием оксимной формы нитрозопродукта цирконил-ионами в виде бледно-желтого хелата, светопоглощение которого измеряют при 347 нм. Нами найдены условия, позволяющие нивелировать влияние матричного  $\text{NO}_3^-$  на результаты определения  $\text{NO}_2^-$ . Влияние  $\text{ONO}_2^-$  устраняется путем его

изомеризации в  $\text{NO}_3^-$  растворением образцов при  $\text{pH} \sim 2\text{--}3$  с выдержкой  $\sim 5$  мин. Изученная область линейности градуировочного графика от 1 до 70 мМ нитрита. При этом экспериментальное значение  $\varepsilon \sim 2.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  близко к приведенному в работе [2]. Предел обнаружения нитрита  $2.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ . При  $n = 3$  s, не превышает 1.5 %. Сравнение средних результатов анализа обсуждаемых методик на содержание нитрита в фотолизированном нитрате калия показало их незначимое расхождение. Таким образом, в настоящей работе показана возможность определения низких содержаний  $\text{NO}_2^-$  в продуктах фотолиза нитратов в кислой среде в виде хелата нитрозорезорцина с цирконил-ионами. По метрологическим характеристикам данная методика не уступает контрольной [1], а по экспрессности превосходит ее (реакция завершается через 3 мин.).

### Литература

1. Юрмазова Т.А., Коваль Л.Н., Сериков Л.В. // Химия высоких энергий. 1983. Т.17. № 2. С.151–155.
2. Gabbay J., Almog Y., Davidson M., Donagi A.E. // Analyst. 1977. V.102. P. 371–376.

## Информационно-поисковая система качественного и бесстандартного количественного рентгенофазового анализа

И.С. Якимов, П.С. Дубинин

*Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, 660025, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95*

Результаты ряда международных конкурсов Search-Match Round Robin — 2002 [1], Round Robin on Quantitative Phase Analysis [2], Reynolds Cup [3], показали, что существуют серьезные проблемы с анализом образцов сложного фазового состава, существенно многофазных и не вполне идентичных рентгенофазовым эталонам базы данных (PDF2 ICDD). Сообщается о разработке новой редакции информационно-поисковой системы рентгенофазового анализа [4], интегрирующей предварительную обработку дифрактограмм, качественный и бесстандартный количественный рентгенофазовый анализ образцов сложного фазового состава (ИПС РФА, версия 6). Качественный анализ (фазовая идентификация, ФИ) рассматривается как последовательность актов создания выборок эталонов из PDF2, интерпретирующих дифрактограмму. Базисным элементом системы является проблемно-ориентированный операторный язык поисковых запросов на создание выборок. Процедура идентификации осуществляется через графический интерфейс, обеспечивающий автоматическое формирование и выполнение скрытых от пользователя запросов

на ФИ, и построение модельного спектра дифрактограммы из эталонов PDF2. ИПС РФА (версия 4) является единственной из участвовавших в [1] программ, которая совершенно точно идентифицировала фазовый состав всех конкурсных заданий. Модельные спектры служат критерием достоверности ФИ и используются для бесстандартного количественного фазового анализа по модифицированному авторами методу RIR, результаты могут уточняться по данным количественного элементного анализа. Результаты количественного анализа дифрактограмм образцов из [2] имеют среднее абсолютное отклонение менее 1 % абс./фазу.

### Литература

1. J.-M. Le Meins, L. M. D. Granswick, A. Le Beil // Powder Diffraction. 2003. 18. Issue 2. 106–113.
2. I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett, L. M. D. Granswick. // J. Appl. Cryst. 2002. 35. 383–400.
3. Reinhardt Kleeberg // CPD IUCr News Letter. 2005. 30. 22–26.
4. Якимов И.С. // Заводская лаборатория. 2007. 11. 32–37.

# СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

## Спектроскопическое исследование серпентинитов пород Арватенского и Кутчинского месторождения Узбекистана

И.Г. Ахмедов, З.Р. Кадырова, Н.Т. Ходжаев, Ф.И. Эркабаев

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан

В данной работе приводятся результаты исследования элементных составов серпентинитовых пород Арватенского и Кутчинского месторождений Республики Узбекистан для получения магнезиальных, в частности форстеритовых огнеупорных материалов.

Для установления химического состава исследуемых серпентинитовых пород проводили полуколичественный спектральный анализ, с помощью прибора ИСП–28, при напряжении 400 В. Количество указанных микроэлементов установили по методу расшифровки получаемых спектров при сравнении их со стандартами.

Результаты проведенных спектральных анализов показали, что в микроэлементном составе по-

род присутствует 17 химических элементов Периодической системы. При этом, следует отметить, что из них к породообразующим элементом относятся кремний, железо, кальций, алюминий. Кроме того, нами определено повышенные содержания по магнию, никелю и хрому. Остальные элементы, указанные в таблице содержатся в количествах очень близких к кларковым величинам.

Таким образом, содержание элементов в таких количествах указывает на возможность использования исследованных серпентинитовых пород в качестве перспективного сырья для производства форстеритовых огнеупоров.

Т а б л и ц а . Результаты спектрального анализа Арватенского (А) и Кутчинского (К) серпентинитовых пород

Вид сырья		Содержание химических элементов						
А	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Ti
	> 1	0.60–0.03	> 1	0.10–0.03	> 1	0.04–0.01	0.40–0.10	0.006–0.002
	Cr	Cu	Pb	Zn	Sn	Ga	Be	V
	0.30–0.10	< 0.01	0.001	0.008–0.006	0.001	0.006–0.003	< 0.001	< 0.001
К	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Ti
	> 1	1.00–0.60	> 1	0.08–0.05	> 1	0.03–0.01	0.37–0.09	0.005–0.003
	Cr	Cu	Pb	Zn	Sn	Ga	Be	V
	0.28–0.10	< 0.01	0.001	0.006	0.001	0.005–0.003	< 0.001	< 0.001

## Применение микроволновой подготовки для определения элементов в активированных углях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

Т.А. Бабкина, М.А. Савинов

Исследовательский и проектный центр ЗАО «Полюс», Красноярск, Россия

Активированный уголь находит широкое применение в практике работы золотоизвлекательных фабрик в качестве сорбента. В технологическом процессе возникает необходимость аналитического контроля проб угля на многие элементы.

Известно, что пробоподготовка является наиболее длительной, трудоемкой и во многом определя-

ющей качество результатов стадией химического анализа. Для вскрытия проб угля применяется озонирование в муфельной печи с последующим растворением золы в смеси кислот. Данная методика хотя и обладает рядом достоинств, но в тоже время длительна и не исключает потерь элементов в процессе вскрытия.

Предложен способ подготовки проб угля для определения Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Sb, As методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Использовалась микроволновая система «Multiwave 3000» фирмы «Anton Paar» с сосудах XF-100. Навеску угля массой 0.1–0.2 грамма подвергали микроволновому разложению, используя в качестве реакционных смесей неорганические окислители (азотную, соляную, серную кислоты, перекись водорода) в различных соотношениях.

Проба выдерживалась под действием микроволнового излучения при температуре 210 °C и под давлением 60 Бар в течении 40 минут. Мощность излучения составляла 1400 Вт.

Измерение содержания элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «IRIS intrepid II XSP» фирмы «Thermo electron corporation».

Для сравнения проводили озоление проб активированного угля в муфельной печи с последующим растворением золы в смеси кислот. Результаты анализа после пробоподготовки двумя методами хорошо согласуются между собой, что может свидетельствовать о правильности полученных результатов.

Микроволновое разложение проб угля позволило сократить время пробоподготовки, исключить возможные потери летучих элементов, снизить расход реактивов.

---

## Определение ионов кобальта, никеля и меди в воде сорбционно-цветометрическим методом

Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева

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

Водоснабжение г. Томска обеспечивается источниками подземных вод. По химическому составу воды являются пресными, pH 6.2–8.4, жесткость 5–7 мг-экв/л, по главным катионам кальциево-магниевыми или кальциево-натриевыми, содержат широкий набор микроэлементов: Cu, Ni, Zn, Pb, Mo, Cd и др. и в целом соответствуют СанПиН. Однако на более хозяйственно освоенных территориях в подземных водах фиксируются загрязнения антропогенного характера, включая медь свинец, никель, в концентрациях выше фоновых и ПДК. Трудности контроля металлов прямыми методами связаны с низкими пределами обнаружения, поэтому для получения надежных результатов необходимо концентрирование. Ранее нами показана эффективность концентрирования ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  на Na-форме макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э-7 из растворов  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л на фоне 0.1 М  $\text{NaNO}_3$ . Коэффициенты распределения составили для  $\text{Co}^{2+} \sim 10^3$ ,  $\text{Ni}^{2+} \sim 10^4$  и  $\text{Cu}^{2+} \sim 10^6$ .

В данной работе исследована возможность совмещения стадии сорбционного концентрирования ионов и стадии их последующего определения в твердой фазе сорбента, что представляет интерес для разработки методики количественного анализа вод.

Концентрирование ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  на сорбенте КБ-2Э-7 проводили из растворов, моделирующих макрокомпонентный состав воды Томского водозабора. Концентрацию микроэлементов в исходных растворах задавали с учетом того, что содержание меди в природной воде и ее ПДК на порядок выше по сравнению с никелем и кобальтом. Максимальную сорбцию в статическом режиме при контакте фаз 30 мин. (pH 4.5) наблюдали для  $\text{Cu}^{2+}$ :  $(97 \pm 3)\%$ . Степень выделения  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  зависит от концентрации фоновых ионов. После сорбции катионит отделяли от раствора и формировали слой для цветометрирования. Зерна ионита имели голубой цвет, характерный для  $\text{Cu}^{2+}$ . Обработку окрашенных форм сорбента проводили с помощью сканера и компьютерной программы *Photoshop*. Для определения  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  использовали известные аналитические реакции (с нитрозо-R-солью и диметилглиоксимом), проводимые на твердой фазе сорбента после концентрирования. Мешающее влияние  $\text{Cu}^{2+}$  устраняли тиомочевинной. Показано, что чувствительность определения меди может быть повышена проведением аналитической реакции с виолуровой кислотой.

## Химико-атомно-эмиссионный анализ высокочистого $\text{GeF}_4$

А.Д. Буланов, И.И. Евдокимов, А.Ю. Лашков, М.М. Липатова, В.Г. Пименов

Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49

Разработана методика определения примесей металлов в нелетучей форме в высокочистом тетрафториде германия атомно-эмиссионным методом. Примеси концентрировали на графитовом коллекторе отгонкой матрицы с малой скоростью при пониженном давлении в герметичном аппарате, изготовленном из кварцевого стекла и фторопласта. Для снижения уровня загрязнений внутреннюю поверхность аппарата обрабатывали смесью кислот и водяным паром, которые получали дистилляцией без кипения (содержание примесей металлов  $\leq n \cdot 10^{-8} \%$ ). Отгонку матрицы проводили сублимацией. Массу аналитической навески варьировали в пределах 5–20 грамм.

Концентраты примесей анализировали дуговым атомно-эмиссионным методом (спектрограф СТЭ–1 с фотоэлектронной кассетой ООО «МОПС» г. Троицк). Значения абсолютного предела обнаружения примесей —  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  г.

Правильность результатов анализа проверяли:

- на образцах тетрафторида германия, рассчитывая коэффициент извлечения примесей по результатам анализа двух последовательно полученных концентратов примесей одной пробы;

— варьируя массу аналитической навески;

- на модельных системах способом «введено — найдено».

Поправку контрольного опыта определяли по результатам анализа концентрата примесей после второй отгонки аналитической навески пробы. Постановка контрольного опыта таким образом (на реальном анализируемом объекте той же массы и объема, как и аналитическая навеска пробы, все манипуляции в практически идентичных условиях) позволяла учитывать суммарные загрязнения всех стадий анализа, включая загрязняющее действие материала аппаратуры при концентрировании.

Относительный предел обнаружения примесей для аналитической навески 20 г составил  $10^{-7}$ – $10^{-9} \%$ . Относительное стандартное отклонение для содержаний примесей на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-8} \%$  не более 0.6.

Химико-атомно-эмиссионным методом установлен состав и содержание примесей металлов (примеси в нелетучей форме) в тетрафториде германия природного изотопного состава и изотопно обедненном германием-76.

## Возможности современной атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

Г.Л. Бухбиндер

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева, 3

Индуктивно-связанная плазма (ИСП) как источник спектра остается флагманом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) при анализе растворов. Достоинства метода АЭС-ИСП хорошо известны: одновременный многоэлементный анализ большого числа элементов в диапазоне от  $10^{-7}$  до 100 %, хорошую повторяемость измерений ( $S_r$  не более 0.01), незначительные матричные влияния, линейность градуировочных характеристик в пределах 4–6 порядков величины.

Достижения 90-х годов прошлого века: внедрение матричных полупроводниковых детекторов в качестве приемника света, полупроводниковые генераторы, подводящие мощность к плазме, и аксиальное наблюдение плазмы, — окончательно сформировали спектрометр с ИСП. Современный прибор для

реализации метода АЭС-ИСП можно представить следующим образом. Это компактный спектрометр высокого разрешения с двойным (аксиальным и радиальным) наблюдением плазмы, с охлаждаемым матричным полупроводниковым детектором для одновременного многоэлементного анализа и одновременного учета фона рядом с линиями, с полупроводниковым генератором с высокой эффективностью доставки мощности к плазме — 75–90 %.

Такой спектрометр позволяет определять более 65 элементов в водных растворах с пределами обнаружения менее 1 мкг/л.

Благодаря таким возможностям приборов метод АЭС-ИСП становится доминирующим в аналитических лабораториях предприятий и организаций.

Метод АЭС-ИСП идеально подходит для анализа питьевых, природных и сточных вод. Метрологические характеристики существующих методик анализа сточных вод ПНД Ф 14.1:2:4.135–98 и ПНД Ф 14.1:2:4.143–98 методом АЭС-ИСП могут быть значительно улучшены. Предлагается методика анализа сточных вод, в которой используют только первый этап подготовки проб — упаривание и не используют второй этап пробоподготовки — разбавление дистиллированной водой до исходного объема для снижения матричных влияний основных компонентов, входящих в состав пробы. Полученный после упаривания раствор анализируют методом АЭС-ИСП и учитывают матричные влияния с использованием внутреннего стандарта — скандия. Такой прием позволяет в значительной степени расширить список элементов, определяемых в сточных водах, снизить нижние границы определяемых содержаний и повысить точность определения содержаний элементов в сточных водах.

Предприятия цветной и черной металлургии являются главными потребителями эмиссионных

спектрометров с ИСП. Внедрению этих приборов способствуют появление стандартизованных методик с использованием АЭС-ИСП, способ калибровки в относительных концентрациях и приставки искрового пробоотбора, которые позволяют анализировать металлы и сплавы без растворения.

Способ калибровки в относительных концентрациях позволяет значительно улучшить точность анализа геологических проб, цемента, удобрений, стекла. Созданы методики анализа геологических проб, которые включают микроволновое разложение проб и реализуют:

- возможность *одновременного многоэлементного* анализа большого числа (30–50) элементов;
- высокую точность измерений, выполнение силикатного анализа на спектрометрах с получением результатов, которые не уступают по точности результатам стандартных химических методов (длительных, трудоемких, одноэлементных);
- высокую чувствительность — от  $10^{-4}\%$ .

---

## **Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания**

*В.Г. Гаранин, Е.М. Мандрик*

*ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1*

В настоящее время чаще всего массовый анализ проб искусственного и природного происхождения выполняется атомно-эмиссионными спектральными методами. В зависимости от типа и состава проб необходимо применять различные по сложности и длительности способы пробоподготовки, что часто накладывает ограничения на быстродействие анализа, пределы обнаружения и стоимость элементного определения.

Заметное положение в анализе примесного состава широкого круга материалов занимает метод вдувания-просыпки порошковых проб в дуговой разряд с током 20–30 А. Оперативность и простота пробоподготовки (фактически только истирание проб до 100–200 меш), малое количество расходных материалов и быстродействие самого метода вдувания-просыпки позволяют выполнять на одной установке до 300–500 анализов за рабочую смену.

С 2004 года предприятие «ВМК-Оптоэлектроника» производит оригинальную установку «Поток» с полупроводниковым генератором тока и с управлением параметрами разряда и пробоподачей от ком-

пьютера для проведения АЭС анализа порошковых проб методом просыпки — вдувания

Установка «Поток» обладает небольшими габаритами и весом и может применяться совместно с любыми спектрометрами — «Гранд», СТЭ-1, ДФС-458, МФС-8, ПГС-2 и др. Рабочий диапазон тока дуги варьируется от 5 до 40 А в режиме переменного тока с частотой от 1 до 500 Гц, что обеспечивает реализацию большинства методик анализов геологических проб, экологических объектов, продукции глиноземных и ферросплавных предприятий и др. Для подачи проб в разряд применяется транспортный механизм с регулируемой скоростью движения ленты. Кварцевая воронка снабжена искровой разрядной секцией для дополнительного взмучивания порошка пробы акустическими волнами.

В настоящее время потребителями и пользователями спектроаналитического оборудования для АЭС анализа по методу вдувания — просыпки являются геологоразведочные, горнодобывающие и перерабатывающие предприятия, а также ряд научно-исследовательских институтов.

## Разработка и аттестация методики определения примесей в меди марки М1 атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой

*О.В. Глазкина, И.В. Черепанова, Т.Н. Коломина*

*ОАО Западно-Сибирский Металлургический комбинат, 654043, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16*

При изготовления фурм для доменных печей используется медь марки М1, поступающая на комбинат в виде медного листа и проволоки. Для осуществления входного контроля меди по ГОСТ 859–2001 «Медь. Марки» на соответствие марке М1 необходимо контролировать содержание примесей в диапазоне 0.0001–0.005 %.

Существующие стандартизованные методики (ГОСТ) трудоемки и длительны, требуют применения редких дорогостоящих реактивов и предусматривают раздельное определение элементов.

Для оперативного входного контроля медного листа и проволоки была разработана методика определения массовых долей Bi, Fe, Ni, Zn, Sn, Sb, As, Pb в меди атомно-эмиссионным методом с ИСП на спектрометре IRIS Advantage Duo HR (ThermoElemental, США). Данная методика позволяет вести совместное определение элементов из одной навески, экономить химические реактивы, сокращает время анализа.

Методика оформлена согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 5725–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». По результатам метрологической экспертизы, проведенной в Институте стандартных образцов г.

Екатеринбурга, методика аттестована на входной контроль и внесена в отраслевой реестр методик количественного химического анализа.

### Литература

1. ГОСТ 13938.4–78 Медь. Методы определения железа. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978.
2. ГОСТ 13938.5–78 Медь. Методы определения цинка. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978.
3. ГОСТ 13938.6–78 Медь. Методы определения никеля. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978.
4. ГОСТ 13938.7–78 Медь. Методы определения свинца. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978.
5. ГОСТ 13938.8–78 Медь. Методы определения олова. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978.
6. ГОСТ 13938.10–78 Медь. Методы определения сурьмы. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978.

## Центр ядерно-физических методов анализа на базе исследовательского реактора НИИ ядерной физики ТПУ

*Г.Г. Глухов, В.Г. Меркулов, Ю.А. Цибульников*

*НИИ ядерной физики ГОУ ВПО «ТПУ», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а*

С учетом современного уровня развития традиционных методов анализа физико-химического состава вещества, считаем, что комплекс исследования веществ и материалов ядерно-физическими методами (инструментальный нейтронный активационный анализ, нейтронный активационный анализ с радиохимическим разделением, метод западывающих нейтронов, метод нейтронной осколочной радиографии и др.) на базе исследовательских реакторов позволит в определенной мере решить

задачи, поставленные перед теоретической и практической наукой и техникой.

Базовой основой Центра является единственный на территории Сибири и Дальнего Востока исследовательский ядерный реактор.

С использованием ИРТ-Т выполнены следующие работы:

- на основании изучения уровней накопления и форм нахождения радиоактивных элементов в горных породах, рудах и минералах разработана радиогеохимическая типизация рудно-маг-



- матических образований;
- выполнена оценка редкометальной геохимической специализации угольных бассейнов и месторождений Центральной Сибири;
- выявлены основные закономерности строения радиогеохимических полей в пределах месторождений углеводородного сырья и предложены прогнозные и поисковые критерии и признаки для выделения перспективных площадей и разбровки нефтегазоносных структур;
- установлены закономерности в изменении спектра редких и радиоактивных элементов в составе волос и крови человека в зависимости от степени техногенной трансформации при-

- родных сред;
- разработан комплекс методик нейтронно-активационного определения РЗЭ и благородных металлов в различных объектах.

На базе Центра функционирует аккредитованная лаборатория количественного химического анализа ядерно-физическими методами.

В настоящее время проводится организационная работа по созданию на базе ИРТ межотраслевого ядерно-физического Центра коллективного пользования.

---

## Современное состояние и развитие масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на УЭХК

*В.М. Голик, С.А. Трепачев, С.В. Голик*

*ФГУП «Уральский электрохимический комбинат», 624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, 2*

Уральский электрохимический комбинат (УЭХК) является одним из первых предприятий в России, на котором для организации аналитического контроля качества продукции (гексафторида урана, обогащенного по изотопу уран-235) нашел широкое применение метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Первый масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой SOLA компании FINNIGAN MAT был приобретен в 1993 г. В настоящее время в ЦЗЛ УЭХК работают свыше десяти масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой различных конструкций, включая квадрупольные, магнитосекторные, многоколлекторные приборы, производства компаний Thermo Electron и Perkin-Elmer.

Основные задачи системы контроля качества ГФУ, для решения которых эффективно используется метод МС с ИСП:

- определение изотопного состава урана;
- анализ чистоты гексафторида урана в соответствии с требованиями зарубежных заказчиков, согласно которым в ГФУ необходимо надежно контролировать более 40 элементов периодической системы;

- определение содержания урана и его изотопного состава в технологических растворах и пробах вакуумных масел с целью обеспечения ядерной безопасности;
- анализ сбросов, выбросов и проб окружающей среды для оценки степени воздействия предприятия на природные объекты.

Всего на предприятии разработано и внедрено более 20 методик, в которых в качестве метода регистрации применяется масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Методики прошли метрологическую экспертизу в ведущих метрологических организациях России (УНИИМ г. Екатеринбург, ВНИИМ г. Москва), значительная часть из них аттестована в ранге отраслевых инструкций и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик выполнения измерений.

В докладе рассматривается современное состояние и перспективы развития системы аналитического контроля на Уральском электрохимическом комбинате на основе метода масс-спектрометрии с ИСП.

## Определение концентрации $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Ce}^{4+}$ в поверхностных слоях катализаторов $\text{Pd/Ce-Zr-O/Al}_2\text{O}_3$ методом РФЭС

*Р.В. Гуляев, А.И. Стадниченко, С.В. Кощеев, А.И. Боронин*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева, 5*

Определение валентных состояний элементов поверхности является необходимым этапом при исследовании гетерогенных катализаторов. Одним из основных методов в этой области является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данный метод позволяет с высокой точностью определять валентные состояния элементов поверхности, а так же их концентрацию, что позволяет дать ответ на ряд важных вопросов о природе поверхностных активных центров катализаторов.

Важным применением метода РФЭС при исследовании церий-промотированных катализаторов полного окисления  $\text{Pd/Ce-Zr-O/Al}_2\text{O}_3$  является определение вкладов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в составе поверхности этих сложных оксидных композиций. Определение концентраций ионов церия помогает установить степень взаимодействия оксида церия как с носителем, так и с нанесенным активным компонентом, что необходимо для понимания механизмов функционирования катализаторов. Сложность применения РФЭС к церий-содержащим системам состоит в том, что оксид церия имеет тенденцию к восстано-

влению из  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$  под воздействием рентгеновского излучения. Поэтому в настоящей работе было проведено систематическое методическое исследование влияния рентгеновского излучения на состояния церия в церий-содержащих катализаторах. В результате была разработана методика корректного определения  $\text{Ce}^{3+}$  на поверхности катализаторов.

Основная часть работы была связана с разработкой методики корректного вычленения спектральных характеристик ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из суммарного фотоэлектронного спектра поверхности катализаторов, т.к. ионы церия обладают весьма сложной структурой характеристической спектральной линии  $\text{Ce}3d$ . В данной работе на примере катализаторов  $\text{Pd/Ce-Zr-O/Al}_2\text{O}_3$  нами апробирована методика полного разложения интегрального спектра  $\text{Ce}3d$  на составляющие компоненты, относящиеся к состоянию церия  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , из которых достаточно точно можно рассчитывать их соотношение.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 07–03–12218.*

*Выражаем благодарность Ю. И. Амосову за предоставленные для исследования образцы катализаторов.*

## Информативность рентгенофлуоресцентного анализа порошков сухого молока

*Т.Н. Гуничева, Г.В. Пащикова*

Привлечение результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) порошков сухого молока для изучения влияния антропогенного воздействия на состояние окружающей среды является новым для экологической биогеохимии направлением. Результативность решения этой задачи априори будет определяться набором аналитов, пределами обнаружения и метрологическими характеристиками методики РФА. Порошки сухого молока являются нетипичными для РФА вследствие сложного биоорганического компонентного состава, низкого суммарного содержания минеральных компонентов и из-за отсутствия многокомпонентных стандартных образцов (СО) порошков состава сухого молока. Использование искусственных смесей не реализуемо из-за недоступности наполнителя, удовлетворяющего требованиям к чистоте.

В предлагаемом сообщении представляются данные по информативности разработанной мето-

дики РФА порошков сухого молока, реализованной на рентгеновском с волновой дисперсией спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker (Германия) в вакуумном режиме. Основными достоинствами методики являются простота пробоподготовки, не требующей деструкции (сухой или кислотной) проб, использование для градуировки стандартных образцов растительных материалов, отсутствие ограничений на жирность молока, исключение необходимости обезжиривания молока. Излучатели из порошка сухого остатка молока массой 4 г прессовали под давлением 4 тонны при комнатной температуре.

При определении элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr изучено влияние выборки градуировочных образцов, поправки на поглощение и взвешенного регрессионного метода, используемого при оценке параметров калибровки.

Показывается, что включение в градуировочную выборку, кроме стандартных образцов состава растительных материалов, аминокислот и белков и использование  $\alpha$ -коррекции позволили снизить предел обнаружения для элементов Al, Si, Mn, Cu, Ni и Zr до  $n \cdot 10^{-5}$  ( $n = 3-5$ ). Для элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Rb и Sr определяемые содержа-

ния в порошках сухого молока значительно выше границы количественного определения.

Иллюстрируется перспективность использования результатов РФА порошков сухих остатков молока для многоплановых интерпретаций в биогеохимии окружающей среды.

---

## Многоэлементное атомно-эмиссионное определение растворенных металлов в водах

*С.В. Дрогобужская, О.Л. Панченко*

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26 а*

Одним из факторов негативного влияния производственной деятельности в России является загрязнение водной среды промышленными стоками. Появление на рынке новых эффективных средств измерения позволяет разрабатывать высокочувствительные, простые и экспрессные методики аналитического контроля.

Широкое использование прямых инструментальных методов не снижает роли методов предварительного концентрирования в связи с тем, что необходимые пределы обнаружения наиболее токсичных элементов в водах достигаются, в основном, после концентрирования. Нами широко используются полиакрилонитрильные волокна для извлечения растворенных форм металлов из водных сред.

Аминокарбоксильный сорбент АКВАПАН позволяет проводить групповое извлечение ионов металлов Cu, Fe<sup>III</sup>, Co, Ni, Pb, Zn, Mn<sup>II</sup>, Cr<sup>III</sup>, Cd и Al в диапазоне pH 5–5.5. Межфазные коэффициенты распределения ионов превышают 10<sup>3</sup> мл/г на фоне высоких концентрации солей щелочных и щелочноземельных элементов. Для всех указанных металлов сорбция обратима.

Для большей оптимизации процесса сорбции/десорбции концентрирование следует осуществлять в режиме проточного анализа при скорости пропускания раствора 10 мл/мин. Блок БПИ–02 позволяет проводить концентрирование 4-х образцов. Полнота извлечения всех исследуемых элементов из фазы сорбента достигается с помощью смеси кислот (2 М HCl + 1 М HNO<sub>3</sub>).

Содержание металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на новом японском приборе ICPE 9000 (ф. Шимадзу). ICPE 9000 — Эшелле-спектрометр с преимущественно новым способом регистрации аналитического сигнала с помощью ПЗС-матрицы, который позволяет одновременно определять содержание 10 элементов в концентратах.

Методика опробована на различных типах вод: подземных, поверхностных, речных, морских, отобранных в Кольском регионе.

Правильность методики оценивали методом удвоения объема и добавок. В настоящее время методика проходит аттестацию во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

---

## Определение примесей в чистых цветных и редких металлах и их соединениях

*С.В. Дрогобужская, И.Р. Елизарова*

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26 а, Академгородок*

Создание материалов — чистых металлов и веществ, материалов электронной техники — номинально чистых и легированных монокристаллов,

требует совершенствования аналитического контроля их вещественного состава — разработки новых аналитических методик, расширения круга опреде-

ляемых примесей и улучшения метрологических характеристик анализа. Базисной аналитической задачей остается снижение предела обнаружения примесей в материалах высокой чистоты. Для ее решения представляется перспективным применение современных прецизионных методов анализа, либо методов с предварительным концентрированием примесей и последующим определением их чувствительными методами анализа. В связи с развивающимися технологическими направлениями в институте разрабатываются методы контроля примесей в чистых веществах на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  %.

Разработана методика определения 22 примесных элементов в особо чистом металлическом кобальте и его солях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) на ELAN 9000 DRC-e.

Для осуществления контроля качества компонентов синтеза шихты (при выращивании монокристаллов ниобата лития) разработана методика

определения примесей в карбонате лития методом ААС ЭТА после предконцентрирования на АКВА-ПАН (аттестована во ВНИИМ), разрабатывается методика определения примесных элементов в пентаоксиде ниобия методом МС ИСП.

Не менее важным является послойное либо локальное исследование самих кристаллов МС ИСП с лазерной абляцией. Проведен послойный анализ монокристаллических пластин  $\text{LiNbO}_3$ , легированных в хлоридном расплаве, содержащем  $\text{K}_3\text{GdCl}_6$ , для установления изменения концентрации гадолиния в поверхностном слое. Интересным представляется локальный анализ монокристаллических пластин  $\text{LiNbO}_3$ , легированных РЗЭ, для выявления градиентных изменений концентрации легированного элемента по зонам роста кристалла.

Разрабатываются методики контроля примесей в тантале, применяемом для получения конденсаторных порошков специального назначения и его соединениях.

---

## Аналитические возможности спектрометров ЭДПРС

*Б.Ж. Жалсаарев, Ж.Ш. Ринчинова*

*Геологический институт СО РАН Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба*

Разработанные нами энергодисперсионные поляризационные рентгеновские спектрометры ЭДПРС предназначены для многоэлементного экспресс-анализа разного типа проб.

Спектрометр ЭДПРС–1 используется с 2000 года. На приборе отработана методика исследований, аналитическая часть программного обеспечения, проведено множество опытов. Применяемый полупроводниковый детектор типа БДРК–1 с окном из бериллия толщиной 150 мкм и энергетическим разрешением 400 эВ и аналоговой электроникой ограничивает возможности анализа элементов легче марганца. Одновременно анализируется около 30 элементов в геологических, экологических, технологических пробах и продуктах. Пороги обнаружения элементов от палладия до церия, плохо определяемых на спектрометрах с волновой дисперсией, достигают 0.5–5 г/т. Производится до 40000 элементоопределений в год при простой пробоподготовке, без откачки, без применения кислот и газов, без особых требований к чистоте помещений.

ЭДПРС–2 с Si(Li)-детектором (Ве 8 мкм, 130 эВ) предназначен для анализа элементов от натрия и выше с более полным учетом матричных эффектов и более высокой чувствительностью. Возможно и предварительное концентрирование отдельных элементов. Предусмотрена смена мишеней и фильтров, откачка воздуха из камеры, автоматическая смена проб. В обоих приборах используется источник излучения спектрометра VRA–30. В ЭДПРС–2 возможно применение менее мощного источника и детектора с электроохлаждением.

В докладе обсуждаются и результаты анализа примесных элементов в 100 стандартных образцах горных пород, почв и продуктов. Уточнены концентрации ряда не аттестованных или плохо определенных элементов. Существенно повышена информативность РФА за счет расширения круга определяемых элементов.

## Рассеяние и поляризация рентгеновского излучения на вогнутой мишени

Б.Ж. Жалсараев

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а

В энергодисперсионных поляризационных рентгеновских спектрометрах (ЭДПС) с широкой апертурой пучков излучение поляризуется при рассеянии на вогнутых по цилиндру или сфере мишенях. Рентгенооптические схемы рассматриваются в докладе. Сечения мишеней в плоскостях рассеяния имеют вид окружностей. Предложена модель расчета в приближении однократного рассеяния потока компонент рассеянного от вогнутой мишени излучения с взаимно перпендикулярными векторами поляризации. Получены аналитические выражения для оценки потока и степени поляризации излучения, попадающего на пробу, в зависимости от материала мишени, его размеров и плотности, энергии квантов, направления пучка и апертуры пучка. Проведена оценка потока регистрируемого детектором излучения и контрастности аналитических линий.

Показано, что поляризация максимальна при углах падения и отбора вторичного пучка  $45^\circ$ . В этом частном случае альбеда тонкого пучка от насыщенной (толстой) мишени оценивается простым соотношением

$$a_\sigma = \sigma_{90}/\mu,$$

где  $\sigma_{90}$  — дифференциальное сечение рассеяния неполяризованных квантов на угол  $90^\circ$ ,  $\mu$  — коэффициент поглощения. Отношение интенсивностей компонент с разной поляризацией пропорционально величине  $(\mu r D)^2$ , где  $D$  — диаметр окружности;  $\rho$  — плотность мишени.

Чем меньше атомный номер мишени, тем больше светосила и меньше степень поляризации. Поляризацию можно увеличить за счет увеличения диаметра и выбора максимально плотной мишени малой толщины до пределов, определяемых релятивистским фактором, многократным рассеянием, вторичными электронами и конечными размерами фокуса источника, детектора и зоны отбора излучения от пробы. Контрастность частично повышается и фильтрацией пучков.

Расчеты и проведенные эксперименты позволяют выбрать оптимальную мишень и размеры устройства в зависимости от диапазона подлежащих анализу элементов, энергии излучения, мощности источника, нагрузочной способности детектора и конкретной задачи.

---

## Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в аналитической практике ОАО АНХК при анализе нефти и нефтепродуктов

Э.Р. Замятина, М.С. Глазкова, В.С. Тихонов

ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Управление контроля качества  
— Испытательный центр, 665830 Ангарск Иркутской обл

В 2007 году в ОАО АНХК запущен в эксплуатацию атомно-эмиссионный спектрометр ИСП модели Integra XL компании GBC Scientific, который позволил обеспечить решение сложных задач по определению элементов в нефти и нефтепродуктах. Integra XL является ИСП спектрометром последовательного анализа с радиальным наблюдением плазмы, имеет ВЧ генератор 40 МГц, спектральный диапазон 160–800 нм. За счет разных систем распыления можно реализовать ввод как органических, так и неорганических образцов, а охлаждение распылительной камеры хладагентом позволяет проводить анализы элементов на уровне ppm и ppb в летучих нефтепродуктах. Параметры для плазмы и

для перистальтического насоса для работы с органикой и с неорганикой значительно отличаются.

При определении в коксе нефтяном малосернистом V, Fe и Si, пробоподготовка заключалась в нагревании, сплавлении и переводе навесок в раствор. Растворы через керамический или обычный распылитель вводили в плазму прибора. В качестве стандартных растворов использовали стандартные образцы состава ионов. В качестве бланка применяли дистиллированную воду, для учета влияния реактивов проводили холостой опыт.

При анализе сырой нефти, гудрона, асфальта, тяжелой смолы пиролиза, экстракта селективной очистки на содержание V и Ni, масел моторных

на содержание Ca, Zn и P пробоподготовка заключалась в растворении соответствующих навесок в растворителе и затем органический раствор вводили в плазму через распылительную камеру с охлаждением при минус 5 °С.

При анализе фракции 80–180 °С на содержание каталитических ядов (As, V, Pb, Sn) пробы вводили в плазму напрямую без разведения с охлаждением

до минус 10 °С. Стандарты готовили на декане. Элементы находятся на уровне пределов обнаружения для прибора данной комплектации.

Установлено: результаты, полученные на ИСП спектрометре хорошо согласуются с результатами, полученными альтернативными методами, что позволяет повысить оперативность и точность ведения мониторинга производств ОАО АНХК.

## **Дуговой двухструйный плазмотрон в анализе дисперсный геологических объектов**

*С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин*

*Институт геологии и минералогии СО РАНРоссия, 630090 Новосибирск, пр. Ак. В.А. Коптюга, 3*

С развитием геохимических исследований основная задача аналитиков сводится к разработке методик спектрального анализа, обеспечивающих высокую производительность и требуемую точность при одновременном определении содержания большого числа элементов в пробах переменного состава. Корректно решить такую задачу невозможно без исследования процессов, происходящих в плазменных источниках возбуждения спектров, применяемых для атомно-эмиссионного анализа.

В работе приведены результаты комплексного исследования новой экспериментальной установки, состоящей из дугового двухструйного плазмотрона, плазменный факел которого расположен на общей оптической оси двух спектрографов. Установка предназначена для атомно-эмиссионного анализа дисперсных проб.

Изучены распределения температуры, интенсивностей аналитических линий благородных металлов (БМ) и отношения интенсивностей линии к фону по высоте плазменного факела при разных

конструкциях электродных головок, различных токах, формирующих плазму; различных углах между плазменными струями и различных расходах плазмообразующего газа. На основании экспериментальных данных выявлены закономерности влияния распределения температуры плазмы двухструйного дугового аргонового плазмотрона на формирование аналитического сигнала при определении БМ в различных геохимических объектах.

Для определения совместного влияния всех параметров на распределение интенсивностей спектральных линий аналитов и для выбора оптимальных условий проведения анализа применили метод планирования эксперимента при поиске оптимальных условий. Пределы обнаружения золота, серебра и платиновых металлов (ppm или г/т): Ag, — 0.01; Au, — 0.07; Pt, Pd — 0.1; Ru, Rh, Os — 0.5.

Разработан новый способ определения распределения частиц золота и платиновых металлов по массе в дисперсной пробе и определения содержания БМ в каждой частице пробы.

## **Применение оптико-эмиссионного спектрометра с МАЭС для аналитического контроля производства серебра в ОАО «Красноярский завод цветных металлов»**

*Т.П. Землянко, К.В. Подорожнюк, Т.Н. Кычкина*

*ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,  
660027, г. Красноярск, Транспортный проезд, 1*

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» — крупнейшее в мире предприятие, осуществляющее в промышленных масш-

табах аффинаж всех металлов платиновой группы, а также золота и серебра.

В 2007 году объем производства серебра вырос примерно в 3.5 раза и достиг 295 тонн. Ближайшие планы завода — увеличение выпуска серебра до 800 тонн.

В связи с резким увеличением объемов выпуска перед ЦЗЛ была поставлена задача — разработать и внедрить метод контроля, который бы отвечал следующим требованиям: экспрессность; широкий концентрационный диапазон определяемых примесей; анализ элементов, имеющих спектральные аналитические линии только в ультрафиолетовой области спектра (селен).

На базе оптико-эмиссионного спектрометра Atomcomp-81, оптико-механические системы которого по своим свойствам не уступают современным, была проведена замена ФЭУ на многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров (МАЭС), а также штатного источника возбуждения на генератор «Шаровая молния». Это позволило заменить используемый ранее спектрографичес-

кий метод анализа примесей в катодном серебре на спектрометрический, расширить список анализируемых примесей, а также разработать метод анализа примесей в анодном серебре.

Экспрессность была достигнута заменой трудоемких ручных расчетов концентраций примесных элементов на расчеты, выполняемые с помощью удобного программного обеспечения «АТОМ», а также значительным упрощением процесса подготовки пробы к анализу.

Применение оптико-эмиссионного спектрометра с МАЭС для аналитического контроля производства серебра позволило обеспечить анализ примесей в широком концентрационном диапазоне: от 0.0002 до 7 %, значительно сократить технологическое время анализа и сократить использование градуировочных образцов, так как для ежедневной работы используется только два образца для контроля — для высоких и низких значений концентраций.

## Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов

А.Г. Змитревич<sup>1</sup>, А.А. Пуньшев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО Челябинский электрометаллургический комбинат, 454000, Челябинск,  
ул. Героев Танкограда, 80-II, строение 80  
<sup>2</sup>СГ2+ГОУ ВПО «Уральский государственный технический  
университет», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Высокая неоднородность химического и фазового состава, плохие литейные качества и высокая твердость ферросплавов сильно затрудняют использование для анализа монолитных однородных проб. Поэтому анализ ведется из представительной порошковой пробы, полученной в результате суммирования большого количества точечных проб, их измельчения, усреднения и сокращения, имеющей сложный фазовый и гранулометрический состав.

При определении химического состава ферросплавов выделяют три вида аналитических задач: определение содержания основных компонентов, примесей и малых примесей. Для решения этих задач в лабораторной практике нашли применение преимущественно различные способы атомно-эмиссионного спектрального анализа (брикетирование, движущийся электрод, испарение из канала электрода, просыпка-вдувание [1] и анализ из растворов [2]), а также рентгеноспектральный анализ.

Рассмотрены достоинства, недостатки и область применения традиционных способов анализа ферросплавов, а также перспективы использования некоторых методических и аппаратных

усовершенствований, ранее для атомно-эмиссионного спектрального анализа таких объектов не применявшихся.

Особое внимание уделено способу вдувания порошков ферросплавов в источник возбуждения спектров, реализованному в виде следящей системы с отрицательной обратной связью по оптическому сигналу [3], который нашел применение в аналитической лаборатории ОАО «ЧЭМК» при экспрессном и высокоточном определении содержания основных элементов и примесей.

## Литература

1. Топалов Л.И., Шаевич А.Б., Шубина С.Б. Спектральный анализ ферросплавов. Свердловск: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1962. 288 с.
2. Hlavaček I., Hlavačková I. // J. of Analyt. Atom. Spectrom. 1986. V.3. P. 331–335.
3. Туманов А.К. // Завод. лаборатория. 1980. Т. 46. № 3. С. 228–230.



## Новый подход к определению элементарной серы в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа

*Н.И. Каталевский, А.А. Клёнкин, И.В. Кораблина*

*ФГУП «Азовский НИИ рыбного хозяйства», 344 002, г.Ростов-на-Дону, ул. Береговая 21/2*

В связи с интенсификацией транспортировки серы водным путем, при качественной и количественной определении ее содержания у причалов при перегрузке, возникла необходимость определения содержания элементарной серы в донных отложениях. Особую актуальность приобрела данная проблема после аварии сухогруза с серой в ноябре 2007 г. в Керченском проливе.

Известные по литературным источникам методики определения элементарной серы основываются на экстракции из пробы донных отложений (сухой или влажной) органическим растворителем с последующим определением из экстракта одним из аналитических методов (фотометрическим, вольтамперометрическим, хроматографией на пластинах или ВЭЖХ).

Нами была разработана методика определения элементарной серы в донных отложениях методом РФА. Отличительной особенностью предложенной методики явилось определение  $S_{\text{эле}}^{\text{с}}$  с твердого носителя.

Сущность предлагаемой методики заключается в следующем:

Анализируемую навеску влажных донных отложений высушивают и доводят до состояния пудры истиранием в вибромельнице. Измельченную пробу экстрагируют толуолом при кипячении и фильтруют. Фильтрат переносят на твердый носитель (борную кислоту). Остатки растворителя отгоняют вначале на электроплите, затем в муфеле при 140 °С в течение 40–60 мин. Высушенную таким образом пробу помещают в агатовую ступку и перетирают не менее 10 мин. Из полученной массы изготавливают таблетку при давлении пресса 10 т в течение 40 с и определяют  $S_{\text{эле}}^{\text{с}}$  методом РФА.

Стандартные образцы приготавливаются, нанесением на твердый носитель калибровочных растворов элементарной серы в толуоле. Разработанная методика позволяет определять элементарную серу в донных отложениях в интервале 0.005–1.5 %.

Данная методика была апробирована и успешно применена при определении  $S_{\text{эле}}^{\text{с}}$  в донных отложениях Керченского пролива.

## Одновременное определение содержания редких элементов и U–Pb изотопных отношений цирконов по единичному зерну методом ЛА–ИСП–МС

*В.И. Киселев, Г.М. Вовна, М.А. Мишкин, Е.Ю. Ковалева*

*ДВГИ ДВО РАН, 690022, Владивосток-22, пр. 100-летия Владивостока, 159*

В качестве основного минерала-геохронометра для U–Th–Pb методов датирования преимущественно используется циркон. Такое положение обусловлено, прежде всего, свойствами циркона, как концентратора урана и тория, сравнительно небольшими количествами обыкновенного свинца в нем и высокой температурой закрытия U–Pb изотопной системы. Кроме того, химические и морфологические особенности минерала хорошо коррелируют с составом и генезисом вмещающих пород, делая его информативным петрогенетическим индикатором. Совместный анализ данных содержания редких элементов и U–Pb возрастных определений, полученных по единичному зерну циркона может обеспечить новую информацию при исследовании генезиса различных типов горных пород.

В настоящей работе показана возможность одновременного определения содержания редких элементов (Sc, Sr, Y, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, Th, U и P3Э) и изотопных отношений Pb, Th и U по единичному зерну циркона методом ЛА–ИСП/МС. Исследование выполнено на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500a (Agilent Technologies, USA). Удаление анализируемого материала проводилось с помощью системы лазерной абляции UP–213 (New Wave Research Inc, USA), совмещенной с масс-спектрометром.

Содержание REE, U, Th и Pb и U/Pb изотопные отношения для циркона стандартов 91500 и Темога были одновременно проанализированы для проверки точности и правильности выполняемых измерений. С целью уменьшения элементно-

го фракционирования, вызываемого лазером, при удалении материала была использована процедура «active focusing», а время «preablation» было сокращено до 5 с. Для расчета содержаний элементов в исследуемых цирконах использовались результаты анализа синтетических стекол N.I.S.T. SRM-610 и 612. Коррекцию дрейфа приборных параметров проводили с помощью внутреннего стандарта, в качестве которого использовали гафний. Концентрации Hf в исследуемом зерне определялась предварительно на электронном микрозонде. Интерференционное наложение массовой линии  $^{204}\text{Hg}^+$  на

$^{204}\text{Pb}^+$  корректировалось по интенсивности  $^{202}\text{Hg}^+$  ( $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}^+ = 4.350$ ). Полученные нами результаты анализа цирконов 91500 и Темога согласуются с имеющимися в литературе.

В настоящей работе приводятся результаты исследований цирконов методом ЛА–ИСП–МС из магматических и метаморфических пород Ханкайского массива, Приморье. Полученные данные позволили установить возраст метаморфизма пород Ханкайского массива и прорывающих их гранитоидных комплексов.

## Анализ геологических образцов с использованием спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС и ИСП–МС)

*О.А. Козьменко, И.В. Николаева, С.Ф. Нечепуренко, С.В. Палесский*

*ИГМ СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Коптюга, 3*

Проблема многоэлементного анализа геологических образцов заключается как в сложности количественного переведения в раствор определяемых элементов, так и в невозможности одновременного их измерения существующими методами анализа из-за большого (до 10 порядков) различия в концентрациях.

В данной работе предложено использовать методы, основанные на применении индуктивно связанной плазмы — эффективного источника возбуждения. Сочетание двух методов — оптической эмиссионной спектрометрии (ИСП–АЭС) и масс-спектрометрии (ИСП–МС) дает возможность определять до 60 элементов из одной навески образца, независимо от формы нахождения их в конечном растворе.

Наиболее универсальной методикой переведения в раствор определяемых элементов, модифицированной в АЦ ИГМ СО РАН, является сплавление с метаборатом лития, обеспечивающее быстроту и полноту вскрытия большинства геологических объектов, а также существование устойчивых форм определяемых элементов в растворе.

Измерения концентраций выполнены на оптическом эмиссионном спектрометре IRIS с пневма-

тическим распылителем и масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT с ультразвуковым распылителем.

Использование преимуществ каждого метода для разных групп элементов и уровней концентраций позволяет наиболее эффективно и надежно получать корректные результаты соответствующим методом или их комбинацией.

Определение следовых элементов на уровне ниже 10 мкг/г, например РЗЭ, ЭПГ, Th, U выполнялось преимущественно ИСП–МС, благодаря более низким пределам обнаружения этого метода по сравнению с методом ИСП–АЭС. Преимущества ИСП–АЭС проявляются при определении макрокомпонентов, таких как Si, Fe, S, Ti, Ca, Na из-за отсутствия спектральных наложений, присущих ИСП–МС методу, а также во избежание дополнительного разбавления. Некоторые элементы, находящиеся в разных типах пород на уровне концентраций, оптимальном для обоих методов, могут определяться параллельно.

Таким образом, используемые методы взаимно дополняют друг друга, кроме того, есть возможность проверки правильности измерения концентраций независимым методом.

## Атомно-абсорбционное определение каталитических компонентов (Pd, Ti, Cu) в смесях на основе фенола

Т.М. Корда, Н.И. Петрова, Н.Ф. Бейзель, А.И. Сапрыкин

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

Химические процессы часто проводятся в присутствии катализаторов с активной составляющей из платиновых металлов (Pt, Pd, Rh). Их каталитическая активность, как правило, улучшается сопутствующими компонентами в составе катализатора — Co, Cu, Ti и др. Благодаря высокой хемосорбции, селективной активности по отношению к реагентам и устойчивости к окислению при высоких температурах катализаторы такого типа наиболее широко используются в промышленности, в частности, автомобильной, при органическом синтезе и т.д. Необходимость обеспечения оптимальной каталитической активности и эффективной переработки катализаторов, в состав которых входят дорогостоящие металлы, требует развития новых методов количественного анализа.

Целью настоящей работы является разработка методик контроля каталитических компонентов в органических реакционных смесях, которые при комнатной температуре находятся в твердом состоянии, поскольку содержат до 80 % фенола, ацетилацетонаты металлов (палладия, меди, титана) дифенилкарбонат, хлорид метилтрибутиламмония, толуол и гидроксид натрия.

Сложный состав органических реакционных смесей, в которых необходимо было определять каталитические компоненты: палладий, медь, титан — не позволил проводить прямой атомно-абсорбционный (АА) анализ пробы, разбавленной подходящим растворителем для пламенного АА анализа (толуол или метилизобутилкетон). В связи с этим для АА определения компонентов катализаторов (Pd, Ti, Cu) предложены и сопоставлены разные способы пробоподготовки реакционных смесей: кислотное выделение каталитических компонентов, минерализация пробы с разложением в муфельной печи и автоклаве. Разработанные АА методики позволяют определять Pd, Cu, Ti с относительным стандартным отклонением 0.07–0.1. Методики использованы для контроля и корректировки содержания каталитических компонентов в процессе органического синтеза и могут применяться для выделения и переработки металлов из отработанных реакционных смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда CRD.

## О погрешности регистрации рентгеновского излучения на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA–8100

В.Н. Королюк, Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова, Е.Н. Нигматулина

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск-90, просп. академ. Коптюга, 3

Микроанализатор JXA–8100 обеспечивает долговременную стабильность при высоком значении тока зонда. Это позволяет работать с большими скоростями счета и, следовательно, снизить статистическую погрешность измерений. Однако в таком режиме необходимо более строго учитывать технические возможности системы регистрации, в частности, зависимость амплитуды выходных импульсов счетчика от скорости счета и отклонение реальной величины мертвого времени  $\tau$  от заданного значения при превышении предельно допустимых нагрузок.

Для проточных метан-аргоновых и отпаянных ксеноновых счетчиков выявлено снижение амплитуды импульсов на выходе усилителя на 1 В при возрастании интенсивности до 100 тыс. имп/с. При узком окне дискриминатора это приводит к выходу сигнала за его пределы. Требуется выполнение правила: нижний и верхний пороги дискриминации подбирать, соответственно, по максимальной и минимальной интенсивностям.

В процессе анализа измеренный сигнал преобразуется в истинный по формуле  $I = I_0 / (1 - \tau \cdot I_0)$ , справедливой для ограниченных скоростей счета. При более высоких интенсивностях счетчик пере-

ходит в режим «удлиняемого» мертвого времени, когда необходима иная формула, отсутствующая в программном обеспечении. Поэтому для спектрометров важно выявить предельные скорости счета. С ростом интенсивности ужесточаются требования и к точности мертвого времени. Измерения показали, что значения  $\tau$  для счетчиков разных каналов отличаются от заданных и составляют 1.1–1.5 мкс с

$s \sim 0.07$  мкс. Состояние постоянного  $\tau$  сохраняется, соответственно, до скоростей 150–100 тыс. имп/с. Тогда, если различие в интенсивностях от образца и эталона не превысит 50 тыс. имп/с, то относительная погрешность первого приближения  $\Delta K/K$ , вносимая системой регистрации, будет меньше 0.5 %.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 08-05-00240-а*

## Оптимизация условий CHN-анализа синтетических материалов

*О.С. Кощеева, А.И. Сапрыкин*

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

CHN-анализ является одним из методов подтверждения состава новых синтетических соединений, имеющих важное научное значение и практическое применение. Не смотря на то, что метод CHN-анализа относится к рутинным методам, при прецизионном количественном определении содержаний азота, углерода и водорода в сложных элементарорганических соединениях возникают сложности, связанные с влиянием состава пробы на получаемые результаты. Например, соединения с высокими содержаниями азота и фосфора не разлагаются количественно в стандартных условиях анализа, предлагаемых фирмой-производителем CHN-анализатора, что приводит к заниженным результатам содержания определяемых элементов в пробе. Точность анализа может зависеть и от таких факторов, как разрешение аналитических сигналов при использовании газовой хроматографии, применяемой в стандартных автоматических приборах для разделения продуктов разложения пробы, а также от выбора величины навески пробы. Другая проблема состоит в коррозии окислительного реактора при высоких ( $>1100$  °C) температурах в

присутствии галогенов и металлов в пробах. Поэтому исследования в области оптимизации условий CHN-анализа являются важными и актуальными.

Путем варьирования различных параметров, таких как природа окислительного катализатора, температуры газохроматографической колонки, окислительного и восстановительного реакторов, давление и количество подаваемого для сжигания кислорода, величина навески пробы, используемые стандарты для калибровки и диапазон калибровки, нами были оптимизированы условия количественного анализа соединений различных классов (клатерные, супрамолекулярные, комплексные, координационные и металлоорганические соединения, в частности, соединения платиновых металлов) с абсолютной погрешностью 0.2–0.5 % на CHN-анализаторе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия). Правильность методики подтверждалась сопоставлением результатов с результатами независимого метода и с теоретическими значениями содержания элементов для веществ известного состава.

*Работа поддерживается грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-636.2008.3*

## Использование отрицательной химической ионизации для определения концентрации токсичных хлорфторуглеродов в воздухе рабочей зоны

*А.С. Кудрявцев, А.Л. Макарь, М.Л. Трошков*

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, пр. Академика В.А. Коптюга, 3*

Исследованы особенности отрицательной химической ионизации двух хлорфторуглеродов  $C_4F_6Cl_2$

— дихлоргексафторциклобутана и 1,2-дихлоргексафтор-3 бутена, веществ подлежащих контролю в

воздухе рабочей зоны при производстве современных газов-реагентов для электронной промышленности. Показано, что основным информативным ионом для 1,2-дихлоргексафтор-3 бутена является ион типа  $(M-Cl^+O)^-$ . При ионизации дихлоргексафторциклобутана превалирует механизм диссоциации с образованием иона  $Cl^+$ . С использованием этой особенности показана возможность определения в воздухе рабочей зоны с помощью малогабаритного масс-спектрометра 1,2-дихлоргексафтор-3 бутена в диапазоне 10–1000 ppb в присутствии дихлоргексафторциклобутана на уровне до 30 ppm. Результат измерения отклика прибора по иону 213 а.е.м.  $(M-Cl^+O)^-$  при изменении концентрации 1,2-дихлоргексафтор-3 бутена в воздухе приведен на рисунке.

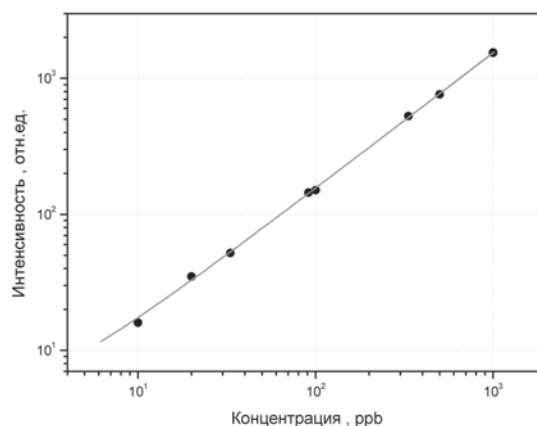


Рис. Концентрационная зависимость отклика прибора для 1,2-дихлоргексафтор-3-бутена по иону 213 а.е.м.  $(M-Cl^+O)^-$

## Многоканальные спектрометры для атомно-эмиссионного анализа

В.А. Лабусов, А.Н. Путьмаков, И.А. Зарубин

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1

В конце 2006 года предприятием «ВМК–Оптоэлектроника» освоено производство новых светосильных многоканальных спектрометров «Гранд» и «Колибри–2», разработанных в сотрудничестве с академическими институтами СО РАН (г. Новосибирск). Регистрация спектров, измерение интенсивности спектральных линий и вычисление концентраций определяемых элементов в спектрометрах осуществляется анализаторами МАЭС под управлением программы «Атом». Построение комплексов АЭСА на основе этих спектрометров осуществляется путем их комплектации источниками возбуждения спектра.

Спектрометр «Гранд» выполнен по оптической схеме Пашена — Рунге с вогнутой дифракционной решеткой, содержит 44000 измерительных каналов при спектральном диапазоне 190–450 нм и разрешении 0.012 нм. В настоящее время спектрометры «Гранд» используются в аналитических лабораториях предприятий России и Казахстана с электродуговыми установками для анализа порошковых проб методом просыпки–вдувания «Поток», генераторами «Везувий–2» и «Шаровая молния» с универсальными штативами УШТ–4 и «Глобула», а также с другими источниками возбуждения

спектра. В настоящее время по той же оптической схеме разработан вакуумный вариант спектрометра со спектральным диапазоном 164–450 нм. Этот спектрометр планируется поставлять совместно с аргоновым штативом для анализа металлов.

Спектрометр «Колибри–2» построен по оптической схеме Эберта — Фасти с плоской дифракционной решеткой и содержит 2580 измерительных каналов при спектральном диапазоне 390–860 нм и разрешении 0.4 нм. Спектрометр «Колибри–2» используется для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии совместно с пламенными источниками возбуждения спектра, например от ААС С–115. Также он применяется как дополнительный спектрометр для регистрации длинноволновой области спектра (390–860 нм), которая не охватывается в большинстве комплексов АЭСА с возбуждением спектра электрическим разрядом и другими источниками.

Комплексы на основе спектрометров «Гранд» и «Колибри–2» являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов.

## Влияние физико-химических свойств твердой пробы на параметры лазерно-индуцированной плазмы

Т.А. Лабутин, А.М. Попов, А.А. Горбатенко, Н.Б. Зоров

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр.3

Метод лазерно-индуцированной эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) обладает значительным потенциалом для проведения прямого анализа твердых проб. В то же время известно, что даже незначительные изменения свойств твердого материала могут вызвать сильное изменение массы испаряемой пробы и параметров лазерного факела. Эти факторы приводят к существенному изменению ЛИЭС сигнала и могут вызывать значительные погрешности при проведении анализа. Для их учета необходимо изучить влияние свойств пробы на процессы, протекающие в лазерной плазме. Более того, выявление взаимосвязи свойств пробы и ЛИЭС сигнала открывает возможность для создания методики экспресс-контроля качества анализируемого образца. Целью данной работы являлось изучение корреляции микротвердости проб и параметров образующейся лазерной плазмы.

Была изучена эволюция лазерной плазмы при испарении серии алюмолитиевых образцов, а также ферритов лития, представленных в виде керамики и неотожженного прессованного порошка. Обнаружено, что для неотожженных ферритов температура лазерной плазмы, рассчитанная как по линиям Fe I, так и по линиям Li I ( $T_{LiI}$ ), на 1–3 порядка величины меньше, чем при испарении ферритов лития в виде керамик. Температура лазерной плазмы, рассчитанная по интенсивностям линий Al I и по линиям Fe I, монотонно спадает во времени. Сопоставлена температура лазерной плазмы с микротвердостью металлических проб. Показано, что микротвердость влияет на  $T_{LiI}$ , в то время как корреляции с температурой, рассчитанной по линиям Al I, не выявлено.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-03-00947-а

## Химическое дифференцирование в спектроскопии диффузного отражения комплексов Pd (II), Au (I), Ag (I), Cu (I) с дипропилдисульфидными и меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, и тиокетоном Михлера

В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, О.В. Буйко

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

При сорбции Pd (II), Au (III), Ag (I), Cu (II) кремнеземами, химически модифицированными дипропилдисульфидными группами (ДПДСС) на поверхности сорбента образуются координационно-ненасыщенные соединения металлов, и появляется возможность координации внешнего лиганда — тиокетона Михлера (ТКМ). В случае сорбции данных металлов кремнеземами, химически модифицированными меркаптопропильными группами (МПС) координационно-ненасыщенные соединения образуются только для Pd (II) и Cu (I), имеющих координационное число равное 4.

Спектры диффузного отражения комплексов металлов на поверхности ДПДСС и МПС с тиокетоном Михлера имеют близкие спектроскопические характеристики, что затрудняет определение одного элемента в присутствии другого. Для повышения

селективности определения элементов предложен способ «химического дифференцирования», основанный на последовательном селективном реагентном разрушении поверхностных комплексов металлов с функциональными группами сорбентов и ТКМ.

Предложена следующая схема последовательного определения Cu, Ag, Au, Pd из одной пробы с использованием ДПДСС. Добавлением 0.1 М ЭДТА к сорбенту разрушается смешаннолигандный комплекс меди (I) и по уменьшению интенсивности полосы в СДО определяют ее содержание. Далее последовательной обработкой сорбентов 1 М NaBr и 0.01 М  $Na_2S_2O_3$  определяют серебро и золото. Оставшийся на сорбенте устойчивый комплекс палладия (II) определяют по его собственной окраске. Изменением условий концентрирования достигают

ся разделение среди группы элементов, образующих окрашенные комплексы с ТКМ.

Возможности способа «химического дифференцирования» продемонстрированы при определе-

нии золота и палладия с использованием ДПДСС и ТКМ в производственных шламах ОАО «Норильский никель».

## **Внедрение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в ОАО «Красноярский завод цветных металлов»**

*М.П. Лосева, В.А. Коротков, М.Л. Блохина*

*ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,  
660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1*

Год назад в ЦЗЛ ОАО «Красцветмет» началось освоение возможностей метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) в анализе объектов, содержащих драгоценные металлы (ДМ) — промпродуктов и отходов производства завода. Приобретен масс-спектрометр X Series// фирмы «Thermo Electron», США. Цель первого этапа работы — внедрение метода в практику контроля потерь ДМ со сточными водами и твердыми отходами производства, а также контроля технологического процесса извлечения ДМ из промстоков. До настоящего времени для контроля технологического процесса применяли метод атомно-эмиссионной спектрометрии с ИСП, для анализа проб отходов — атомно-эмиссионный спектральный с пробирным концентрированием.

Применение метода МС-ИСП позволило достаточно быстро решить проблему определения ДМ в промстоках завода с минимально определяемыми концентрациями до 0.1 ppb. Разработана простая и быстрая пробоподготовка растворов. Подтверждена высокая точность определения ДМ с применением методов добавок и разбавления. Показано

преимущество метода относительно АЭС-ИСП не только в части снижения определяемых пределов, но и в возможности надежно анализировать растворы со сложными матрицами. Простой задачей стало определение осмия. Метод опробуется также в анализе твердых отходов производства с применением разных схем вскрытия материалов.

В настоящее время накапливается статистический материал для аттестации методики выполнения измерений содержаний ДМ в отходах производства завода.

Следующими этапами внедрения метода на заводе будут:

- расширение круга анализируемых объектов с низкими содержаниями ДМ, включая текущий контроль технологического процесса «обезблагораживания» отходов производства;
- освоение возможностей метода в контроле качества продукции завода (драгоценных металлов и сплавов, соединений драгоценных металлов).

## **Анализ метана в воздухе с помощью масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении**

*А.Л. Макась, А.С. Кудрявцев, М.Л. Трошков*

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО  
РАН, Новосибирск, пр. Академика В.А. Коптюга, 3*

Масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении эффективно применяется для исследования следовых концентраций тропосферных газов. Однако, анализ метана таким методом до сих пор не применялся, ввиду его низкой эффективности ионизации [1].

В данной работе предложен и исследован метод селективного измерения содержания метана в воздухе, основанный на регистрации продуктов его плазмохимической «on-line» конверсии в коронном разряде, которые в свою очередь обладают значительной эффективностью ионизации.

В работе выявлены и идентифицированы продукты конверсии пригодные для анализа (в частности — метанол), определены оптимальные параметры процессов конверсии и ионизации для обеспечения максимальной чувствительности анализа.

В работе использовался малогабаритный масс-спектрометр с ионизацией при атмосферном давлении, разработанный авторами для анализа следовых концентраций органических веществ в воздухе [2].

## Литература

1. Jost C., Sprung D., Kenntner T., Reiner T.// International Journal of Mass Spectrometry. 2003. v. 223. 771–782
2. Makas A.L., Troshkov M.L. Kudryavtsev A.S., Lunin V.M.// Journal of Chromatography B. 2004. 800. 63–67

## Опыт эксплуатации рентгеновского спектрометра MXF–2400 японской фирмы «Shimadzu» в условиях экспресс-лаборатории ККЦ–2 ОАО «ЗСМК»

*В.В. Мандрыгин, Л.И. Орлова, Г.В. Заяц, В.И. Глазкин*

*ОАО «ЗСМК» 654043, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16*

Внедрение рентгеновского спектрометра «MXF–2400» японской фирмы «Shimadzu» обусловлено необходимостью получения достоверных результатов химического анализа таких материалов, как чугун, ферросплавы, ШОС, шлаки для обеспечения высокого уровня качества выплавляемого на ОАО «ЗСМК» металла.

Точность выполняемого анализа данных материалов на приборе СРМ–25 не удовлетворяла растущим требованиям технологий, особенно точность анализа фтора, серы, фосфора.

Выбранные условия анализа (режим рентгеновской трубки 40kV/70mA тип Varian OEG–83J (Rh) с бериллиевым окном толщиной 0.076 мм), а также оптимальный способ пробоподготовки обеспечивают высокую точность анализируемых материалов. Это ферросплавы (Fe–Mn, Fe–Si, Si–Ca, Si–Mn, лигатура марганцевая, марганец металлический), ШОС, компоненты составляющие ШОС (пыль про-

изводства Al, пыль производства Fe–Si, плавиковый шпат), шлаки, чугун, сталь.

Общепринятыми метрологическими характеристиками, определяющими качество методик выполнения анализа, являются предел обнаружения, прецизионность и правильность. Рассчитанные значения пределов обнаружения элементов значительно ниже результатов, полученных на спектрометре СРМ–25. Оценена приборная погрешность прибора, с помощью комплекта ГСО ЛГ стали легированной для элементов Si, Mn, V, Cr, Ni, согласно методики поверки. Полученные результаты значительно ниже допустимых. Рассчитаны показатели прецизионности методик выполнения измерений, созданных аналитических программ для анализируемых по ним компонентов за длительный период работы прибора. Полученные значения показателей значительно ниже нормируемых МУ МО 14–1–3–90.

В работе представлены преимущества и недостатки аналитического комплекса.

## Особенности спектрального определения свинца в почвах города и компонентах водных экосистем, испытывающих различную антропогенную нагрузку

*А.А. Махнач<sup>1</sup>, Т.В. Макаренко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт геологических наук АН Б, Беларусь, 220141, Минск, ул. Купревича, 7

<sup>2</sup>Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», Беларусь, 246019, г. Гомель, ул. Советская, д.108

Цель настоящей работы — изучение особенностей определения и накопления соединений свинца

в почвах города и компонентах водных экосистем г. Гомеля (Беларусь), различающихся степенью ан-



тропогенной нагрузки. Исследования такого рода в данном регионе проведены впервые.

Для определения содержания тяжелых металлов использован атомно-эмиссионный спектральный метод в приложении к анализу биологических объектов, что позволило получить точные результаты и определить загрязнение почв города и водных экосистем г. Гомеля соединениями свинца.

Основным стационарным источником свинца в Гомеле является НПО «Коралл», наиболее крупная свинцовая аномалия города достаточно уверенно связывается с выбросами завода. Загрязнение почв других участков городской территории металлом трудно увязать с конкретным источником. Вероятнее всего, происхождении загрязнения полигенетическое с автотранспортом в качестве основного фактора загрязнения. И, как следствие, высокое содержание свинца было характерно для водоемов, располагающихся в зоне действия НПО «Коралл» и

возле крупных городских автотрасс: в грунтах водоемов кларковая величина превышена в 1.5 раза и более, фоновый уровень — в 2.3–24.8 раза. Водоемы также загрязнены соединениями свинца. В водоеме, куда долгое время проводился сброс сточных вод НПО «Коралл», наблюдается аномально высокое содержание металла. Связь данного водоема тонким каналом с озером зоны отдыха привело к загрязнению свинцом седиментов последнего. Значительное количество свинца, как и других техногенных загрязнителей, накапливается с коммунальным и бытовым мусором. Свалка, долгое время находившаяся вдоль берегов одного из озер явилась причиной высокого содержания элемента в отложениях. В водоемах, принимающие стоки предприятий, элемент содержится в количествах, превышающих таковое в относительно чистых водоемах города в 2 и более раза.

---

## Рентгенорадиометрическое и нейтронно-активационное определение благородных металлов

*А.Ю. Метелев, С.А. Сарин*

*Институт химии ДВО РАН, 690022, г.Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159*

Исследованы возможности определения благородных металлов (БМ) рентгенорадиометрическим и нейтронно-активационными методами.

Показано, что определение Ru, Rh, Pd и Ag лучше всего проводить рентгенорадиометрическим методом с источником возбуждения Am-241 и Si(Li) полупроводниковым детектором (ППД). Предел обнаружения составляет несколько г/т при массе образца 10 г и времени анализа 30 мин. Rh и Pd можно также определять нейтронно-активационным методом с калифорниевым источником нейтронов и ППД из Ge(Li) или из особо чистого германия (ОЧГ), которые дают примерно одинаковые интенсивности аналитических линий.

Определение Os и Pt проводилось рентгенорадиометрическим методом с источником возбуждения Co-57 и ППД из ОЧГ. Исследовались процессы возбуждения и регистрации характеристического рентгеновского излучения в геологических образцах, влияющие на фон в области аналитических линий и предел обнаружения БМ.

Определение Au и Ig лучше всего проводить нейтронно-активационным методом (НАА) с калифорниевым источником нейтронов и Ge(Li) ППД.

Рентгенорадиометрический анализ Os, Ir, Pt и Au возможен по  $L_{\alpha}$  и  $L_{\beta}$ -линиям с пределом обнаружения несколько г/т при использовании для возбуждения Pu-238. Однако в данной области энергий происходит сильное наложение на аналитические линии определяемых элементов мешающих линий. Это значительно ухудшает предел обнаружения и правильность анализа.

Исследовалась возможность использования НАА с регистрацией характеристического рентгеновского излучения. По результатам проведенных экспериментов составлен каталог спектров всех БМ на трех типах ППД при различных временах возбуждения и выдержки образцов. Определены оптимальные аналитические линии для нейтронно-активационного определения БМ с калифорниевым источником нейтронов и различными ППД.

## **Выбор оптимальных условий ИСП–МС анализа при использовании прибора с магнитным сектором: определение редких и рассеянных элементов в природных средах**

*И.Н. Мысовская, Е.В. Смирнова, В.И. Ложкин*

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

Метод масс спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС), занимающий ведущее положение среди инструментальных методов анализа, активно и с успехом используется в различных областях науки и производства.

Наряду с известными достоинствами метода, существует ряд серьезных проблем: погрешности химической пробоподготовки, спектральные помехи, возможный эффект «памяти», дрейф сигнала, матричные эффекты и др.

В настоящей работе на основе литературных данных и собственных исследований, а также 10-летнего опыта работы авторов по многоэлементному ИСП–МС анализу природных сред различного состава, разработан комплекс способов и приемов, обеспечивающих оптимальные условия проведения анализа и минимальные погрешности результатов. В связи с этим даны рекомендации по следующим позициям.

Предложена и испытана схема выбора эффективного способа разложения проб в зависимости от состава анализируемых объектов (горные породы,

руды, осадки, илы, почвы и другие материалы) и особенностей поведения определяемых элементов, при использовании известных и распространенных методов вскрытия: в открытых системах, автоклавах и путем сплавления образцов.

Выбраны изотопы с минимальными полиатомными наложениями, рекомендуемые для анализа проб конкретного химического состава на редкие и рассеянные элементы (для редкоземельных элементов учтены также их кажущиеся концентрации).

Установлены рациональные режимы разрежений, предусмотренные в приборе *ELEMENT 2* — низкое, среднее и высокое, позволяющие разделять сигналы аналитических изотопов элементов и мешающих ионов. При этом учитывались пределы обнаружения, оцененные в разных режимах.

Оптимизированы условия съемки и регистрации спектров на приборе высокого разрешения *EL-ELEMENT 2*, а также алгоритмы расчета содержания аналита. Оценены правильность анализа и другие метрологические характеристики.

---

## **Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа примесей в объектах окружающей среды на энергодисперсионных спектрометрах типа СРВ**

*А.И. Наумик, А.А. Веригин, Е.О. Маджара, Е.П. Белявцев, А.В. Фурсов, В.А. Кузьминых*

*ТОО «ТехноАналит», 070004, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Крылова 85*

Определение содержаний загрязняющих примесей в различных объектах окружающей среды, таких как природные, питьевые и очищенные сточные воды, почвы, отходы различных металлургических производств, атмосферный воздух, является актуальной и важной задачей.

Разработка методики связана с необходимостью обеспечения должного контроля за содержанием, а также с отсутствием аттестованной методики выполнения измерений с применением энергодисперсионных рентгеноспектральных анализаторов.

В работе описываются особенности определения массовой доли ванадия, хрома, марганца, желе-

за, кобальта, никеля, меди, цинка, свинца, висмута и других элементов на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре СРВ–1М, разработанном и изготовленном ТОО «ТехноАналит».

Для регистрации характеристического рентгеновского излучения от атомов элементов, содержащихся в пробах, используется электроохлаждаемый полупроводниковый Si-PIN детектор с энергетическим разрешением 165 эВ ( $Mn_{K\alpha}$ ). В качестве источника рентгеновского излучения используется рентгеновская трубка БХ–10 с серебряным анодом. С целью снижения порога обнаружения до требуемых величин в спектрометре реализована трехосевая рентгенооптическая схема по Barkla. Избира-

тельное возбуждение определяемых компонентов обеспечивается сменными вторичными мишенями: С, Ti, Mo, Ag и Ва. Для определения легких элементов применена сближенная двухосевая рентгенооптическая измерительная геометрия и второй низкоэнергетический рентгеновский источник. Учет влияния состава проб осуществляется модифицированным способом стандарта — фона. Пробы анализируются в кюветах, дно которых закрыто лавсановой пленкой. Для определения массовой доли элементов в растворах в диапазоне до 1.00 мг/дм<sup>3</sup> используется концентрирование на целлюлозные ДЭТАТА-фильтры с последующим их анализом. При содержаниях свыше 1.00 мг/дм<sup>3</sup> используется прямое определение. Отбор проб

атмосферного воздуха выполняется на АФА-фильтры, которые затем анализируются.

Разработанная методика обеспечивает порог обнаружения элементов на уровне 0.1–0.8 от ПДК контролируемых элементов.

Методика подлежит применению в сфере распространения государственного метрологического надзора при измерениях, результаты которых используются для оценки качества вод, почв и атмосферного воздуха на соответствие обязательным требованиям нормативных документов. Таким образом, разработанная методика удовлетворяет требованиям предъявляемым к методам контроля экологических объектов, так как обеспечивает требуемый порог обнаружения.

---

## Современное аналитическое оборудование компании Horiba Jobin Yvon

*М.Ю. Нехин*

*ЗАО «Найтек Инструментс», г. Москва, 127566, Алтуфьевское шоссе, 44*

На Российском рынке компания HORIBA Jobin Yvon начала работать еще в советские годы, более 30 лет назад. За эти годы накоплен опыт успешной работы во многих областях науки и техники. Наши приборы нашли широкое применение на производстве: в металлургии и машиностроении, нефтяной, химической, атомной и других областях промышленности. Многим научным организациям хорошо знакомо имя нашей компании как производителя высокочувствительных и надежных ИСП-спектрометров, Рамановских спектрометров, эллипсометров, флуориметров и оптических детекторов. Мы стремимся обеспечить нашим клиентам исключительное качество оборудования и высокий уровень технической поддержки.

HORIBA Jobin Yvon — одна из крупнейших мировых компаний, производящих аналитическое и спектральное оборудование. Основанная в 1819 году компания Jobin Yvon входит в HORIBA Group. В компании HORIBA Group работает более 4400 сотрудников по всему миру, годовой оборот ~ 1 миллиард \$. HORIBA, Jobin Yvon, Sofie, Dilor, Spex и IBH — наши хорошо зарекомендовавшие себя и широко известные торговые марки.

Важные технические достижения компании

— 1963 г. Первая производственная линия диф-

ракционных решеток в Европе;

- 1967 г. Первая в мире производственная линия для изготовления голографических решеток, несколько патентов;
- 1976 г. Первый Рамановский микроскоп Mole;
- 1977 г. Первый последовательный ИСП эмиссионный спектрометр;
- 1989 г. Коммерческое производство первого фазово-модуляционного спектрального эллипсометра;
- 1998 г. ИСП-спектрометр Ultima получил премию «Лучший новый прибор» на выставке Pittcon;
- 2001 г. Компания Jobin Yvon получила премию NASA за высшее качество. Это премия получена за изготовления самой большой дифракционной решетки для космических исследований;
- 2002 г. Компания представила первый в мире комбинированный Раман/ИК-Фурье спектрометр, прибору была присуждена премия «Лучший новый прибор» на выставке Pittcon;
- 2007 г. ИСП-спектрометр Activa-M получил бронзовую награду на выставке Pittcon.

## Определение изотопного состава урана, тория и трансурановых элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС)

*И.В. Николаева, О.С. Чирко, С.В. Палесский, А.И. Сапрыкин, Ф.В. Сухоруков*

*ИГМ СО РАН, пр. Коптюга, 3 Новосибирск, 630090, Россия*

В работе экспериментально оценены возможности ИСП–МС метода по определению изотопного состава урана, тория и трансурановых элементов в водных и растительных пробах.

Водные пробы, законсервированные 0.5 М  $\text{HNO}_3$ , анализировали напрямую без дополнительной пробоподготовки. Зола растений была обработана в системе микроволнового разложения MARS–5 ( $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $P = 16$  Бар) концентрированной  $\text{HNO}_3$  с целью выщелачивания определяемых элементов. Коэффициент разбавления достигал 1000–5000 раз для навески золы 0.3–0.5 грамма.

Определение концентраций элементов и изотопного состава выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения «ELEMENT» с ультразвуковым распылителем U–5000AT+.

Для оценки чувствительности прибора по определяемым изотопам была проведена градуировка масс-спектрометра с использованием стандартных растворов урана и америция. Пределы обнаружения в модельных одноэлементных растворах оцениваются на уровне  $1 \cdot 10^{-13}$  г/г (U, Th) и  $2 \cdot 10^{-16}$  г/г ( $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и др.). Погрешность определения концентраций составляет 10 %, изотопных отношений

0.5–1 %. Для получения корректных результатов учитывались возможные молекулярные и изобарные наложения на анализируемые массы.

Измеренное отношение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в водных образцах варьирует от 137 до 212, то есть уран характеризуется как природным, так и неприродным изотопным составом. В образцах с неприродным изотопным составом был обнаружен  $^{236}\text{U}$ . В пробах растений подобных вариаций не отмечено, отношение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в пределах погрешности соответствует величине 137.88, принятой для современных природных объектов.

Уровень содержания тория, определенный по  $^{232}\text{Th}$ , в изученных образцах существенно ниже, чем урана. Малораспространенный изотоп  $^{230}\text{Th}$ , а также изотопы трансурановых элементов в изученных природных объектах находятся на пределе обнаружения. Для их количественного определения требуется концентрирование и/или отделение от макрокомпонентов.

На основании полученных данных был сделан вывод о перспективности использования метода ИСП–МС наряду с радиационными методами для экологического мониторинга объектов.

---

## Автоматизация рабочего места химика-спектроскописта с целью созданию высокоэффективных методик анализа для различных объектов

*В.И. Отмахов, М.Н. Головчинер, Е.В. Петрова*

*Томский государственный университет*

В настоящей работе рассмотрена возможность создания многоцелевого программного комплекса, позволяющего автоматизировать создание высокоэффективных методик для различных объектов методом атомной плазменной спектроскопии. В основу разработки положены статические и динамические подходы к поиску решений по оптимизации проведения спектрального анализа. Программный комплекс предусматривает создание и введение необходимой базы данных о составе, структуре и свойствах предполагаемых материалов, для кото-

рых будут создаваться методики. В программном комплексе особое внимание уделяется объектам окружающей среды. Для этого класса объектов представлены нормативы, приведенные в строгое соответствие с международными требованиями основополагающих документов (ГОСТ Р/МЭК 17025–2006 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002). Программный комплекс предусматривает проведение предварительных теоретических исследований с помощью оценки возможности протекания тех или иных высокотемпературных реакций в зоне разряда, ока-

зывающих существенное влияние на формирование аналитического сигнала. Для расчетов параметров плазмы создан специальный раздел хеометрики, позволяющий на основе закономерностей и классических представлений о природе эмиссионного спектрального анализа, по преобразованным формулам, проводить стабилизацию электрических разрядов в источниках возбуждения. Программный комплекс предусматривает тупиковые пути, выход из которых осуществляется с помощью динамического режима поиска решений. Из программного блока поиска оптимизации проведения спектраль-

ного анализа осуществляется переход в блок метрологической аттестации методик, в соответствии с алгоритмами рекомендованными (РМГ 61–2003, ГОСТ Р ИСО 5725–2002, РМГ 76–2004). На завершающем этапе программный комплекс оснащен блоком, с помощью которого осуществляется оценка жизнеспособности методики в условиях ее функционирования. Предлагаемый программный комплекс дополняет и хорошо согласуется с выведенными, в настоящее время, на рынок аналитических услуг компьютерными программами.

---

### **Сравнение результатов микроэлементного анализа твердых геологических образцов методом масс- спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС) при разной пробоподготовке**

*С.В. Палесский, И.В. Николаева, Н.В. Попов*

*ИГМ СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Коптюга, 3*

В течение многих лет рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) сохранял свое положение как наиболее распространенный метод элементного анализа пород и минералов благодаря его способности производить точный анализ как основных, так и следовых элементов с пределом обнаружения порядка 0.5–2 мкг/г. Подготовка проб для этого неdestructивного метода в виде сплавленных дисков, либо в виде прессованного порошка, отличается простотой и экспрессностью. Современный метод многоэлементного анализа — ИСП–МС отличается существенно более низкими пределами обнаружения, но в связи с необходимостью полного переведения определяемых элементов в раствор стадия химической пробоподготовки становится не только самой продолжительной, но основной стадией, определяющей правильность всего анализа в целом.

В настоящей работе показана возможность использования твердых образцов, приготовленных для РФА в виде сплавленных таблеток, для определения редкоземельных (РЗЭ) и других микроэлементов методом ИСП–МС с лазерной абляцией (ЛА). Использование более чувствительного метода

позволяет существенно снизить пределы обнаружения элементов по сравнению с методом РФА в тех же объектах без дополнительной пробоподготовки.

Определение микроэлементов в геологических стандартных образцах (ГСО) выполнены на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT с ультразвуковым распылителем для растворов и с лазером Nd:YAG (длина волны 266 нм) для абляции сплавленных таблеток.

Для градуировки использовали серию внешних стандартов (стекла NIST SRM 610–614 и растворы аттестованных ГСО) в сочетании с внутренним стандартом. Погрешность единичного измерения при ЛА — 10–15 %, при анализе растворов — 3–5 %. Пределы обнаружения по РЗЭ сравнимы и составляют 0.0001–0.01 мкг/г в твердых образцах.

Результаты определения РЗЭ и других микроэлементов в ГСО при разной пробоподготовке хорошо согласуются между собой. Правильность определения микроэлементов методом ИСП–МС подтверждена сравнением полученных результатов с принятыми величинами.

## Метрологическое исследование методики анализа порошков сухого молока рентгенофлуоресцентным методом

Г.В. Пашкова, Т.Н. Гуничева, А.В. Клещина

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

В данном сообщении представлены результаты оценки метрологических характеристик (МХ) методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr в порошках сухого молока. Изучалась МХ случайной составляющей погрешности результатов анализов ( $V_{\Sigma}$ ), которую по схеме двухфакторного дисперсионного анализа разложили на 3 составляющих: сходимость ( $V_{\text{сх}}$ ), погрешность пробоподготовки излучателей ( $V_{\text{пр}}$ ) и внутрилабораторную прецизионность ( $V_{\text{вл}}$ ).

Для определения величин  $V_{\text{пр}}$  и  $V_{\text{вл}}$  из порошка каждой пробы молока прессовали 2 излучателя. Измерения аналитических линий элементов выполняли дважды в условиях внутрилабораторной прецизионности (с временным интервалом 10 дней). Эксперимент выполнен на партии из 16 проб молока, порошки из которых были получены лиофилизацией. Интенсивности аналитических линий измеряли на волнодисперсионном спектрометре S4 PIONEER (Bruker AXS).

Результаты расчета показали, что для макро- Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, а также для микроэлементов Zn, Cu, Rb, величина  $V_{\Sigma}$  не превышает 5 %, для Fe, Ni, Sr — менее 15 %. Высокие значения  $V_{\Sigma}$  (30–80) % наблюдается для элементов Al, Si, Mn, Zr.

Установлено, что для элементов Na, Cl, K, P величина  $V_{\text{пр}}$ , обусловленная неоднородностью материала порошка, не превышает 2 %. Для элементов Mg, Al, Si, S, Ca, Fe, Zn, Sr величина  $V_{\text{пр}}$  не значима на фоне  $V_{\text{вл}}$ , обусловленной временным дрейфом аналитического сигнала из-за нестабильности аппаратуры и изменения физико-химических свойств излучателей. Для элементов Mn, Ni, Cu, Rb и Zr из-за незначимости величин погрешностей  $V_{\text{пр}}$  и  $V_{\text{вл}}$  на фоне оценки сходимости  $V_{\text{сх}}$  суммарная погрешность  $V_{\Sigma}$  является объединенной оценкой всех составляющих. Для Mn, Ni, Rb, Zr это обусловлено низкой статистикой счета, для Cu — высоким аппаратным фоном.

## Оценка стабильности излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе порошков сухого молока

Г.В. Пашкова, Т.Н. Гуничева

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

Температурное и радиационное воздействия на порошки сухого молока приводят к плавлению молочного жира и агрегации липидов на поверхности излучателя, денатурации белковых частиц, протеканию окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся разрывом структурных связей и образованию летучих соединений [1]. Такие внутренние изменения физико-химических свойств пробы неизбежно приведут к изменению метрологических характеристик методики анализа.

В данном сообщении приводятся результаты изучения влияния стабильности излучателей на результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr в порошках сухого молока. Изучение было выполнено для порошков с разным содержанием жира: 30, 15, 0 %. Интенсив-

ности аналитических линий определяемых элементов измеряли на спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS), во внутреннем объеме которого поддерживается температура 38 °С.

Были реализованы две временных схемы облучения излучателей. В первой схеме, излучатели измерялись по программам «Методики измерения» (~10 мин), число измерений  $N = 10$ –15. Во второй схеме излучатель, помещенный в спектрометр, измерялся последовательно 10 раз (суммарное время облучения ~2 ч). Взвешивание излучателей показало, что после такого воздействия масса излучателей уменьшилась на 1–2 %.

Оценены тенденции изменения интенсивности аналитической линии от времени воздействия и числа измерения  $N$ . Показано, что для каждой схемы интенсивности аналитических линий элементов

Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca растут (коэффициенты корреляции  $r = 0.80\text{--}0.95$ ). Для микроэлементов Al, Si, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr из-за высокой неоднородности распределения их в порошках коэффициенты корреляции таких зависимостей существенно ниже (не выше 0.55).

Коэффициент вариации, характеризующий расхождения между интенсивностями для 1 и 10 измерений, составляет 2–5 %.

### Литература

1. Рогожин В.В. Биохимия молока и молочных продуктов: Учебное пособие. — СПб: ГИОРД, 2006. — 320с.

---

## Концентрирование примесей отгонкой матрицы в элементном анализе высокочистых веществ

*В.Г. Пименов*

*Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49*

Рассмотрены варианты предварительного концентрирования примесей высокочистых веществ отгонкой матрицы для последующего определения атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным и масс-спектральными методами: отгонка летучей матрицы; растворение пробы в кислотах с последующей отгонкой матрицы; перевод матрицы в летучее соединение в парогазовой фазе реагентов; проведение этих процессов в открытых системах, специальных камерах, автоклавах; концентрирование примесей на графитовом коллекторе, непосредственно в электродах для атомно-эмиссионного анализа, на фторопластовой подложке с последующим смывом концентрата, в капле жидкости, на кремниевой подложке. Пределы обнаружения распространенных примесей ограничены уровнем  $10^{-5}\text{--}10^{-6}\%$  при концентрировании отгонкой после превращения матрицы в летучие соединения. Именно этот способ используется при анализе важнейших полупроводниковых и оптических материалов. Это связано с загрязнениями на стадиях пробоподготовки,

включая стадию разбавления концентрата примесей реактивами для ввода в аналитический прибор (атомно-эмиссионный и масс-спектральный анализ с индукционным разрядом).

Представлены варианты пробоподготовки с концентрированием примесей твердых, жидких и газообразных высокочистых веществ, где отрицательное действие вышеперечисленных факторов снижено. Концентрирование выполняется: на графитовом коллекторе из больших аналитических навесок пробы; непосредственно в графитовых электродах с насадками без использования коллектора примесей; на фторопластовой подложке с получением концентрата примесей в капле жидкости; на поверхности анализируемой пробы. Уровень загрязнений распространенными примесями не превышает  $10^{-9}\text{--}10^{-10}$  г/г аналитической навески, при концентрировании примесей на поверхности анализируемой пробы —  $10^{-10}\text{--}10^{-12}$  г/г. На примере высокочистого Si и его соединений рассмотрены методики анализа с пределом обнаружения примесей  $10^{-6}\text{--}10^{-12}\%$ .

---

## Определение хлора в оксиде германия методом капиллярного электрофореза

*Е.В. Полякова, О.В. Шуваева, А.И. Сапрыкин*

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

Оксид германия ( $\text{GeO}_2$ ) является прекурсором получения кристаллов германата висмута, получившего широкое применение в качестве сцинтиллятора. В связи с особенностями технологии полу-

чения оксида германия в нем содержится некоторое количество хлора, который может выделяться в процессе роста кристаллов, приводя к разрушению аппаратуры. Для определения хлора в виде хлорид-

иона в исходном оксиде германия применен метод капиллярного электрофореза.

Работа выполнена с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 103-Р» (НПФ «Люмэкс», Санкт-Петербург) с фотометрическим детектором (254 нм).

Оксид германия переводили в раствор действием гидроокиси калия, основу отделяли в виде германата калия действием этанола. Для анализа использовали щелочно-спиртовой раствор. В состав разделительного хроматного электролита добавлен гидроксид тетрабутиламмония для повышения чувствительности.

Отсутствие возможных потерь хлора в процессе отделения органической фазы, содержащей германат калия, подтверждали результатами экспериментов «введено–найдено». Правильность результатов контролировали сопоставлением полученных нами результатов с результатами метода лазерной ионизационной масс-спектрометрии.

Разработана методика определения хлора в оксиде германия с применением метода капиллярного электрофореза в диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  % с погрешностью 15–20 %.

---

## Коррекция влияния основы пробы на аналитический сигнал в спектрометрических методах с лазерным пробоотбором

*А.М. Попов, Т.А. Лабутин, А.А. Горбатенко, Н.Б. Зоров*

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3*

Лазерный пробоотбор (ЛП) позволяет проводить экспрессный и дистанционный анализ малых количеств (1–10 нг) проб различного происхождения без предварительной пробоподготовки. Однако на аналитический сигнал в методах с ЛП влияют не только концентрации элементов, но и вся совокупность физико-химических процессов, протекающих при лазерной абляции, что приводит к появлению случайных или систематических погрешностей анализа. В последнее время интенсивно разрабатываются подходы, позволяющие устранить влияние параметров испаряющего лазерного излучения и состава пробы на аналитический сигнал.

Целью настоящей работы являлось изучение условий применения различных способов коррекции влияния основы пробы на аналитический сигнал при использовании лазерного пробоотбора.

В данной работе обобщены сведения о влиянии условий испарения и вариаций состава образца на параметры градуировочного графика в нескольких спектральных методах с ЛП. В качестве решения данной проблемы рассмотрены: возможность реализации «абсолютного» анализа (без использования образцов сравнения) и методы, в которых используется нормирование аналитического сигнала

с использованием дополнительно измеренных параметров лазерной плазмы (опорные сигналы). Ранее попыток более тщательного учета флуктуаций аналитического сигнала путем одновременного измерения нескольких опорных сигналов не предпринималось. В связи с этим сравниваются различные варианты использования параметров корреляционных диаграмм «аналитический сигнал — опорные сигналы» для нормирования аналитического сигнала. Такими параметрами были коэффициент линейной корреляции между этими сигналами, тангенс наклона корреляционной линии и точки пересечения корреляционных линий. Предложено феноменологическое описание способа нормирования на основе линейной корреляции между аналитическим и опорными сигналами, позволяющего нивелировать указанные помехи (описана методика выбора опорных сигналов, поиск, построение линейной корреляционной связи).

Показано, что применение корреляционного нормирования позволяет значительно уменьшить влияние основы пробы и построить единый градуировочный график для проб с различной основой.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-03-00947-а*



## Применение сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа при поисках золотых и золото-серебряных месторождений и изучении технологических свойств руд

С.И. Прокопчук<sup>1</sup>, В.П. Рогова<sup>2</sup>, Ю.Л. Николаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

<sup>2</sup>Урангеологоразведка, БФ Сосновгеология, 664039, г. Иркутск, ул. Гоголя, 53

Сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ применяется при минералого-геохимических методах поисков золото-серебряных месторождений. Он позволяет определить в пробах не только содержание золота и серебра, характер гранулометрического распределения частиц этих элементов в интервалах от 1–3 до 20–30 мкм, но и решить ряд задач, связанных с поисками коренных источников рудной минерализации [1].

Важное значение сцинтилляционный анализ имеет при минералогических исследованиях технологических проб золото-серебряных руд. При этом особое значение приобретают размеры частиц благородных металлов, характер взаимоотношений между ними и рудосопровождающими минералами. Изучение руд показало, что видимое золото присутствует в виде вкрапленности и микропрожилков в породообразующих минералах и легко извлекается при дроблении и обогащении.

При комплексировании сцинтилляционного, рентгено-фазового количественного минералогического и микрозондового анализов по условиям образования выделено три группы тонкого золота: 1 — золото размером от 1 до 9 мкм, 2 — 10–15 мкм и 3 — 15–25 мкм и более.

Для первой группы выявлена зависимость содержания золота от количества раннего вкрапленного пирита. Так при содержании пирита от 2–4 до 6 % в пробе, золото увеличивается от 0.05–0.1 до 0.5 г/т соответственно. В этом случае по данным микрозондового анализа дисперсное золото присутствует только в пирите. Золото второй группы, вкрапленное, находится в свободном состоянии в межзерновом пространстве породы и не зависит от содержания сульфидов. В третьей группе золото микропрожилково-вкрапленное, по данным микрозондовых исследований, образует микропрожилки по трещинам в сульфидах и силикатах, выделяется на контактах сульфидов (пирит-халькопирит), сульфидов и кварца (пирит-кварц). Однако существуют месторождения, в которых тонкое золото первой группы развито слабо или отсутствует вообще.

### Литература

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

## Разработка методик определения содержания Li, K, Na, Ca, Sc в алюминиевых сплавах методом атомной эмиссии с ИСП

Н.Б. Романова, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Алюминиевые сплавы, наряду с сохранением достоинств алюминия, обладают значительно более высокой прочностью и эксплуатационно-технологическими характеристиками. Легирование алюминия добавками Li и Sc ведет к получению высокопрочных сплавов для работы при низких температурах, имеющих повышенную коррозионную стойкость. Присутствие Na, K и Ca отрицательно сказывается на свойствах алюминиевых сплавов, их содержание жестко нормируется. Для контроля упомянутых

компонентов необходимы экспрессные методы анализа с высокой точностью и воспроизводимостью.

Целью настоящей работы явилась разработка и подготовка к метрологической аттестации методики определения Li, K, Na, Ca, Sc в алюминиевых сплавах методом атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой. Достоинствами этого метода являются экспрессность измерений, простота градуирования, возможность одновременного многоэлементного определения компонентов.

В процессе работы был сделан соответствующий выбор спектральных линий: Na — 589–592 нм, K — 766–496, Sc — 361–384, Ca — 422–673, Li — 670–784. Разложение материала велось растворением в HCl с добавлением HNO<sub>3</sub>. Градуировочные графики строились на основе АІ марки А-999. Контроль точности результатов анализа проводился методом добавок, так как в результате анализа рынка стандартных образцов установлено, что не существует российских ГСО алюминиевых сплавов, аттестованных на содержание Li, K, Na, Sc, Ca одновременно и в необходимом интервале концентраций. В результате исследований разработана методика

определения Li (0.5–3.0 %), Na (0.002–0.1 %), K, Sc, Ca (0.01–0.3 %). Для установления метрологических характеристик МВИ применен метод расчета показателей правильности по установленным значениям характеристик случайной и систематической составляющих погрешности при проведении внутрилабораторного эксперимента. Разработанная методика более экспрессна по сравнению с существующими аналогами и не уступает им в точности и воспроизводимости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Ведущие научные школы» и РФФИ (грант № 07–03–96102).*

## ИК-спектроскопический и рентгеноструктурный анализ полимер-темплатированного нанопористого TiO<sub>2</sub>

*О.Н. Рузимурадов*

*ГУП «Наука и прогресс» при ТашГТУ, Узбекистан, г.Ташкент, ул. М.Галиба, 7а*

В этой работе обсужден синтез нанопористого оксида титана из сырья изопропоксида титана, при использовании HCl в качестве катализатора в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ) с низкой молекулярной массой в качестве темплата или структурообразующего компонента. Удаление темплатов с помощью экстракции растворителем или температурной обработки (кальцинировании) приведет к образованию нанопористых титановых материалов. Материалы до и после удаления темплата были определены посредством инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифракции.

ИК спектры были сняты на Perkin-Elmer System 2000 FT-IR spectrophotometer. Синтезированный образец показывает основную абсорбционную полосу, связанную с молекулами ПЭГ. Симметричное и асимметричное растяжение —CH<sub>2</sub> происходит в 2852 и 2922 см<sup>-1</sup> соответственно; не очень острый пик в ~ 940 см<sup>-1</sup> установлен для группы Ti—OH, полученной от неполной конденсации; [1] и C—C—O валентные колебания установлены в ~ 1100 см<sup>-1</sup>. Легко можно заметить, что эти пики исчезают после промывки растворителем, указывая на полное

удаление темплата ПЭГ. Единственный основной оставленный пик — Ti—O колебания при 580 см<sup>-1</sup> [2].

Рентгеновская дифракция (XRD) была проведена на дифрактометре Rigaku X-Ray Diffractometer DMAX 2000, используя Си K $\alpha$  радиацию ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при скорости сканирования 1 °C/мин. В широкоугольной XRD модели дифракции для TiO<sub>2</sub> различные отражения стадии кристаллического анатаза появляются на образцах, указывая, что некоторые нанокристаллиты анатаза расположены в аморфных стенках канала титана. При этом маленький пик от брукита появляется в 20–31 °C.

Таким образом, проведенных исследований показывают взаимодействие полимерного темплата с неорганическим прекурсором, а также влияние ПЭГ к формированию нанопористого TiO<sub>2</sub>.

### Литература

1. Montes, M., Getton, F. P., Vong, M. S. W., Sermon, P. A. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. № 8. P.131.
2. Suresh, C., Biju, V., Mukundan, P., Warriar, K. G. // Polyhedron. 1998. №17. P.3131.

## Исследование наноразмерных тонких пленок SiO<sub>2</sub> на поверхности монокристаллического кремния методами Фурье и Рамановской спектроскопий и лазерной эллипсометрии

*Е.В. Саврук*

*Томск, ТУСУР, 634041, а/я 251*

Методами Фурье и Рамановской спектроскопий и лазерной эллипсометрии исследованы наноразмерные тонкие пленки диоксида кремния на полированной поверхности монокристаллического кремния. Тонкие пленки представляли собой, как собственный оксид кремния, так и покрытия полученные методами пиролиза моносилана, ионно-плазменного реактивного распыления кремния в кислородосодержащей среде и плазмохимическими методами из гексаметилдисилоксана [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>O. Толщины пленок составляли от единиц нанометров для собственного оксида до десятков нанометров, полученных другими способами. Пленки наносились на высокоомные подложки толщиной 300 микронетров из монокристаллического кремния, прозрачные в инфракрасной области спектра.

Таблица

Толщина пленки, нм	Поверхностная концентрация групп SiO <sub>2</sub> , см <sup>-2</sup>	Метод получения пленок SiO <sub>2</sub>	Положение характерной полосы поглощения, см <sup>-1</sup>
10	$3 \cdot 10^{14}$	собственный оксид	1057.3
46	$8.75 \cdot 10^{14}$	пиролиз	1068.49
54	$8 \cdot 10^{14}$	плазмохимическое осаждение	1073.06
49	$2.56 \cdot 10^{14}$	ионно-плазменное распыление	1052.22

Для исследования методом Фурье-спектроскопии использовался спектрометр «Infracum FT-801», методом Рамановской спектроскопии — спектрометр «R-2001», методом эллипсометрии — лазерный эллипсометр ЛЭМ-3.

Результаты количественного и качественного анализов приведены в таблице. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наиболее качественными и плотными являются пленки, полученные плазмохимическим осаждением.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наиболее качественными и плотными являются пленки, полученные плазмохимическим осаждением.

## Радиохимическое нейтронно-активационное определение примесей в чистом уране

*И.И. Садыков, А.В. Рахимов*

*100214, Институт Ядерной Физики Академии Наук РУз, Ташкент, Узбекистан*

Уран и его соединений используется в качестве ядерного горючего в ядерных реакторах. Поэтому к исходному урану ставятся жестких требований, так как чистоту урана, т. е. определение содержания примесного состава урана высокочувствительными, многоэлементными методами анализа, являющихся актуальной задачей в современной аналитической химии. Нейтронно-активационный анализ считается одним из таких методов.

Нами разработана процедура радиохимического отделения матричных радионуклидов для НАА урана, которого описана в работе [1].

Известно, что при облучении урана с реакторными нейтронами образуется радионуклидов-продуктов деления урана-235 с довольно высокой радиоактивностью. Основная сложность НАА урана заключается в учете влияния продуктов деления урана-235 на результаты анализа. Поэтому работ по

НАА урана в виду сложности проведения анализа и учета влияния осколков деления  $^{235}\text{U}$  практически нет.

Для оценки влияния продуктов деления на результаты анализа и уменьшения общей радиоактивности образца, проводили анализ того же образца в варианте предварительного концентрирование матричных элементов (НААПК).

Не смотря на то что, разработанная методика позволяет определить более 25 примесных элементов в чистом уране с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-9} \%$  при  $S_r$  0.10–0.25.

Данная методика могут быть использована для определения примесного состава урана и его соединений.

### Литература

1. Sadikov I.I., Salimov M.I., Rakhimov A.V., Zinov'ev V.G./ Radiochemical separation of neptunium for radiochemical activation analysis of pure uranium.// The fifth Intern.Conf. "Modern problems of Nuclear Physics" 12–15 August, 2003, Samarkand. Book of abstract, p. 325.

---

## Автоматизированный ионизационный альфа-спектрометр для анализа ультранизких альфа-излучающих примесей в уране и его соединениях

*А.В. Сапрыгин, В.Э. Залецкий, В.Ю. Овчинников, М.С. Соколов*

*ФГУП «Уральский электрохимический комбинат», 624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, 2*

Для обеспечения качества продукции на всех стадиях производства гексафторида обогащенного урана в ЦЗЛ УЭХК действует система аналитического контроля, предусматривающая в том числе определение содержания альфа-излучающих примесей в соответствии с требованиями зарубежных заказчиков. Поэтому большой объем анализов составляют измерения низких уровней содержания урана-232 и плутония в слабообогащенном гексафториде урана. Для проведения таких анализов в ЦЗЛ УЭХК используются спектрометры энергий альфа-излучения собственной разработки на базе импульсной ионизационной камеры с сеткой (СЭА–ИК) с плоской системой электродов и карусельной системой пробоподачи, позволяющей последовательно проводить измерения спектров предварительно подготовленных проб без нарушения герметичности газового объема. Принцип действия спектрометра основан на взаимодействии альфа-частиц с молекулами газовой смеси с образованием электронно-ионных пар и регистрации на собираю-

щем электроде заряда, пропорционального энергии альфа-частиц.

Метрологические характеристики альфа-спектрометра полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к аналитической аппаратуре при проведении анализов содержания радиоактивных примесей, как в урановых материалах, так и в объектах внешней среды. Альфа-спектрометр обладает высокой стабильностью, позволяет анализировать образцы с площадью активной поверхности до 40 см<sup>2</sup>, при этом энергетическое разрешение по линии плутония-239 составляет 23–28 кэВ.

В ЦЗЛ УЭХК накоплен большой опыт эксплуатации спектрометров такого типа и ведутся работы по улучшению их характеристик, эксплуатационных свойств и по автоматизации большого объема рутинных операций, необходимых для подготовки камеры к измерениям. В докладе рассматриваются усовершенствования спектрометра энергий альфа-излучения, сделанные за последние несколько лет и перспективы дальнейшей автоматизации альфа-спектрометрических измерений.

## Определение содержания изотопов урана в пробах окружающей среды с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения

*А.В. Сапрыгин, С.А. Трепачев, Т.А. Кисель, С.В. Голик, А.В. Просвирякова*

*ФГУП «Уральский электрохимический комбинат», 624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, 2*

Экологический мониторинг позволяет оценить степень техногенного воздействия предприятия на окружающую среду. Для предприятий, занимающихся разделением изотопов урана, основной задачей такого исследования является определение содержания изотопов урана в различных объектах окружающей среды. Используемая методика определения должна иметь чрезвычайно высокую чувствительность измерений, особенно для изотопов уран-234 и уран-236. Для решения этих задач наиболее эффективен метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, который позволяет определить не только общее содержание урана, но и содержание каждого изотопа. В ЦЗЛ УЭХК разработана методика количественного определения содержания изотопов уран-234, уран-235, уран-236 и уран-238 в различных объектах окружающей среды (природных, питьевых водах, атмосферном воздухе и осадках, почвах, донных отложениях и растительных материалах) с использованием масс-спектрометра ELEMENT фирмы Finnigan MAT

Нижняя граница диапазона определяемых содержаний изотопов уран-234 и уран-236 в природных водах составляет 0.01 нг/дм<sup>3</sup>. Анализ природной воды выполняется без предварительного концентрирования. Подготовка проб атмосферного воздуха, заключается в отборе проб на фильтры АФА-РМП-20, озолении фильтров в муфельной печи и растворение в концентрированной азотной кислоте. Нижняя граница диапазона определяемых содержаний изотопов уран-234, уран-235 и уран-236 составляет 0.01 нг на фильтре. Для разложения проб почвы и золы растительных материалов использовали микроволновую систему «Mars 5», фирмы СЕМ. Возможно также разложение проб на электроплите в смеси кислот. Нижняя граница диапазона определяемых содержаний изотопов уран-234 и уран-236 составляет 0.001 нг/г. Для построения градуировочных зависимостей использовали растворы, приготовленные на основе ГСО 7529–99 №192–02 закиси — окиси урана.

Методика метрологически аттестована, суммарная погрешность измерений от 19 до 46 %.

## Разработка методики масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения содержания <sup>241</sup>Pu в гексафториде урана

*А.В. Сапрыгин, С.А. Трепачев, С.Л. Иванов, С.В. Голик*

*ФГУП «Уральский электрохимический комбинат», 624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, 2*

Разработана методика количественного масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения <sup>241</sup>Pu в гексафториде регенерированного урана при содержании примеси на уровне  $2.7 \cdot 10^{-11} \%$  (1 Бк/г урана). Для выделения микроколичеств изотопа <sup>241</sup>Pu из проб урана предложено его экстрагирование теноил-трифторацетонном (ТТА) из азотнокислых растворов. Измерения проведены на масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой квадрупольного («VG PQ Ex-Cell», фирма Thermo Electron) и магнитосекторного («ELEMENT-2», фирма Thermo Electron) типа, определены оптимальные для решений данной задачи

режимы работы масс-спектрометров. Рассмотрена значимость возможных спектральных наложений при масс-спектрометрических измерениях (<sup>240</sup>PuH<sup>+</sup>, <sup>239</sup>Pu<sup>2</sup>H<sup>+</sup>, <sup>241</sup>Am). Оценка предела обнаружения составила  $1 \cdot 10^{-12} \%$  (0.04 Бк/г урана). Проведена метрологическая аттестация разработанной методики: при определении <sup>241</sup>Pu в диапазоне удельных активностей от 1.0 до 3.0 Бк/г урана верхняя граница относительного среднего квадратического отклонения составляет 11 %, доверительные границы суммарной относительной погрешности измерений — 17 % ( $P = 0.95$ ).

## К выбору оптимальных условий пробоподготовки кварца при определении примесей методами ИСП–МС и ПФ

Ю.В. Сокольникова

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

Важным этапом анализа образцов с помощью различных методов является пробоподготовительная стадия, которая в значительной степени влияет на экспрессность и точность результатов. При выборе оптимального способа пробоподготовки необходимо рассматривать аналитический (полнота разложения, потери аналитов, загрязнение, количество реагентов), метрологический (характеристики погрешности) и рациональный (экспрессность, производительность, материальные затраты) аспекты, учитывая особенности методики и свойства изучаемого объекта.

Быстрое и полное разложение кварца обеспечивается при воздействии на него фтористоводородной кислотой при повышенных температуре и давлении или микроволновом излучении, поэтому выбор оптимальных условий пробоподготовки кварцитов основывался на изучении трех вариантов: в однокамерных и двухкамерных автоклавах с резистивным нагревом (автоклавный комплекс МКП–03, АНКОН–АТ–2) и в микроволновой системе (MULTI WAVE, Anton Paar). Определение аналитов (Li, B, P, Na, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ca, Mg, Zr, Ge, Ba) методом масс-спектрометрии с индук-

тивно-связанной плазмой (ИСП–МС) проводили с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT), а пламенно-фотометрическое (ПФ) определение Li, Na, K с помощью пламенного фотометра на основе спектрометра ДФС–12 (ЛОМО). Для каждого варианта оценивались систематическая и случайная составляющие погрешности, содержание аналитов в контрольном опыте, продолжительность пробоподготовительной стадии и количество проб, которое можно разложить за один процесс. По совокупности наилучших значений исследуемых характеристик для большинства определяемых элементов оптимальным выбран способ разложения в однокамерных автоклавах с резистивным нагревом. Для него были определены температурно-временной режим, навеска вещества, объем реагента и степень разбавления раствора: 1) для ИСП–МС определения — нагрев 0.5–1 часа при 160 °С, навеска 0.1–0.5 г, стехиометрический объем HF, степень разбавления раствора 50–500; 2) для ПФ определения — нагрев 1 час при 160 °С, навеска 0.5–1 г, стехиометрический объем HF, степень разбавления раствора 10–30.

## Оценка качества нейтронно-активационного анализа на примере исследования стандартных образцов

А.Ф. Судыко

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

Начиная со дня основания лаборатория «Ядерно-геохимических исследований» самостоятельно и с 2007 года в составе аккредитованного аналитического центра количественного химического анализа при Томском политехническом университете принимает участие в межлабораторных экспериментах по определению состава разрабатываемых стандартных образцов (СОС).

Нашими партнерами были как отечественные, так и зарубежные организации: ИГЕМ АН СССР и ВИМС г. Москва, ЗСИЦентр г.Новокузнецк, Инсти-

тут геохимии СО РАН и НИИПФ ИГУ г.Иркутск, ДВИМС г.Хабаровск, МАГАТЭ г.Вена, Австрия. В общей сложности принималось участие примерно в шестидесяти проектах, причем с МАГАТЭ — в восемнадцати.

Постоянный сравнительный анализ собственных результатов с аккредитованными позволил внести корректировку в основные параметры активационного анализа такие как продолжительности облучения и измерения, входная загрузка спектрометрического тракта, подбор образцов сравнения

по составу и надежности. Ниже приведена таблица сравнительных данных по исследованию СОС МА-

ГАТЭ SD–M2/TM. Содержания Ca, Fe и Na указаны в процентах.

Таблица

Элемент	Данные по паспорту (*) и доверит. интервал $n \cdot 10^{-4} \%$	Полученные данные (*) и доверит. интервал, $n \cdot 10^{-4} \%$	Элемент	Данные по паспорту (*) и доверит. интервал, $n \cdot 10^{-4} \%$	Полученные данные (*) и доверит. интервал, $n \cdot 10^{-4} \%$
Ba	231(252)310	174(247)320	Na	1.18(1.35)1.43	1.31(1.35)1.38
Ca	6.4(11.2)13.4	7.52(7.9)8.29	Rb	90(99.7)119	96(104)112
Ce	47.2(54.3)55.8	49.2(50.3)51.4	Sc	9.9(10.3)11.4	10.4(10.5)10.6
Co	13.1(13.6)14.2	13.7(14.4)15.1	Sb	0.92(0.99)1.25	1.03(1.19)1.35
Cr	64.0(77.2)82.8	77.6(79.0)81.4	Sm	3.28(4.27)4.90	4.46(4.78)5.10
Cs	6.3(8.05)8.87	7.4(8.3)9.2	Sr	510(540)568	446(630)793
Eu	0.79(0.85)1.19	0.85(0.92)1.77	Ta	0.74(0.84)1.13	0.90(0.95)0.99
Fe	2.5(2.71)2.85	2.8(2.87)2.9	Tb	0.48(0.52)0.58	0.54(0.58)0.62
Hf	2.6(2.83)3.55	2.67(2.95)3.22	Th	7.2(8.15)9.1	8.0(8.2)8.4
La	24.0(26.2)28.4	26.4(27.2)28.0	U	1.44(2.49)3.50	2.67(2.76)2.85
Lu	0.19(0.24)0.32	0.23(0.26)0.29	Yb	1.41(1.62)1.92	1.51(1.69)1.86

## Определение примесных и легирующих элементов в кристаллах селенида цинка

В.Т. Суриков<sup>1</sup>, Н.И. Москаленко<sup>2</sup>, В.И. Соколов<sup>3</sup>, В.В. Гудков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, Екатеринбург, Первомайская, 91

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, Академическая, 22

<sup>3</sup>Институт физики металлов УрО РАН, 620041, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18

Кристаллы селенида цинка ZnSe, обогащенные 3d элементами, представляющие интерес для оптоэлектроники, спинтроники и акустоэлектроники, нуждаются в эффективном аналитическом контроле содержания примесных и легирующих элементов. Для этого использовали масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС) на базе анализатора Spectromass 2000 (Spectro AI, Германия). Рассмотрена возможность образования спектральных наложений с участием матричных элементов образцов — Zn и Se, содержащих по 5 и 6 естественных изотопов, соответственно. Оба элемента не склонны к образованию в разряде плазмы мешающих ионов типа  $\text{Me}^{2+}$ ,  $\text{MeO}^+$ ,  $\text{MeOH}^+$  и  $\text{MeH}^+$ . Изобарные наложения на массах 70, 74 и 76 вынуждают использовать для определения Ge его изотоп  $^{72}\text{Ge}$  (27.4 %). Спектральная близость уширенных из-за высокой концентрации ионов  $^{64}\text{Zn}^+$  и  $^{66}\text{Zn}^+$  к  $^{63}\text{Cu}^+$  и  $^{65}\text{Cu}^+$  приводит к завышению сигнала меди.

Для облегчения этой проблемы при определении меди необходимо соблюдение равенства концентрации цинка в анализируемых, стандартных и холостых растворах, а также применение максимального разрешения квадруполь. Полезно использование альтернативных методов: атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой или атомно-абсорбционного. В ИСП–МС анализировали азотнокислые растворы ZnSe с концентрацией образцов 100 мг/л. Легирующие элементы (Ni, Cr, V, Mn, Pd, Cu и др.) определяли в количественном режиме. Для остальных примесей использовали режим RapiQuant ( $\text{RSD} \pm 10\text{--}20\%$ , полувиртуальное градуирование измерений). Благодаря высокой чувствительности метода расход образцов можно снизить до 10 мг.

Полученные данные использованы для интерпретации новых экспериментальных результатов о структурных искажениях кристаллов ZnSe:3d, индуцированных примесями переходных металлов.

## Установление чистоты кремния и его соединений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

В.Т. Суриков

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, Екатеринбург, Первомайская, 91

Эффективным методом установления чистоты кремния и его соединений (кварц, нитрид, карбид, силикагель и др.) является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Успешность применения этого метода с жидкостным пневматическим введением образцов в плазму отчасти зависит от степени освобождения анализируемых растворов от трехизотопного кремния и, следовательно, от уровня его спектральных помех. В число известных из литературы помех, совпадающих по массе с аналитами (в скобках), входят:  $^{30}\text{Si}^{12}\text{C}^+$  и  $^{28}\text{Si}^{14}\text{N}^+$  ( $^{42}\text{Ca}^+$ ),  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  ( $^{44}\text{Ca}^+$ ),  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  и  $^{28}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$  ( $^{45}\text{Sc}^+$ ),  $^{30}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$  ( $^{47}\text{Ti}^+$ ),  $^{29}\text{Si}_2^+$  ( $^{58}\text{Ni}^+$ ),  $^{28}\text{Si}^{35}\text{Ar}^+$  ( $^{63}\text{Cu}^+$ ),  $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$  и  $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^+$  ( $^{65}\text{Cu}^+$ ),  $^{28}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$  ( $^{68}\text{Zn}^+$ ),  $^{29}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$  ( $^{69}\text{Ga}^+$ ),  $^{30}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$  ( $^{70}\text{Ge}^+$ ). Эти помехи устраняют удалением кремния из проб в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в процессе вскрытия испарениями HF в различных аппаратах, например, двухкамерных автоклавах с микроволновым нагревом или многоместных камерах с термическим (водяная баня) нагревом. Их применение заметно тормозит выполнение анализов. Прямое вскрытие

порошков в плавиковой кислоте также является медленным и требует избытка растворителя. Более простым, доступным и быстрым является открытое вскрытие тонкодисперсных образцов (Si,  $\text{SiO}_2$  и др., кроме SiC) в смеси азотной и плавиковой кислот, оставляющее, к сожалению, значительное количество кремния в растворах. Применение такой экспресс-методики для растворов 0.1 г/л образцов с помощью квадрупольного анализатора Spectromass 2000 (Spectro Anal. Instr., Германия), работающего с мощностью плазмы 1.35 кВт, стойкими к HF горелкой и распылительной системой, подтвердило вышеперечисленные спектральные трудности, но преимущественно для Ca. Кроме того, замечено завышение интенсивности для  $^{27}\text{Al}^+$ , связанное с близостью к  $^{28}\text{Si}^+$ . Несмотря на эти недостатки, методика обеспечивает быструю информацию о содержании значительного количества (60–70) примесей. Использование «полуколичественного» способа калибровки и измерения концентраций RapiQuant существенно упрощает работу.

## Контроль чистоты иттрия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

В.Т. Суриков

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, Екатеринбург, Первомайская, 91

Применение иттрия в атомной промышленности сопряжено с требованием его высокой примесной чистоты. Подходящим для соответствующего контроля является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (питаемой аэрозолем анализируемых растворов), обеспечивающая одновременное многоэлементное определение примесей с низкими пределами обнаружения [1]. Привлекает также простота получения растворов Y-образцов и калибровки измерений, а также моноизотопность природного иттрия и его свобода от изобаров, что сокращает количество спектральных наложений. Однако иттрий близок по свойствам к PЗЭ, поэтому в плазме образует ионы  $^{89}\text{Y}^{2+}$ ,  $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$  и  $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$  [1], мешающие измерению интенсивности ионов  $^{44}\text{Ca}^+$ ,  $^{105}\text{Pd}^+$  и  $^{106}\text{Pd}^+$ . Кроме того, из-за близости ионных масс  $^{89}\text{Y}^+$  к  $^{88}\text{Sr}^+$  и  $^{90}\text{Zr}^+$ , последние могут произво-

дить завышенный сигнал, особенно при нарушении настройки массовой шкалы квадрупольного анализатора. Поэтому для освобождения от этих помех при измерениях содержания кальция, стронция, циркония и палладия целесообразно использовать ионы  $^{43}\text{Ca}^+$ ,  $^{86}\text{Sr}^+$ ,  $\text{Zr}^+$  (91, 92, 94, 96) и  $\text{Pd}^+$  (108, 110).

Определение ~70 примесей выполняли с помощью квадрупольного масс-спектрометра Spectromass 2000 (Spectro Anal. Instr., Германия) из растворов, полученных после вскрытия образцов в смеси соляной и азотной кислот и разбавления в бидистиллированной воде до уровня ~100 мг/л Y. Для аналитического контроля оправдано применение «полуколичественного» способа измерений (RapiQuant), упрощающего работу, обеспечивающего пределы обнаружения  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  % и относительную погрешность  $\pm 10$ –20 %.



Методика пригодна для контроля примесного состава не только металлического лития, но и его растворимых соединений (реактивов).

#### Литература

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 276 с.

## Определение содержания лития с переменным изотопным составом в образцах методом ICP–MS

В.Т. Суриков

*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, Екатеринбург, Первомайская, 91*

Количественный элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP–MS) отличается использованием в качестве измеряемого аналитического отклика интенсивности ионов отдельных изотопов. При этом для полиизотопных элементов обязательным условием является идентичность их изотопного состава как в анализируемых, так и в стандартных образцах, применяемых для концентрационного градуирования измерений. Несоблюдение этого условия неизбежно приводит к погрешностям анализа, тем большим, чем выше разница изотопного состава. В частности, это очень важно для лития, состоящего из двух изотопов:  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$ . В результате селективного извлечения (обогащения) этих компонентов из природного сырья для атомной промышленности попутно получаемые товарные литиевые реактивы имеют искаженный изотопный состав [1], изменяющий также их молекулярную массу, что не всегда отражено в сопровождающих сертификатах.

При определении лития в образцах веществ (полученных с использованием данных реактивов) ме-

тодом ICP–MS следует регистрировать сигналы его обоих изотопов: равенство получаемых результатов для каждого укажет на адекватность изотопного состава стандартного и анализируемого образцов. В противном случае следует измерять изотопное отношение в названных образцах и соответственно корректировать полученные результаты, что удлинит выполнение работы.

Для устранения этой проблемы предлагаю использовать для калибровочных и рабочих измерений сумму ионных сигналов  ${}^6\text{Li}^+$  и  ${}^7\text{Li}^+$ . Для реализации этого способа на современных масс-спектрометрах следует обеспечить в их программном обеспечении соответствующую возможность, а именно, реализовать интерактивную зависимость между сигналом и концентрацией не только для элементов, но и для суммы изотопов.

#### Литература

1. Qi H.P., Coplen T.B., Wang Q.Zh., Wang Y.H. // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 4076–4078.

## Пневматические распылители с внутренним введением газа в жидкость для аналитической спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

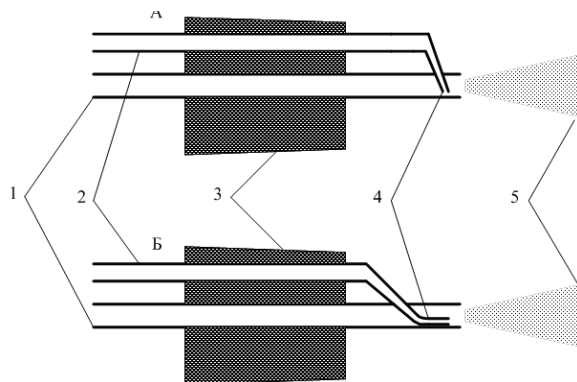
В.Т. Суриков<sup>1</sup>, Н.И. Москаленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, Екатеринбург, Первомайская, 91*

<sup>2</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, Академическая, 22*

Рассмотрены пневматические распылители, предложенные Н.И. Москаленко, отличающиеся внутренним введением газа в исходящий поток жид-

кости, а также формой и местоположением выходной части газового канала в жидкостном канале.



**Рис.** Схематическое изображение распылителей Москаленко: А — распылитель с пересекающимися потоками (угловой); Б — распылитель с параллельными потоками (параллельный); 1 — жидкостной канал; 2 — газовый канал; 3 — корпус (резиновая пробка); 4 — выходной газовый капилляр; 5 — первичный аэрозоль

Принципиальным отличием распылителей является внутреннее действие распыляющего газа на исходящую жидкость, достигаемое соответствующим расположением газового канала внутри жидкостного. Между собой распылители отличаются формой и местоположением выходной части газового канала внутри жидкостного. В одном из них исходящие потоки жидкости и газа являются параллельными, в другом расположены под углом. Наиболее эффективным оказался параллельный распылитель, нашедший длительное применение в атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа разнообразных объектов в УрО РАН. Распылитель выдерживает действие растворов (1:1) всех кислот, устойчиво распыляет суспензии, прост в устройстве, изготовлении, доступен и дешев.

## Определение серы и хлора в гексафториде урана методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой (HR-ICP-MS)

*С.А. Трепачев, С.В. Голик, Н.В. Кузьмина*

*Уральский электрохимический комбинат, 624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского 2*

Одним из способов повышения эффективности аналитического контроля качества гексафторида урана является внедрение современных методов анализа. В последние годы наиболее динамично развивался метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), отличающийся низкими пределами обнаружения и простотой спектров. Метод нашел широкое применение для определения содержания примесей в гексафториде урана и его изотопного состава. В то же время для определения ряда элементов, например, серы и хлора, по-прежнему используются трудоемкие методики химического анализа. Применение метода ИСП-МС позволило бы существенно упростить процедуру анализа гексафторида урана.

Необходимо отметить, что прямое измерение изотопов серы  $^{32}\text{S}$  и  $^{35}\text{Cl}$  (как наиболее распространенных в природе) методом ИСП-МС затрудняется изобарными наложениями молекулярных ионов ( $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}-^1\text{H}$ ) и высокими потенциалами ионизации этих элементов. Однако, проблема влияния изобарных наложений на прямое определение изотопов  $^{32}\text{S}$  и  $^{35}\text{Cl}$  может быть успешно решена при

использовании масс-спектрометрии высокого разрешения (HR-ICP-MS), поскольку разница в массах между определяемыми изотопами и изотопами ионов, вызывающих изобарные наложения достаточно велика и составляет  $\sim 0.02$  а.е.м.

В результате проведенных исследований авторами разработана эффективная, не имеющая аналогов методика прямого HR-ICP-MS определения массовой доли серы и хлора в урановых материалах с помощью масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT-2. Показана практическая возможность устранения полиатомных изобарных наложений на изотопы  $^{32}\text{S}$  и  $^{35}\text{Cl}$  при измерении в режиме высокого ( $m/Dm = 4000$ ) разрешения. Изучено влияние мощности плазмы и расхода распыляющего газа на аналитический сигнал определяемых изотопов. Исследовано влияние урановой матрицы на аналитический сигнал определяемых изотопов серы и хлора. Диапазон определяемых содержаний серы и хлора составляет от 10 до 100 мкг/г урана, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к чистоте гексафторида урана (100 мкг/г урана). Погрешность результатов анализа не превышает 20 %.

## Комплексное определение состава РЗЭ в монацитах методами ИНАА, РФА–СИ и ICP–MS

М.А. Федорин<sup>1</sup>, Г.Р. Колонин<sup>2</sup>, Ю.П. Колмогоров<sup>2</sup>, С.В. Палесский<sup>2</sup>, В.А. Бобров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН; Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН; Новосибирск, 630090

Для изучения полного состава редкоземельных элементов в монаците впервые использована совокупность трех современных методов анализа, включая нейтронно-активационный (ИНАА), рентгено-флуоресцентный на синхротронном излучении (РФА–СИ), а также ICP-масс-спектрометрию. В первом из них для контроля первичных данных применялся метод внешнего стандарта с использованием в качестве образцов сравнения редкоземельного концентрата СВТ–16а и байкальского ила БИЛ–1. РФА–СИ проводился в Сибирском центре синхротронного излучения при ИЯФ СО РАН. Использование СИ позволило получить достаточно мощные, сфокусированные, монохроматические пучки поляризованных фотонов с энергией до 75 кэВ. По потокам К-флуоресцентного излучения восстанавливались концентрации всех РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Y, а также до двенадцати элементов — примесей (K, Ca, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr, Nb, Sn, Sb, Hf, Ta). По L-флуоресценции определялись Th и U. Для учета матричных эффектов взаимодействия излучения с веществом использован «способ фундаментальных параметров» с нормировкой по внешнему стандар-

ту СВТ–16а и оксидам РЗЭ, а окончательно — по внутреннему стандарту (Ce либо Nd).

Масс-спектрометрические измерения в индуктивно связанной плазме осуществлены на приборе Finnigan MAT ELEMENT в режиме высокоразрешающего масс-сканирования ( $M/\Delta M = 3000$ ) в диапазоне масс измеряемых элементов. Стандартизация велась по образцам MAG, SDO. Практика показала, что из-за сложности пробоподготовки и потенциально негативного влияния высоких концентраций лантанидов на последующие масс-спектральные измерения рядовых по содержанию РЗЭ образцов, метод ICP–MS достаточно привлекать только для контроля отдельных проб.

Тесты по согласованности результатов измерений, выполненных различными методами, выявили отсутствие систематических ошибок при стандартном уровне значимости для большинства РЗЭ, исключая Dy, Er, Tm, Yb, U, а также некоторые редкие элементы (Rb, Sr, Zr, Nb), что логично объяснить их низкими концентрациями в монацитах.

Работа выполняется при поддержке РФФИ, грант № 07–05–00404.

## АЭС анализ высокочистых оксидов с концентрированием примесей хлорированием пробы

А.Р. Цыганкова, Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,  
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3

Оксид висмута (III) и оксид вольфрама (VI) используют в качестве исходных материалов в синтезе монокристаллов  $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{CdWO}_4$ . Эти скintилляторы применяют для регистрации гамма-излучения, в компьютерной томографии и в других областях науки и техники и их свойства существенно зависят от содержания примесей на низком уровне концентраций. Данные аналитического контроля служат главным показателем чистоты исходных веществ и продуктов производства. Это обуславливает актуальность разработки соответствующих методик анализа с низкими пределами обнаруже-

ния примесей, которые могут быть обеспечены их предварительным концентрированием.

Опыт Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН показал, что для целого ряда объектов наиболее эффективный метод концентрирования примесей — отгонка основы пробы. В случае анализа оксида висмута (III) мы остановились на отгонке основы пробы в виде трихлорида висмута, образующегося при взаимодействии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с газообразным хлористым водородом (300 °C), в случае анализа  $\text{WO}_3$  — в виде легколетучего оксохлорида ( $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ), образующегося при взаимодействии  $\text{WO}_3$  с парами

четырёххлористого углерода (400 °С). Основа концентрата — графитовый порошок, содержащий 4 % NaCl. Анализ концентрата выполняли методом АЭС (PGS-2 с детектированием МАЭС; графитовые электроды; дуга постоянного тока 13.5 А; образцы сравнения на основе графитового порошка).

Для обеспечения и подтверждения правильности результатов анализа изучали влияние остатков основы пробы после отгонки на найденную концентрацию примесных элементов, поведение примесей при отгонке в условиях разной температуры, а так-

же проводили эксперимент «введено—найдено» и сравнение с результатами, полученными по независимой АЭС методике и методами ААС и ЛМС.

Разработаны методики определения примесей Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Ti в высокочистом  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и примесей Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, P и Pt в высокочистом  $\text{WO}_3$  с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-8}$  %. Внутрिलाбораторная прецизионность анализа составляет 0.2–0.3.

## Определение примесей в высокочистом $\text{GeO}_2$ методом атомного-эмиссионного спектрального анализа

*Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин*

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,  
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3*

Высокочистый диоксид германия используется в синтезе скнтилляционных монокристаллов германата висмута, и к его примесному составу предъявляются высокие требования. Наиболее эффективный метод анализа  $\text{GeO}_2$  — атомно-эмиссионный спектральный с концентрированием примесей отгонкой основы пробы в виде летучих галогенидов. Соответствующие методики с хлорированием пробы при растворении ее в соляной кислоте, а также с автоклавным хлорированием парами HCl описаны в литературе [1–3]. В настоящей работе предложена методика, основанная на тех же принципах, что и методика [1], однако возможности ее по количеству одновременно определяемых примесей и пределам их обнаружения существенно расширены, а технологичность улучшена за счет специально выбранных условий пробоподготовки и использования многоэлементного анализатора эмиссионных спектров (МАЭС). Очевидны преимущества методики и по сравнению с более сложными современными методиками [2–3].

Правильность анализа по разработанной методике проверена методом «введено—найдено». Показано, что для 31 перечисленной ниже примеси

систематическая погрешность не обнаруживается. Методика дает возможность анализировать диоксид германия, растворимый в соляной кислоте (аморфной и гексагональной модификаций), а также диоксид германия, содержащий до 0.1 % нерастворимой тетрагональной модификации. В последнем случае время растворения пробы увеличивается и в концентрате остается до 1 %  $\text{GeO}_2$  (0.7 % Ge). Пределы обнаружения Ag и Mn составляют  $n \cdot 10^{-8}$ , Al, Be, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Mg —  $n \cdot 10^{-7}$ , Au, Ba, Ca, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Ti, Tl, V, Zn и Zr —  $n \cdot 10^{-6}$ , As, B и Te —  $n \cdot 10^{-5}$  %.

### Литература

1. Василевская Л.С. — В кн.: Анализ полупроводниковых материалов. Труды комиссии по аналитической химии. Т. XVI. — М.: Наука, 1968. С. 47–54.
2. Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шишов В.Н. // Журн. Аналит. химии. 1986. Т.41. Вып.7. С.1173–1176.
3. Германия двуокись. Технические условия ТУ 48–4–545–90. Приложение 4. Гиредмет, 1990 г.

## **Разработка и аттестация методики определения цинка в железорудном сырье атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой**

*И.В. Черепанова, О.В. Глазкина, Т.Н. Коломина*

*ОАО Западно-Сибирский Металлургический комбинат, 654043, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16*

Для увеличения срока службы кладок доменных печей необходимо контролировать уровень оксидов цинка и свинца в поступающем железорудном сырье. Высокое содержание оксида цинка в рудах, концентратах отрицательно сказывается на работе доменной печи: в процессе плавки цинк возгоняется, накапливается и разрушает кирпичную кладку печи. Технологию комбината перед химической лабораторией была поставлена задача количественного определения оксида цинка в поступающем на комбинат железорудном сырье, в частности, осуществление входного контроля Мундыбашского концентрата, характеризующегося повышенным содержанием оксида цинка.

Аналитиками химической лаборатории была разработана методика определения массовой доли цинка в железорудном сырье атомно-эмиссионным

методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре IRIS Advantage Duo HR (Thermo Elemental, США). В процессе работы был проведен сравнительный анализ содержания цинка в железорудном сырье, выполненных разными методами и в разных лабораториях.

Данной методикой также позволяет проводить совместное определение из одной навески  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ .

Методика оформлена согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 5725–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». По результатам метрологической экспертизы, проведенной в Институте стандартных образцов г. Екатеринбурга, методика аттестована на входной контроль и внесена в отраслевой реестр методик количественного химического анализа.

## **Разработка методики определения магния в комплексном модификаторе и чугуна атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой**

*И.В. Черепанова, В.Н. Емельянова, Т.Н. Коломина*

*ОАО Западно-Сибирский Металлургический комбинат, 654043, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16*

Для производства чугунных заготовок валков для прокатных станов и фасонного литья из высокопрочного чугуна используются модификаторы ФСМГ–501 и ФСМГ–6. В связи с необходимостью производства прокатных валков от литейного цеха поступило предложение разработать методику определения магния для организации входного контроля модификаторов.

В лаборатории не было возможности осуществлять входной контроль поступающего ферросиликомагния, так как на данный вид материала отсутствуют стандартизованные методики и государственные стандартные образцы (ГСО). Аналитиками химической лаборатории была разработана методика определения магния в ферросиликомагнии атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Для оценки метрологических характеристик использовались синтетические смеси на основе стандартного образца состава ферросилиция (ГСО 1053–92П) Ф26 с добавками ГСО водного раствора ионов магния.

Методика оформлена согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 5725–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». По результатам метрологической экспертизы, проведенной в Институте стандартных образцов г. Екатеринбурга, методика аттестована на входной контроль и внесена в отраслевой реестр методик количественного химического анализа.

С введением новых технологий получения чугуна с шаровидным графитом в литейном производстве перед аналитиками была поставлена задача количественного определения магния в чугуне. Была разработана методика определения массовой доли магния в чугуне атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Методика нашла практическое применение в лаборатории. Химическая лаборатория принимала участие в межлабораторных сравнительных испытаниях (внешний контроль). Были проанализированы образцы чугуна, присланные Институтом стандартных образцов г. Екатеринбурга, для аттестации в них магния.

## Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксидов — прекурсоров оксидных монокристаллов

*И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин*

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,  
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3*

Функциональные свойства монокристаллов с уникальными электрофизическими и оптическими свойствами (парателлурит, германат висмута, вольфраматы и молибдаты кадмия и др.) существенно зависят от примесного состава их прекурсоров — высокочистых оксидов. Оработка технологии получения оксидов и их характеристика во многом определяются аналитическими возможностями современных методов химического анализа. Среди этих методов ведущее место занимает атомно-эмиссионный спектральный (АЭС), который привлекает своей многоэлементностью и низкими пределами обнаружения примесей ( $C_{\min}$ ). В докладе представлены разработанные в ИНХ СО РАН методики АЭС анализа  $\text{CdO}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{WO}_3$  — прямые и с предварительным концентрированием примесей.

В качестве источников возбуждения атомов и ионов использовали дугу постоянного тока (ДПТ), двухструйный дуговой плазматрон (ДДП) и индуктивно связанную плазму (ИСП). Источники возбуждения сравнены по абсолютным  $C_{\min}$  элементов.

Инструментальная часть методик унифицирована путем использования образцов сравнения (ОС)

на единой основе — графитовом порошке или водном растворе аналитов. Согласование основы проб и ОС в прямых методах выполнено разбавлением проб графитовым порошком (для ДПТ — в 10–100 раз в зависимости от объекта анализа, для ДДП — в 3–10 раз) и разбавлением водных растворов проб до 1–6 мг/мл. (для ИСП).

Из известных методов концентрирования примесей предпочтение отдано отгонке основы пробы, в том числе химической с хлорированием проб парами  $\text{HCl}$  и  $\text{CCl}_4$ .

Проведено физико-химическое моделирование поведения примесей в ряде оксидов в процессе их концентрирования. В основу моделирования положен расчет отношения скоростей переноса в газовую фазу основы пробы и примесей. Модели позволяют понять механизм процесса и дают возможность теоретического исследования влияния параметров процесса и состояния окисления элемента примеси в пробе на результат концентрирования.

Методики сравнены по достигнутым относительным  $C_{\min}$ .

---

## Физико-химическое моделирование процессов концентрирования примесей в оксидах отгонкой основы пробы

*В.А. Шестаков, В.И. Косяков, И.Р. Шелпакова, А.Р. Цыганкова*

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,  
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3*

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН разработаны АЭС методики определения примесей в высокочистых  $\text{WO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с концентрированием примесей реакционной отгонкой основы пробы в виде соответствующих хлоридов и оксихлоридов. Цель настоящей работы — найти зависимость полноты концентрирования от физико-химических свойств примесей и условий проведения процесса.

Нами рассмотрены два предельных режима отгонки основы пробы:

— кинетический, при котором скорость прямой

реакции существенно превышает скорость обратной реакции и различие в поведении примесей определяется кинетикой реакций на поверхности раздела фаз;

— квазиравновесный, когда парциальные давления всех молекулярных форм в газе у поверхности раздела определяются условиями термодинамического равновесия и скорость прямой реакции на этой поверхности несущественно превосходит скорость обратной реакции. Различие в поведении примесей определяется в

этом случае равновесным давлением паров их молекулярных форм.

Для каждого из режимов построена физико-химическая модель и оценено ее соответствие экспериментальным данным. В докладе представлены модели и результаты расчета по ним величины отношения найденной концентрации к заданной для 22 примесей. Показано, что процесс отгонки основы пробы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  может быть описан как в предположении кинетического режима, так и квазиравновесного, тогда как  $\text{WO}_3$  — только квазиравновесного.

Физико-химическая модель способствует пониманию поведения примесей при их концентрирова-

нии, в частности, пониманию роли состояния окисления примесей в пробе, и повышает надежность выводов о возможности их определения по предлагаемой методике.

Наряду с вышеизложенным в докладе обсуждаются особенности применения метода «введено»–«найденно» для оценки правильности анализа порошковых проб методом АЭС с концентрированием примесей отгонкой основы пробы, а также зависимость правильности результатов анализа от дисперсности пробы и концентрации в ней определяемой примеси.

---

## Современное состояние рентгенофазового анализа

*И.С. Якимов, С.В. Качин*

*Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, 660025 Красноярск, пр. Красноярский рабочий 95*

Рассматривается современное состояние рентгенофазового анализа (РФА). Обсуждаются следующие аспекты.

1. Оборудование РФА. Характеристики дифрактометров ряда ведущих производителей. Возможности координатных детекторов. Настольные дифрактометры. Рентгеновские комбайны (дифрактометр + флуоресцентный анализатор).
2. Результаты ряда международных Round Robin [1–5] последних лет по качественному и количественному РФА.
3. Базы данных рентгенофазовых эталонов. PDF ICDD [6].
4. Программное обеспечение РФА. Краткий обзор и сравнительный анализ ряда пакетов ПО известных производителей (Pananalytical, Bruker, Shimadzu, Oxford Cryosystems и др.).
  - 4.1. Предварительная обработка дифрактограмм.
  - 4.2. Рентгенофазовая идентификация (качественный РФА).
  - 4.3. Бесстандартный количественный РФА (методы RIR, Ритвельда и некоторые другие).
5. Некоторые производственные приложения РФА (в частности, в алюминиевой [8] и цементной промышленности [9]).

Ряд обсуждаемых аспектов иллюстрируется, также, работами авторов.

### Литература

1. J.-M. Le Meins, L. M. D. Granswick, A. Le Beil // Powder Diffraction. 2003. 18. Issue 2. 106–113. Search-Match Round Robin — 2002 //
2. <http://sdpd.univ-lemans.fr/smr/r/results/>
3. I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett, L. M. D. Granswick. // J. Appl. Cryst. 2002. 35. 383–400. Round Robin on Quantitative Phase Analysis //
4. <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/QARR>
5. Reinhardt Kleeberg // CPD IUCr News Letter. 2005. 30. 22–26.
6. PDF ICDD // <http://www.icdd.com/products/default.htm>
7. Zevin L.S., Kimmel G. Quantitative X-ray diffraction. New York: Springer-Verlag, 1995. 372 p.
8. Кирик С.Д., Якимов И.С. // Сб. материалов ежегодной межд. конф. «Алюминий Сибири». 2002–2006 г.г.
9. N. Scarlett, I. Madsen // Powder Diffraction. 2001. 16. 2. pp. 71–80



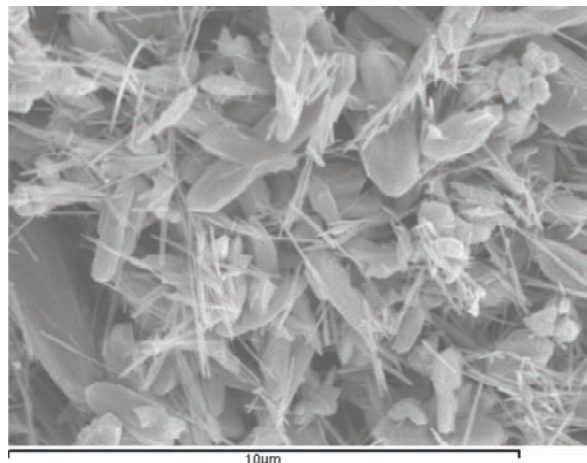
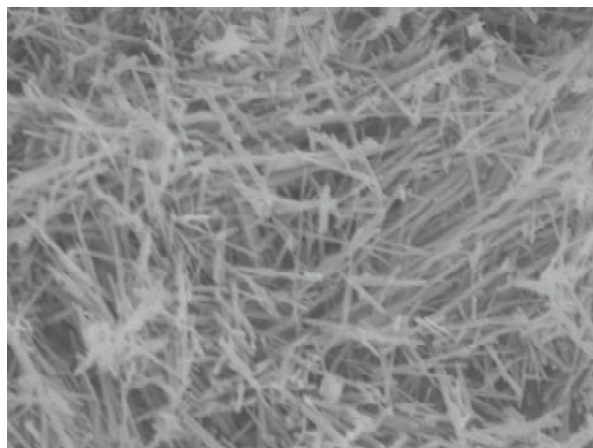
## Electroanalysis using nanometer sized metal oxides

*C. Batchelor-McAuley, G. Wildgoose, R. Compton*

*Department of Chemistry, Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, South Parks Road, Oxford, OX1 3QZ, United Kingdom*

The synthesis and characterisation and of various metal oxide nanoparticles and nanorod materials is presented. The electrochemical response of these materials will be described and compared to the properties of the bulk materials. Finally the electroanalytical perform-

ance towards a range of analytes of biological importance such as hydrogen peroxide, carbohydrates (such as glucose, sucrose and fructose) and thiols (such as the amino acids cysteine, homocysteine and glutathione) will be assessed.



**Figure.** The SEM images of left  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods and right  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods

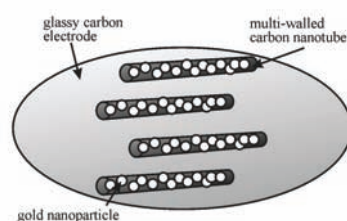
---

## The design, characterisation and application of nanoelectrode arrays

*R. Compton\*, G. Wildgoose, N. Rees, Ian Streeter, Ronan Baron*

*Department of Chemistry, Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, South Parks Road, Oxford, OX1 3QZ, United Kingdom*

The simulation of mass transport to regular and random arrays of both nano- and micro-electrodes will be discussed and applied to the design of optimised electrodes for electroanalysis. Methods for the fabrication of arrays will be presented and their applications in analytical and combinatorial electrochemistry assessed. Arrays of carbon nanotubes and modified carbon nanotubes will additionally be considered.



**Figure.** A schematic diagram showing the carbon nanotubes acting as an array of nanoband electrodes



### References

1. M. E. Hyde, T. J. Davies, R. G. Compton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, (2005) 6491.
2. T. J. Davies, M. E. Hyde, R. G. Compton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, (2005) 5121.
3. X. Ji, C. E. Banks, W. Xi, S. J. Wilkins, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 110, (2006) 22306.
4. T. J. Davies, R. R. Moore, C. E. Banks, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 574, (2004) 123.
5. I. Streeter, L. Xiao, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 112, (2008) 1933.
6. I. Streeter, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007) 15053.
7. I. Streeter, N. Fietkau, J. Del Campo, R. Mas, F. X. Munoz, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007) 12058.
8. S. Ward-Jones, A. O. Simm, C. E. Banks, R. G. Compton, *Ultrasonic. Sonochem.*, 13, (2006) 261.
9. A. O. Simm, S. Ward-Jones, C. E. Banks, R. G. Compton, *Anal. Sci.*, 21, (2005) 667.
10. C. Batchelor-McAuley, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *New J. Chem.*, (2008) In press.
11. R. G. Compton, G. G. Wildgoose, N. V. Rees, I. Streeter, R. Baron, *Chem. Phys. Lett.*, (2008) submitted.

## Изучение вольтамперометрического поведения Mo и V на твердых электродах

О.А. Абрамова, Л.Ю. Булдакова, Д.И. Курбатов, М.Ю. Янченко

Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Молибден и ванадий используют при производстве коррозионностойких жаропрочными легированных сталей. Соединения молибдена и ванадия применяют в качестве катализаторов химических реакций, пигментов красителей, компонентов глазурей. Кроме того, молибден входит в состав микроудобрений. Контроль содержания молибдена и ванадия является важной задачей. Вольтамперометрический метод анализа и исследования является простым, удобным, экспрессным и весьма перспективным, поскольку зачастую не требует разделения смеси.

Вольтамперометрические определения многих элементов в большинстве случаев разработаны для ртутного электрода, для него изучены процессы окисления/восстановления, но в настоящее время применение подобных методик практически невозможно вследствие отказа от свободной ртути. Очевидно, что процессы, проходящие на поверхности ртути, резко отличаются от процессов, идущих на твердой поверхности, поэтому ставится актуальная задача изучить вольтамперометрические характеристики молибдена и ванадия на поверхности твердого электрода (стеклоуглерод) для последующей

разработки методики их определения. Эти элементы склонны к образованию кислородных соединений, легко гидролизуются даже в кислых средах с образованием оксосоединений.

Найдено, что в умеренно кислой среде на фоне сульфат-иона молибдат-ион дает хорошо выраженную и воспроизводимую катодно-анодную волну при потенциале  $-0.5$  В и  $-0.2$  В соответственно. Высота и форма волны не зависит от концентрации фонового электролита в широком диапазоне концентраций. Изучена зависимость высоты пика от рН среды и установлено, что максимальная высота волны восстановления наблюдается в интервале рН от 1.5 до 2.5.

В умеренно кислой среде на фоне сульфат-иона ванадий дает хорошо выраженную и воспроизводимую катодную волну при потенциале  $+0.3$  В и анодную при  $+0.6$  В. Процесс восстановления ванадат-иона носит *диффузионный* характер. Построен градуировочный график для определения содержания ванадат-иона в модельном растворе. График линейен в диапазоне концентраций от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  моль/л.

## Прополис — перспективный источник биологически активных веществ

О.А. Аврамчик<sup>1</sup>, Е.И. Короткова<sup>1</sup>, И.В. Васильцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634034, Томск, пр. Ленина, 30

<sup>2</sup>Новосибирский государственный аграрный университет, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160

Прополис — это пчелиный клей, которым пчелы заделывают щели в улье. По внешнему виду прополис представляет собой аморфную смолистую массу или крошку, неоднородную по структуре. Цвет его зависит от географического происхождения, места отложения в улье, загрязненности и срока хранения.

В прополисе содержатся смолы, бальзамы, эфирные масла, воск и пыльца. В составе прополиса обнаружено более 50 веществ, которые представлены 3 группами биологически активных веществ: кислотами, полифенолами и соединениями изопреноидной структуры. Поэтому прополис обладает широким спектром воздействия на весь наш организм, на все его органы и системы. Основное свойство, широко используемое в медицинской практике — бактерицидное и бактериостатическое.

Учитывая степень возможного загрязнения прополиса, его не рекомендуют использовать в нативном виде. Однако возможно использование его в

виде различных лекарственных форм — спиртовых настоев, водных настоев.

В данной работе исследовалась антиоксидантная активность водных и спиртовых экстрактов прополиса, используя высокочувствительный вольтамперометрический метод определения активности антиоксидантов.

Все изученные образцы в большей или меньшей степени проявили антиоксидантные свойства. Показано, что при кипячении даже в течение одного часа прополис сохраняет свои свойства полностью. Поэтому его можно применять и в тех случаях, когда его нужно нагреть, прокипятить или использовать с горячей водой. Водно-спиртовые экстракты проявили наиболее высокую антиоксидантную активность по сравнению с водными экстрактами, очевидно это обусловлено тем, что спиртовые экстракты извлекают наиболее полно биологически активные вещества.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-08-00227-а.

## Определении различных форм железа в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированных трифторацетатом серебра электродах

М.В. Анищенко, Т.И. Юшка, А.А. Морев, В.В. Шелковников

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

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) позволяет определять содержание отдельных форм элементов в сложных по составу объектах. Для определения различных форм железа данным методом мы предлагаем использовать ионопроводящие полимерные пленки в качестве модификаторов электродных материалов. Полимерные композиции позволяют повысить селективность определения за счет образования определяемыми ионами металлов комплексных соединений различной устойчивости с функциональными группами полимера.

В качестве полимерной матрицы ранее [1] предложен сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой, так как образующийся продукт содержит как мостиковые, так и концевые карбоксильные группы, способные связывать ионы Fe (II) и Fe (III) в комплексы в щелочной, нейтральной и

слабокислой среде. В полимерной пленке происходит восстановление ионов железа (II и III) до карбонила железа или кластера металлического железа, стабилизированного полимерной матрицей. Аналитический сигнал формируется в результате окисления концентрата.

Для повышения чувствительности определения предложено на стадии формирования пленки вводить в раствор полимера трифторацетат серебра (ТФААг). При электровосстановлении в порах полимера образуются наночастицы металлического серебра [2], в результате чего формируется система микроэлектродов, обладающих высокоразвитой краевой поверхностью, на которой и происходит электровосстановление определяемых ионов.

С помощью модифицированного ТФААг электрода проведены анализы подземной и озерной вод

на содержание Fe (II, III). Полученные результаты хорошо согласуются с данными о валовом составе, полученными методом атомной адсорбции.

### Литература

1. Анищенко М. В., Юшка Т. И., Морев А. А., Шелковников В. В. //Материалы общерос. конф.

«Полифункциональные материалы и технологии» Томск, 2007. С.191–194.

2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.

---

## Выбор индикаторного электрода для определения селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии

*С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова, Е.Е. Елесева*

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

При изучении литературных данных выявлено отсутствие однозначного мнения по механизмам электроконцентрирования селена (IV) на активных (Hg, Ag, Cu) и инертных (Au, Pt, графит) электродах. Это свидетельствует о необходимости детального изучения электрохимического поведения Se (IV) на различных типах электродов с целью определения механизмов формирования селенсодержащих осадков на поверхности электрода и выбора условий измерений концентраций Se (IV) на уровне 0.1–1.0 мкг/л.

Проведены исследования по определению селена методом инверсионной вольтамперометрии с использованием различных типов индикаторных электродов: графитовых, модифицированных ртутью, амальгамой серебра; ртутного пленочного (РПЭ) и серебряного, модифицированного амальгамой серебра (СЭМ) в присутствии кислорода и при его устранении фотохимическим и физическим (инертный газ) способами. Выбраны оптимальные условия регистрации аналитического сигнала Se (IV) на исследуемых электродах при дезактивации растворенного кислорода азотом или УФО методом катодной инверсионной вольтамперомет-

рии при дифференциально-импульсной развертке потенциала.

Выдвинуто предположение, что в зависимости от типа индикаторного электрода и условий электроконцентрирования формирование осадка селена протекает по различным механизмам с образованием Se(0) либо селенида ртути (серебра). Наибольшая чувствительность определения Se (IV) достигнута при использовании в качестве аналитического сигнала тока пика, возникающего при восстановлении Se(0) до H<sub>2</sub>Se. Выбраны оптимальные условия для концентрирования селена (IV) в форме Se(0) на поверхности электрода: индикаторный электрод — СЭМ, фоновый электролит — муравьиная кислота, применение УФО. СЭМ обладает наибольшей чувствительностью и стабильностью работы, а также позволяет проводить определение селена в широком диапазоне концентраций (от 0.03 мкг/л до 10 мг/л). Данный тип индикаторного электрода имеет также дополнительное преимущество: отсутствие необходимости работы с металлической ртутью, что повышает экологическую безопасность анализа.

---

## Исследование возможности косвенного потенциометрического определения сахаров в натуральных фруктовых соках

*Е.И. Баранова, З.А. Баранова*

*ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», 350072 Краснодар, ул. Московская, 2*

Содержание моносахаридов является одним из важнейших показателей качества пищевых продуктов и в т.ч. натуральных фруктовых соков. Поэтому

создание для действующих производств простого и экспрессного метода определения сахаров (глюкоза, фруктоза и др.) является актуальной задачей,

что особенно важно, так как известный стандартный метод определения сахаров во фруктовых соках ГОСТ Р 51240–98 «Соки фруктовые и овощные. Метод определения Д-глюкозы и Д-фруктозы» является весьма трудоемким и требует дорогостоящего специального оборудования.

Проблема разработки конкретной рН-метрической методики для определения редуцирующих сахаров в натуральных фруктовых соках определяется необходимостью достоверного измерения аналитического сигнала по определяемым компонентам в аспекте устранения влияния на аналитический сигнал матрицы исследуемых объектов (соки различного происхождения) с одной стороны и с другой стороны источников сахаристости

другой химической природы (синтетические подсластители, сахароза и другие полисахариды).

Целью исследования является разработка рН-потенциометрической методики (без титрования) определения суммарного содержания редуцирующих сахаров (моносахаридов) в различных фруктовых соках с метрологическим обеспечением. В ходе исследования решались задачи 1) выбор подходящего реагента, обеспечивающего генерирование аналитического сигнала, адекватного сахаристости объекта исследования (содержанию сахаров); 2) испытания методики на промышленных образцах фруктового сока, полученных различными производителями; 3) Метрологические характеристики методики исследования.

## **Определение аскорбиновой кислоты и железа методом инверсионной вольтамперометрии в фармацевтических препаратах**

*В.Н. Баталова, Н.В. Степная, Л.В. Малий*

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

Аскорбиновую кислоту (АК) широко применяют индивидуально и в составе многокомпонентных лекарственных препаратов, например, против простудного действия. Она участвует в процессе биологического восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  в кишечнике человека, что повышает всасываемость железа, облегчает поступление его в ткани. Железо входит в состав гемоглобина, ряда ферментов и является необходимым элементом жизни.

АК химически активна и неустойчива, поэтому для разработки оптимальных технологий и методик определения необходим поиск условий максимальной устойчивости.

В литературе указывается на возможность электрохимического определения АК на угольнопастовом, платиновом, стеклоуглеродном и модифицированных электродах. Большинство работ посвящено оценке содержания АК в продуктах питания и биологических жидкостях, менее представлен анализ фармацевтических препаратов.

Определение ионов железа методом ИВА проводят на золотом электроде, однако известные методики не лишены недостатков. Проблема определения АК и железа при совместном присутствии в фармпрепаратах заключается в сложности их состава, мешающем влиянии компонентов и особенностях пробоподготовки.

В настоящей работе предложены методики пробоподготовки и анализа фармацевтических препаратов, содержащих ионы железа и АК, таких как «би-

феррон», «био-макс», «ферроплекс», «фенюльс».

Изучены условия формирования аналитического сигнала АК и ионов железа на электродах различных типов: стеклоуглеродный, графитовый, золотой на различных подложках и в различных фоновых электролитах. Оптимальные условия и наилучшие метрологические характеристики получены на золотом электроде.

Пробоподготовка, необходимая для определения содержания железа, включает минерализацию органических компонентов препаратов и непригодна для определения АК. В случае АК предложена экстракция измельченного образца метафосфорной кислотой с последующим определением на золотом электроде в растворе фосфатного буфера. Определение железа проводится также на золотом электроде путем анализа минерализата на фоне этилендиамина-тетраацетата натрия. Проведена оценка метрологических характеристик предложенной методики.

В результате исследования предлагается методика определения инвертного сахара в растворах и пищевых продуктах, основанная на смешении дозы анализируемой пробы с дозой реагента — соли тетрабората натрия с последующим потенциометрическим измерением величины рН испытуемого раствора. Проведена метрологическая обработка полученных результатов. Проведенное исследование подтвердило возможность косвенного потенциометрического определения сахаров в натуральных фруктовых соках.

## Определение N-метил-пирролидона в водных растворах электрохимическими методами

*В.Н. Баталова, К.В. Ильина, В.А. Усанова*

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

N-метил-пирролидон используется в промышленности как растворитель углеводородов нефти, синтетических смол, осветлитель нефтяных смазочных масел, диспергатор минеральных и органических пигментов в лакокрасочном производстве, интермедиат в производстве фармацевтических препаратов. При утечке он очень опасен для водных организмов, имеет долгосрочное неблагоприятное воздействие на водную среду. Предельно допустимая концентрация N-метил-пирролидона в питьевой воде — 0.5 мг/м<sup>3</sup>. Для очистки сточных вод в последнее время наиболее перспективным является каталитическое озонирование. Это направление пока находится на стадии лабораторных исследований. Для контроля эффективности разрушения N-метил-пирролидона необходимы надежные методы его определения в водной среде.

Настоящая работа обусловлена темой Российско-Тайваньского исследовательского проекта. Целью данной работы был поиск условий определения N-метил-пирролидона в водных растворах электрохимическими методами.

Гостированным является газохроматографический метод определения N-метил-пирролидона в маслах. Есть данные об определении малых количеств N-метил-пирролидона методом ИК-спектроскопии в неводных растворах. В литературе имеются лишь редкие сведения об определении этого токсиканта в водах.

Нами опробован метод потенциометрического титрования N-метил-пирролидона на платиновом электроде по реакции осаждения его фосфорновольфрамовой гетерополикислотой. Выбраны оптимальные условия для определения на уровне концентраций 10–50 мг/л. С целью повышения чувствительности определения N-метил-пирролидона исследована возможность применения метода инверсионной вольтамперометрии. Впервые получен сигнал катодного восстановления данного вещества на ртутном электроде, механизм которого еще предстоит выяснить. Оптимизированы условия накопления и очистки индикаторного электрода, изучена концентрационная зависимость, проведена проверка правильности методом «введено–найдено».

## Влияние частоты переменного напряжения на скорость различных стадий в переменноточковой инверсионной вольтамперометрии

*В.А. Брамин*

*Алтайский госуниверситет, 656099, г. Барнаул, пр. Ленина, 61*

Использование переменноточковых методов электроосаждения добавляет несколько управляющих параметров, сказывающихся на скорости процесса. Это частота переменного напряжения, амплитуда сигнала, величина асимметрии, т. е. отношение амплитуд в катодный и анодный полупериоды. В этом случае, в отличие от электрохимических процессов на постоянном токе, скорость процесса становится функцией нескольких переменных

$$w = \phi\left(i_s, \frac{i_k}{i_a}, f\right) \quad (1)$$

и далеко не всегда является линейной.

Для выяснения влияния  $f$  на характеристики анодного пика необходимо определить зависимость концентрации восстановленной формы деполариза-

тора (металла) на поверхности ртутного электрода от времени электролиза  $t$ .

Нами была получена зависимость скорости диффузионно контролируемого процесса от частоты в условиях переменноточковой инверсионной вольтамперометрии (ПТИВ) [2]. Для этого было решено уравнение Фика для условий симметричной диффузии

Аналитическое решение для переменного тока имеет вид:

$$I_{\text{пт}} = \frac{nFAD_R}{l} \frac{\varepsilon K_1(\omega)}{4x \operatorname{ch}^2(v/2x)} \quad (2)$$

Анализ (2) показывает, что  $I_{\text{пт}}$  будет максимальным, если  $\operatorname{ch}^2(v/2x) = 1$ :

На основании численных расчетов уравнения (6) были получены теоретические зависимости амплитуды переменного тока от амплитуды и частоты налагаемого переменного напряжения, скорости развертки линейно меняющегося потенциала, получена зависимость потенциала пика от частоты. Показано, что не на всем частотном диапазоне выполняется корневая зависимость амплитуды от частоты. На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

- теоретически показано, что зависимость  $C_R(l, t)$  от частоты определяет зависимость высоты и формы анодного пика в ПТИВ от этого параметра.
- теоретически показано, что потенциал анодного пика зависит от частоты и становится равным потенциалу полуволны обратимой полярографической волны, т. е. будет термодинамическим при  $f \geq f_{\max}$ .

## Влияние режимов асимметричного переменного напряжения при электронакопления на метрологические характеристики переменного-токовой инверсионной вольтамперометрии

В.А. Брамин

Алтайский госуниверситет, 656099, г. Барнаул, пр. Ленина, 61

Было проведено исследование по изучению влияния параметров асимметричного переменного напряжения (частоты и асимметрии) на скорость электроосаждения свинца и кадмия. Экспериментальная часть работы выполнена на установке, состоящей из стандартных блоков. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме.

Контроль проводился методом ПТИВ, поэтому были проведены исследования по изучению влияния параметров налагаемого переменного напряжения (частоты и асимметрии, т. е. отношения амплитуд в катодный и анодный полупериоды) на

характеристики анодных пиков свинца и кадмия в отдельности и при совместном присутствии. Все данные, представляемые в настоящей публикации, представлены в относительных величинах, когда под относительной величиной следует понимать отношение величин полярографических пиков, полученных на переменном токе к пикам полученных в постоянно-токовом режиме.

Все виды зависимостей представлены на рис. 1–4 и говорят об экстремальной зависимости скорости электроосаждения от частоты.

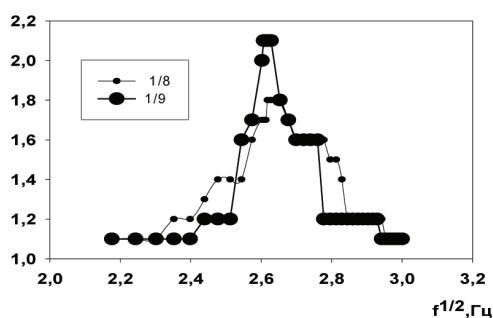


Рис.1 Зависимость тока пика Cd от частоты переменного напряжения

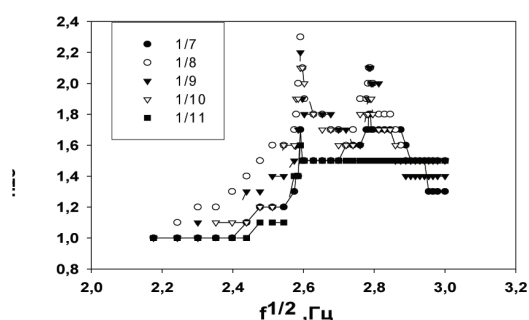


Рис.2 Зависимость предельного тока Pb от частоты переменного напряжения

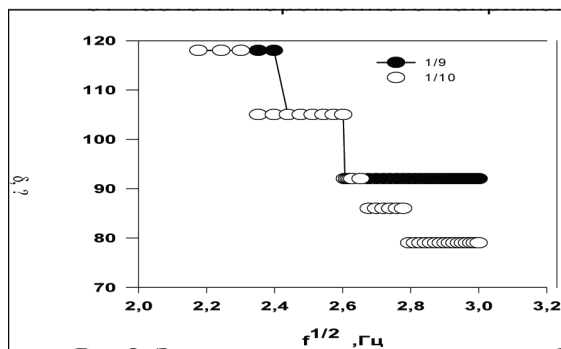


Рис.3 Зависимость ширины полупика Cd от частоты переменного напряжения

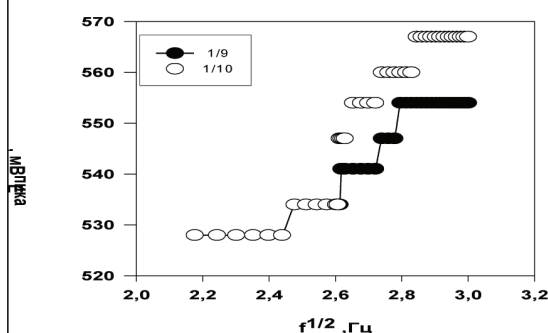


Рис.4 Зависимость потенциала пика Cd от частоты переменного напряжения

## Анодная вольтамперометрия цинкатных электролитов

Б.Я. Брянский<sup>1</sup>, И.С. Лелюх<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Государственный педагогический университет, Омск, 644099, наб. Тухачевского, 14

<sup>2</sup>Государственный университет, Омск, 644077, просп. Мира, 55а

Актуальной задачей гальванотехники является контроль состава электролитов с помощью электрохимических датчиков. В работе исследована возможность определения концентраций компонентов цинкатных электролитов из совокупностей сигналов, включающих токи максимумов на вольтамперных анодных кривых (ВАК) свежееобновленных электродов из Sn, Cd и Zn ( $I_{Me}$ ), а также удельную электропроводность.

Состав электролитов (моль/л): ионы цинка, щелочь, ионы олова Sn (II) или свинца Pb (II) ( $C(Zn) = 0.05-0.1$ ;  $C(OH) = 1-2$ ;  $C(Sn) = 0.01-0.09$ ;  $C(Pb) = 0.001-0.005$ ).

Перед снятием каждой ВАК рабочая поверхность электродов обновлялась непосредственно в растворе гексанитовым резцом, управляемым с помощью датчика [1, 2].

Установлено, что: а) токи  $I_{Me}$  (Sn  $-(1.0-0.95)$  В), Zn  $-(1.0-1.2)$  В) и Cd  $-(0.9-0.95)$  В), ограниченные пассивацией электродов гидроксидными пленками, уменьшаются с ростом концентраций ионов металлов из-за связывания свободных гидроксид-ионов в гидроксокомплексы; б) ионы Sn (II) дают на ВАК цинка и кадмия пики ( $I_{Zn(Sn)}^*$ ,  $I_{Cd(Sn)}^*$ ) при  $-(0.95-1.0)$

В, обусловленные окислением Sn (II) до Sn (IV); в) ионы Pb (II) дают на ВАК металлов пики ( $I_{Me(Pb)}^*$ ) при  $-(0.75-0.80)$  В, связанные, по-видимому, с растворением осажденного свинца до плюмбит-ионов; г) токи  $I^*$  растут с увеличением ионов олова ( $I_{Zn(Sn)}^*$ ,  $I_{Cd(Sn)}^*$ ) и свинца ( $I_{Me(Pb)}^*$ ).

На основе теории планирования эксперимента получены уравнения регрессии между сигналами и концентрациями компонентов цинкатных электролитов. Путем решения обратной задачи отобраны наборы сигналов, позволяющие определить концентрации щелочи с максимальной относительной погрешностью, не превышающей 3 % (щелочь), 10 % (цинк и свинец), 9 % (олово).

## Литература

1. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. // Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып.1. С.876–879.
2. Клетеник Ю.Б., Замятин А.П., Полякин Л.Ю., Бек Р.Ю. // Электрохимия в решении проблем экологии. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1989. С.5–10.

## Вольтамперометрическое изучение твердых растворов $K_{2-x}Ti_xV_8O_{21}$

Л.Ю. Булдакова, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Для системы  $K_2V_8O_{21}-Ti_2V_8O_{21}$  характерно образование непрерывного ряда твердых растворов состава  $K_{2-x}Ti_xV_8O_{21}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), который существует на воздухе при  $t \leq 450^\circ C$ .

Установлено, что все изучаемые образцы являются электрохимически активными. На катодной вольтамперограмме  $K_2V_8O_{21}$  наблюдаются сигналы последовательного восстановления ванадия (V): при  $E = +0.15$  В  $V^{5+}$  восстанавливается до  $V^{4+}$ , при  $E = -0.98$  В — происходит дальнейшее восстановление (до  $V^{3+}$  или  $V^{2+}$ ). На катодной вольтамперограмме  $Ti_2V_8O_{21}$  помимо вышеперечисленных сигналов наблюдается пик восстановления таллия (I) при  $E = -0.60$  В. На анодных ветвях вольтамперограмм присутствуют сигналы превращений продуктов катодной реакции. При восстановлении смешанных соединений  $K_{2-x}Ti_xV_8O_{21}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) регистрируются сигналы восстановления ванадия и таллия. Значение потенциала окисления  $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$  остается постоянным и равным  $+0.6$  В во всем диапазоне  $x$  ( $0-2$ ),

что подтверждает неизменность структуры изученных соединений.

После выдерживания электрода, содержащего исследуемое соединение (30 с) при потенциале выделения кислорода ( $E = +1.6$  В), на катодной ветви вольтамперной кривой появляется новая волна при  $E = +(0.25-0.30)$  В, соответствующая восстановлению хемосорбированного кислорода. Величина тока восстановления хемосорбированного кислорода зависит от количества таллия в образцах  $K_{2-x}Ti_xV_8O_{21}$  ( $x = 0-2$ ). По сравнению с образцом, не содержащим таллия, величина тока восстановления хемосорбированного кислорода резко возрастает при введении 0.025 таллия (I). Увеличение количества таллия в образце до 0.5 приводит к возрастанию количества хемосорбированного кислорода и соответственно возрастанию тока его восстановления. Дальнейшее же увеличение количества таллия приводит к уменьшению тока восстановления хемосорбированного кислорода.

## Вольтамперометрическое изучение хемосорбционных свойств наноразмерных оксидов $Ti_{1-x}V_xO_{2+\delta}$

Л.Ю. Булдакова, Г.С. Захарова, М.Ю. Янченко

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Научный и практический интерес к наноразмерным оксидам d-элементов обусловлен широкими потенциальными возможностями их использования в нанoeлектронных приборах, в качестве катализаторов окисления органических соединений, при решении экологических и энергетических проблем. Электрохимические превращения хемосорбированного кислорода отражают информацию о дефектной структуре твердых веществ и позволяют прогнозировать каталитическую активность соединений.

Настоящее сообщение посвящено изучению хемосорбционной способности наноразмерных оксидов титана и ванадия общей формулы  $Ti_{1-x}V_xO_{2+\delta}$  (отношение  $V/Ti = 0.025, 0.05, 0.1$ ). Все образцы имели структуру анатаза. Средний размер частиц порошка равен 20–30 нм.

Вольтамперометрические исследования проводили с угольно-пастовым электроактивным электродом. На первичных катодных кривых вольтам-

перограмм для всех соединений наблюдается три пика при потенциалах  $E_1 = +0.55$  В,  $E_2 = -0.55$  В и  $E_3 = -0.95$  В, отвечающие за восстановление V (V) до V (IV), V (IV) до V (III) и Ti (IV) до Ti (III), соответственно. На анодной кривой регистрируются сигналы электрохимических превращений продуктов восстановления. Интенсивность катодных и анодных сигналов зависит от соотношения ванадия и титана в образцах. После проведения анодной поляризации на катодной кривой появляются сигналы при потенциалах  $+1.5, +0.95, +0.65$  В, отвечающие за восстановление различных форм хемосорбированного кислорода. Появление нескольких пиков восстановления при разных потенциалах указывает на существование неэквивалентности центров адсорбции кислорода. Сдвиг потенциала десорбции в анодную область свидетельствует об уменьшении энергии связи хемосорбированного кислорода с поверхностью. В результате проведенных иссле-



дований было установлено, что наибольшую электрохимическую активность проявляет соединение с отношением  $V/Ti = 0.1$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № р\_Урал 07–03–96067).*

## Сравнение фотоокислительной активности материалов на основе $TiO_2$ методом вольтамперометрии

*Л.Ю. Булдакова, В.Н. Красильников, Е.В. Поляков, Г.П. Швейкин, А.П. Штин, М.Ю. Янченко*

*Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91*

Для сравнение фотокаталитической активности материалов на основе  $TiO_2$  различной дисперсности и текстуры в нанодисперсном состоянии и оценки влияния заместителя —  $d$ -металла на фотокаталитическую активность  $TiO_2$  нами была использована реакция фотокаталитического разложения гидрохинона.

Были изучены образцы  $TiO_2$  в форме вискеро- нанокомпозит, образованный из  $TiO_2$ , осажденного на поверхность углеродной сажи ( $TiO_2 \cdot 1.5H_2O||2C$ ), а также твердые растворы  $d$ -элементов в  $TiO_2$ .

Частицы в виде вискеро- нанокомпозит являются наиболее предпочтительной формой фотокатализатора разложения гидрохинона в сравнении с микроскопическим порошком и нанокомпозитом. Применение  $TiO_2$  в виде вискеро- нанокомпозит дает рост относительной фото-

каталитической активности ( $a/a_0$ ) разложения гидрохинона до 200 %. Введение  $d$ -элементов в состав оксида на стадии синтеза может обеспечить рост ( $a/a_0$ ) до 250 % (Cr) и даже до 300 % (V), механизм фотоокисления в последнем случае усложняется выделением части ионов ванадия в водную фазу. Анатазная форма и микронные размеры вискеро- нанокомпозит являются предпочтительными факторами глубокого фотоокисления гидрохинона;

*Введение углерода в состав оксида титана вискеро- нанокомпозит в виде оксикарида и свободного углерода не приводит к значимому росту относительной фотокаталитической активности.*

*Госдирекции ЦНТП Федерального агентства по науке и инновациям РФ, контракт № 02.513.11.3118*

## Влияние предварительной подготовки поверхности электродов из углеродных материалов на их электроаналитические свойства

*О.Н. Булгакова, Н.В. Иванова, П.Д. Халфина*

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6*

Состояние поверхности твердых электродов является одним из факторов, влияющих на характеристики электродных процессов, и, соответственно, на параметры аналитических сигналов при проведении анализа вольтамперометрическими методами. Проблема подготовки и обновления поверхности электродов возникает чаще всего при использовании электродов из углеродных материалов. Целью настоящей работы явилось сравнение влияния предобработок различных типов на электрохимическое поведение трех индикаторных систем:  $Hg^{2+}/Hg$ ,  $Pb^{2+}/Pb$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

Работа проводилась методами катодной, инверсионной и циклической вольтамперометрии на полярографе ПУ–1 и вольтамперометрических ана-

лизаторах ТА–1 и ТА–4, индикаторными электродами являлись торцевые и стержневые графитовые и стеклоуглеродные электроды. Электроды готовились к работе механически (I), электрохимически с использованием внешнего источника тока (II) и непосредственно в ячейке при невысоких анодных потенциалах (до +2 В) (III). Оценивались параметры аналитических сигналов и характеристики электродных процессов в каждой системе.

Наибольшее влияние предварительной обработки наблюдается в системе  $Hg^{2+}/Hg$ . Оно заключается в значительном смещении пиков восстановления и окисления и увеличении минимально определяемой концентрации даже в условиях «мягкой» подготовки *in situ* (III). В случае предобработки в хло-

ридных электролитах на вольтамперных кривых регистрируется «обратный» пик тока. Коэффициенты переноса катодного и анодного процессов при переходе от одной обработки к другой изменяются незначительно.

При исследовании стандартной системы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  наблюдается переход от обратимого процесса в случае обработки I к обратимому процессу, осложненному химической реакцией, для обработки II вне зависимости от обрабатывающе-

го электролита и времени обработки. Наименьшее влияние испытывает система  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$ , однако и в этом случае обработка с использованием внешнего источника приводит к значительному изменению чувствительности ИВ-определения свинца и усложнению вида зависимостей ток–концентрация. При повторении циклов обработки в хлоридных электролитах на анодных кривых фиксируется «обратный» пик.

## Электроконцентрирование мышьяка (III) на золото–углеродсодержащем электроде

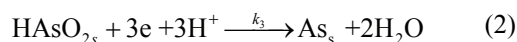
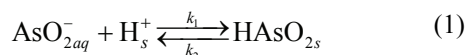
*Л.Д. Власкина, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова*

*Томский политехнический университет, 634030, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Механизмы электроконцентрирования мышьяка (III) до настоящего времени остаются малоизученными. В данной работе исследования проводили с применением анализаторов ТА (НПП «Томьяналит», г. Томск). Индикаторный электрод — золото–углеродсодержащий (ЗУЭ); электрод сравнения — хлоридсеребряный. В качестве фоновых электролитов использовали растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , трилон Б и  $\text{KOH}$ . Зависимости тока электровосстановления As (III) от его концентрации, потенциала накопления и времени электролиза изучали путем анализа анодных вольтамперных кривых.

Области потенциалов предельных токов электроконцентрирования мышьяка (III), для кислых сред от  $-0.75$  до  $-1$  В, щелочных — от  $-1.5$  до  $-1.6$  В, являются также областями интенсивной сорбции ионов  $\text{H}^+$  и выделения  $\text{H}_2$ . На наш взгляд положительно заряженные ионы  $\text{H}_3\text{S}^+$  на поверхности электрода способствуют адсорбции ионов  $\text{AsO}_{2\text{aq}}^-$  с образованием нейтральной частицы  $\text{HAsO}_{2\text{s}}$  и ее последующем электровосстановлении. Полученные в ходе исследований данные позволяют пред-

ставить процесс электроконцентрирования мышьяка (III) следующей схемой:



где стадия (1) является равновесной стадией процесса, а лимитирующей — стадия (2). Количество электроосажденного мышьяка при постоянном потенциале электролиза будет тем больше, чем больше кислотность фона или отрицательнее потенциал электроконцентрирования, способствующий разложению воды с образованием ионов водорода.

Кислород, обладающий способностью также сорбироваться на ЗУЭ, является ингибитором процесса сорбции ионов  $\text{AsO}_{2\text{aq}}^-$ . По этой причине в качестве фона при электроконцентрировании мышьяка выбран раствор  $0.4$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в котором дезактивация растворенного кислорода идет за счет его химического взаимодействия с ионами  $\text{SO}_3^{2-}$ . Применение этого фонового электролита позволяет упростить аппаратное оформление процесса.

## Изучение электрохимических и антиоксидантных свойств производных кумаринов

*А.Н. Вторушина, Е.И. Короткова*

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

Кумарины представлены группой веществ, в основе которых лежит бициклическое ядро бензопи-

рона. Имеют структурное сходство с флавоноидами и обычно сопутствуют им в растениях в разных со-

отношениях, оказывая во многом сходный фармакологический эффект, однако обычно более слабый. В последнее время все больше возрастает интерес к противоопухолевому действию суммы фенольных соединений (кумарины, флавоноиды, полифенолы), вероятно, связанному с антиоксидантной активностью. Полагают, что именно сумма действующих начал оказывает более надежный цитозащитный эффект, нежели отдельные вещества, ингибируют перекисное окисление липидов и другие свободно-радикальные реакции.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны производные кумаринов с различными атомами-заместителями. Подобные структурные изменения в строении кумаринов, могут усилить биологическую активность вновь синтезированных кумаринов. Данное обстоятельство послужило причиной для исследования электрохимических и антиоксидантных свойств синтезированных производных кумаринов.

Для оценки активности полученных препаратов использовался метод катодной вольтамперометрии, основанный на процессе электровосстановления кислорода ( $\text{ЭВ O}_2$ ) в отсутствие и присутствии исследуемых объектов. Активность оценивалась по степени уменьшения предельного тока  $\text{ЭВ O}_2$  в зависимости от концентрации и времени активного действия производных кумаринов.

Электрохимические свойства производных кумаринов исследовали, используя метод циклической вольтамперометрии. Подобраны условия определения (фоновый электролит, электрод и т.д.) рассматриваемых объектов. Показано, что токи окисления данных веществ можно использовать как аналитические сигналы для разработки методик их количественного определения.

Таким образом, в данной работе рассмотрена возможность электрохимического определения синтезированных производных кумаринов, а также их активность по отношению к процессу  $\text{ЭВ O}_2$ .

## Определение форм $\text{Fe}(3+)$ и $\text{Fe}(2+)$ методом циклической вольтамперометрии на золотом микроансамблевом электроде

*Е.Е. Елесова, Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, А.В. Заичко*

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

Методами циклической вольтамперометрии (ВА), анодной и катодной ВА с линейным изменением потенциала в режиме первой производной изучено поведение ионов  $\text{Fe}(2+)$  и  $\text{Fe}(3+)$  в растворах разбавленных серной, хлорной, азотной и соляной кислот. Для исследований применяли ВА-анализатор ТА-4 (НПП «Томьаналит», г.Томск). Индикаторными электродами служили золотые ансамблевые микроэлектроды (ЗАМЭ), полученные путем электрохимического нанесения золота на углеродсодержащую композитную основу.

Ок/вос пара  $\text{Fe}(3+)/(2+)$  на исследуемых фонах обратима и дает на циклической ВА (0.7–0.2–0.7 В) катодные и анодные пики в области  $(0.45 \pm 0.05)$  В (отн. 1 М х.с.э) на ЗАМЭ. На величину аналитических сигналов  $\text{Fe}(3+)$  и  $\text{Fe}(2+)$  влияют их концентрации, природа и концентрация фона, скорость изменения потенциала. Установлено, что необходимыми условиями регистрации пиков при концентрации  $\text{Fe}(3+)$  и  $\text{Fe}(2+)$  в растворе на уровне 0.01 мг/л являются: низкая концентрация фона (0.01 М и менее), наличие растворенного кислорода, скорость изменения потенциала 20 мВ/с и предварительная электрохимическая активация электрода, парамет-

ры которой зависят от состава фона. Фоновыми электролитами, позволяющими получить наиболее широкий диапазон градуировочной зависимости, являются 0.002–0.01 М серная кислота и 0.005–0.02 М соляная кислота. Оптимальными параметрами активации ЗАМЭ являются импульсы напряжения в течение 10–20 с перед регистрацией каждой вольтамперограммы для серной кислоты: в диапазоне от минус 1.0 до 1.2 В; для соляной — от минус 1.0 до 0.7 В.

Из-за обратимости пары  $\text{Fe}(3+)/(2+)$  возможно лишь суммарное определение железа из смеси  $\text{Fe}(2+)$  и  $\text{Fe}(3+)$  в указанных условиях. Однако на фоне 0.002 М серной кислоты с добавлением 0.01 М фторида  $\text{Fe}(3+)$  связывается в прочный комплекс и при анодной развертке потенциала (0.7–0.2 В) фиксируется только пик окисления  $\text{Fe}(2+)$ . Это позволяет определять содержание только  $\text{Fe}(2+)$  методом добавки аттестованной смеси  $\text{Fe}(2+)$ . Содержание  $\text{Fe}(3+)$  определяют по разнице общего содержания железа и содержания  $\text{Fe}(2+)$ . Разработанная методика позволяет проводить определение  $\text{Fe}(3+)$  и  $\text{Fe}(2+)$  в их смеси на уровне концентраций 0.01 мг/л.

## Вольтамперометрическое исследование строения комплексов хрома в хлоридных расплавах

*И.Р. Елизарова*

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского Научного Центра РАН, 184209 ул. Ферсмана, 26 а, Академгородок, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия*

Вольтамперометрические исследования в области высокотемпературной аналитической химии солевых расплавов немногочисленны. Актуально расширение областей применения традиционных электрохимических методов, особенно для анализа структур комплексных соединений.

На основании вольтамперометрического исследования на стеклоуглеродном электроде относительно хлорсеребряного электрода сравнения расплавов (NaCl–KCl) эквим., KCl и CsCl, содержащих трихлорид хрома в широком диапазоне концентраций и температур, определен механизм восстановления трех- и двухвалентного хрома в составе хлоридных комплексных ионов. Предположено наличие химической реакции образования поляядерного комплекса двухвалентного хрома  $\text{Cr}_2\text{Cl}_7^{3-}$  с калием или цезием во внешней координационной сфере. Применение линейной вольтамперометрии,

циклической вольтамперометрии и квантово-механических расчетов позволило определить, что комплексные ионы с натрием во внешней координационной сфере образуются с одним центральным двухвалентным ионом хрома. Совместное использование перечисленных методов позволило сделать предположения о структурах образующихся комплексных ионов в солевых расплавах. Для предложенных моделей комплексных ионов хрома, рассчитаны длины связей и стерические энергии. Определены кинетические параметры восстановления исследуемых комплексов (коэффициенты диффузии, константы скорости переноса заряда, энергии активации процессов переноса массы и заряда) и на основании их зависимости от концентрации, температуры и состава подтвержден вывод об образовании в расплаве поляядерного комплексного иона хрома.

## Влияние образования интерметаллических соединений в системах Cu–Cd и Cu–Zn на аналитические сигналы этих элементов при их определении на ртутно-графитовом пленочном электроде комбинированным безэталонным электрохимическим методом

*С.С. Ермаков, А.А. Шеремет, Л.Н. Москвин*

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект, д.26*

Образование интерметаллических соединений (ИМС) является одним из основных мешающих факторов при проведении инверсионно-вольтамперометрических (ИВА) измерений. К настоящему времени предложено несколько способов устранения мешающего влияния ИМС, основанных на выборе потенциала предэлектролиза, использовании «третьего» элемента или полимерных комплексообразователей.

Ранее был предложен комбинированный безэталонный электрохимический метод анализа, который содержит стадию накопления на ртутно-графитовом пленочном электроде (РГПЭ) и соответственно, полученные аналитические сигналы могут быть искажены за счет образования ИМС.

Изучение влияния образования интерметаллических соединений в системах Cu–Cd и Cu–Zn

на аналитические сигналы этих элементов при их определении комбинированным безэталонным вариантом метода подтвердило образование ИМС в системе цинк–медь состава CuZn, CuZn<sub>2</sub> и CuZn<sub>3</sub>, на поверхности РГПЭ в данном диапазоне концентраций и показало, что в системе Cu–Cd при данном соотношении концентраций соблюдается линейная зависимость высоты пика от концентрации.

Предложенный метод особенно эффективен при использовании малых (1–5 мл) объемов пробы. Это обстоятельство позволяет проводить электрохимическое выделение мешающего электроположительного элемента из раствора предварительным электролизом. Эффективность такого разделения показана на примере определения цинка в растворах, содержащих Cu, Pb, Cd.

## Новые варианты безэталонных электрохимических методов анализа

С.С. Ермаков

Санкт-Петербургский государственный университет, 199004,  
Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

К настоящему времени предложено несколько вариантов безэталонных инверсионных электрохимических методов. К ним относятся инверсионная вольтамперометрия с пористыми электродами, безэталонный вариант инверсионной хронопотенциометрии, «динамическая кулонометрия».

В основу безэталонного инверсионно-вольтамперометрического метода положены принципы инверсионной вольтамперометрии и потенциостатической кулонометрии. Для определения концентрации анализируемого вещества предлагаемым методом требуется, используя ИВА-измерения найти количество электричества  $Q_\infty$ , необходимого для полного электрохимического превращения аналита на электроде. Далее, количество определяемого вещества может быть рассчитано по закону Фарадея. Значение  $Q_\infty$  может быть найдено как по формуле Мейтса (1), так и с использованием для расчетов, предварительно определенной, кулонометрической константы электрохимической ячейки (2):

$$Q_\infty = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)} \quad (1)$$

$$Q_\infty = \frac{Q_t}{1 - e^{-k \cdot t_3}} \quad (2)$$

где:  $Q_1, Q_2, Q_3$ , — количества электричества, затраченные на электропревращение вещества за время  $t_1, t_2$  и  $t_3$ , соответственно, причем:  $(\Delta t_2 - \Delta t_1) = (\Delta t_3 - \Delta t_2)$ ,  $Q_t$  — количество электричества, затраченное на превращение вещества за время предэлектролиза  $t_3$ ,  $k$  — кулонометрическая константа электрохимической ячейки.

Из рассмотрения уравнений (1) и (2) следует, что недостатком первого варианта метода является необходимость проведения как минимум трех измерений, что значительно увеличивает продолжительность анализа. Однако, с другой стороны, использование формулы Мейтса не требует предварительного определения  $k$ . Второй вариант метода является более экспрессным, но требует предварительного определения кулонометрической константы каждого аналита в данной электрохимической ячейке.

Проведена экспериментальная проверка двух вариантов метода на примере определения меди, кадмия, свинца, цинка, ртути и мышьяка в модельных растворах и природных водах на ртутно-графитовом пленочном, золотом и золото-графитовом пленочном электродах.

## Исследование процессов с участием комплексов металлов спектроэлектрохимическим методом

Н.А. Ермакова, П.Н. Назаренко

ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет», 625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10

Изучение электрохимических реакций в растворах полигетероядерных комплексов металлов с органическими лигандами представляет теоретический и практический интерес для химического анализа и технологических процессов. Перспективными методами исследования являются гибридные методы, позволяющие получить информацию *in situ*, данные о промежуточных и короткоживущих веществах. К таким методам относится спектроэлектрохимический метод, представляющий спек-

троскопическую информацию как функцию потенциала электрода и времени процесса.

В работе показана применимость спектроэлектрохимического метода для исследования равновесия реакций комплексообразования и протолитических равновесий в системах Cu–Bi–EDTA и Cu–Bi–Cit в процессе электролиза. Спектры поглощения растворов снимали в ближней УФ- и видимой области в гальваностатическом режиме в сконструированной авторами ячейке с использованием оптически

прозрачного платинового катода. Контролировали кислотность приэлектродного слоя и в объеме раствора.

Проведенные исследования позволили установить, что при определенных условиях в изученных системах присутствуют этилендиаминтетраацетатные и цитратные гетерополиядерные комплексы меди и висмута состава 1:1:2. В процессе электровосстановления на катоде гетерополиядерных комплексов кинетической кривой расходования разряжающихся частиц соответствует разностный спектр поглощения при 730 нм, кривой накопления продукта реакции — полоса при 273 нм, кинетической кривой, отвечающей образованию и разруше-

нию промежуточного соединения, — спектральная кривая при 296 нм. Следовательно, разряду комплексных ионов металлов предшествуют стадии трансформации гетерополиядерного комплекса с образованием промежуточного соединения с полосой поглощения при 296 нм и его диссоциации с образованием мооядерных комплексов меди и висмута. Уменьшение кислотности приэлектродного слоя достигает 2.5 единиц pH, зависит от состава раствора и условий электролиза. Предложены схемы процессов, протекающих на поверхности катода, в приэлектродном слое и в объеме раствора при разряде исследованных полигетероядерных комплексов.

---

## Определение висмута в геологических образцах инверсионно-вольтамперометрическим методом

*Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова*

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

Большим препятствием при подсчете запасов в минеральных висмутосодержащих рудах является слабо развитая аналитическая база количественного определения висмута. В литературе практически отсутствуют данные о современных чувствительных экспрессных методиках определения висмута в геологических образцах.

Целью работы было изучение возможности определения висмута в минеральном золоторудном сырье.

В исследованиях использовали вольтамперометрический микропроцессорный анализатор ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск). Измерения проводили с применением двухэлектродной ячейки. В качестве рабочего электрода использовался ртутно-пленочный электрод. Проведены исследования по выбору фоновых электролитов для определения висмута. Установлено, что оптимальным фоном является раствор 1 М HCl. Потенциал анодного пика висмута на этом фоне равен  $-0.1$  В.

При изучении зависимости тока анодного пика от потенциала электронакопления установлено, что величина анодного тока увеличивается и достига-

ет максимального значения в области потенциалов  $(-0.9-1.1)$  В. Большая ассоциация различных элементов в рудной матрице делает пробоподготовку достаточно сложной. Поэтому для выделения ионов висмута (III) из растворов нами выбрано экстракционное извлечение комплекса висмута (III) с дитизоном хлороформом. В процессе пробоподготовки с экстракционным разделением практически полностью удается отделить висмут (III) от мешающих электрохимическому определению ионов: золота (III), палладия (II), серебра (I), меди (II), сурьмы (IV), свинца (II), мышьяка (III) и др. компонентов пробы.

Проверена возможность определения висмута в рудах золото-кварц-халькопирит-теллеровисмутитовой и кальцит-кварц-золото-хлоритовой минерализации. Правильность определения количественного содержания висмута контролировалась методом «введено — найдено» и сравнением с данными МС ICP.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-05-99001), РФФИ (проект 06-05-64091)*

## Моделирование процесса электрорастворения тонкой пленки осадка для условий метода инверсионной вольтамперометрии

А.В. Гунцов, Л.В. Гунцова

Тюменский государственный нефтегазовый университет, институт нефти и газа, 625039, г. Тюмень, ул. 50 лет Октября, 38

В случае электрорастворения тонкой пленки осадка можно не учитывать диффузионные процессы внутри пленки. Уравнение вольтамперной кривой и зависимость ее пика от анализируемой концентрации можно найти, если определить зависимость толщины пленки  $h$  от времени  $t$ . Зависимость  $h(t)$  можно найти, решая соответствующую диффузионную задачу Стефана квазистационарным методом [1]. Для обратимого электродного процесса, для условий метода инверсионной вольтамперометрии зависимость  $h(t)$  следует из решения уравнения

$$h(t) = \int_0^t \frac{DC_0(1 - \exp(-fwt))dt}{C_T\sqrt{\pi Dt}} + h_0,$$

где  $h_0 = 2 \frac{C_0}{C_T} \sqrt{\frac{Dt_1}{\pi}} (1 - \exp(-f\eta))$ ,  $t$  — время элект-

рорастворения,  $h_0$  — толщина пленки осадка, образовавшейся на электроде на стадии электронакопления,  $t_1$  — время электронакопления.

Численный расчет интеграла осуществлялся на основе использования квадратурной формулы Гаусса для пяти точек. На языке C++ была создана программа в среде Borland C++ Builder, которая по специальным запросам обрабатывает входные данные

и выдает графики зависимостей: 1)  $h(t)$  толщины пленки от времени, 2)  $I(t)$  тока электрорастворения от времени, 3)  $I_m(C_0)$  тока максимума вольтамперной кривой от концентрации определяемых ионов в объеме электролита, 4)  $I_m(t_1)$  тока максимума вольтамперной кривой от времени электронакопления, 5)  $I_m(p)$  тока максимума вольтамперной кривой от потенциала электронакопления и некоторые другие зависимости.

В результате расчетов получена прямо пропорциональная зависимость тока максимума вольтамперной кривой от концентрации ионов в объеме электролита  $I_m = \text{const } C_0$ . Зависимость тока максимума вольтамперной кривой от времени электронакопления описывается формулой  $I_m = a t_1^b$ . И, наконец, зависимость тока максимума от потенциала электронакопления описывается формулой  $I_m = a \exp(b\eta)$ , где  $a$  и  $b$  некоторые константы, разные для формул  $I_m = a t_1^b$  и  $I_m = a \exp(b\eta)$ .

### Литература

1. Гунцов А.В. Основы теории инверсионной вольтамперометрии. Электрорастворение зародышей осадка. Тюмень: ТюмГНГУ, 2001. 123с.

## Физико-химические закономерности окисления и восстановления серосодержащих аминокислот и их использование в аналитической практике

Е.В. Дорожко, Е.И. Короткова

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

Практически все патологические состояния организма в той или иной степени связаны с процессами перекисного окисления липидов (ПОЛ). Для защиты от избыточной интенсивности ПОЛ в организме существует антиоксидантная система (АОС).

Важным компонентом АОС является тиоловые (сульфгидрильные) соединения, включающее биологически активный глутатион, цистеин, цистин. Поэтому, постоянный контроль за содержанием

сульфгидрильных соединений в организме человека является актуальной задачей медиков, биохимиков, чтобы совершенствовать терапевтическую систему лечения и профилактику различных заболеваний. Для определения тиоловых соединений в биологических растворах в клинических лабораториях используют различные методы. Однако, большинство из них трудоемки, требуют дорогостоящей аппаратуры и расходных материалов, а главное не обладают необходимой чувствительностью определения

в биологических объектах (например, в сыворотке или плазме крови).

В работе исследованы физико-химические закономерности окисления — восстановления тиоловых соединений в модельных растворах на разных материалах электрода. Рассмотрено влияние различных факторов: pH раствора, наличие посторонних ионов металлов (Cu (II), Hg (II)) в среде на электрохимические свойства тиоловых соединений в модельных растворах.

Разработана методика суммарного определения тиоловых соединений в модельных растворах на

ртутно-пленочном электроде. Предел обнаружения составил  $1 \cdot 10^{-6}$  М, прямолинейная зависимость сохранялась в пределах концентраций от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1.2 \cdot 10^{-3}$  М.

Используя оптимальные условия определения тиоловых соединений в модельных растворах, определено суммарное содержание сульфгидрильных соединений в сыворотке крови здоровых людей и больных гепатитными инфекциями. Так же найдены оптимальные условия пробоподготовки сыворотки крови: время центрифугирования 10 минут при 2000 обор/мин.

## Изучение поведения комплексов хрома с ЭДТА методом циклической вольтамперометрии

Э.А. Захарова

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

Известно, что способ получения хрома (Ш) влияет на скорость образования его комплексов с ЭДТА: при добавлении ЭДТА к Cr (Ш) в растворах нитратов, хлоридов, сульфатов комплекс образуется так медленно, что в его присутствии можно титровать другие ионы. Если же Cr (Ш) получается при восстановлении хроматов в присутствии ЭДТА, то комплекс образуется практически мгновенно. Это объясняют быстрым образованием комплексов Cr (V) и Cr (IV) как промежуточных продуктов, если в качестве восстановителей использовать сульфит, аскорбиновую кислоту, гидразин. Нами показано, что реакции образования комплексов, приводящих к образованию Cr (Ш)–ЭДТА можно изучать методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на микроансамблях графитовых (ГЭ) и золотых (ЗЭ) электродов. Сигналы (пики) наблюдали в форме первой производной тока по потенциалу. Область ЦВА 0.0–1.6–0.0 В со скоростью 40 мВ/с. Концентрации ионов Cr (VI), Cr (Ш) и ЭДТА —  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  М, фон — серная кислота, pH 2.5–3. Микроансамбль ГЭ. При развертке потенциала 0–1.6 В (хсэ) сигнал хрома (Ш) не наблюдается. ЭДТА окисляется после 1.0 В. Добавление ЭДТА к раствору, содержащему хром (Ш), не вызывает изменений. При введении

в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ЭДТА хромат-ионов на анодной кривой появляются пики (1.1–1.0 В), растущие от добавки хромат-ионов, очевидно, обусловленные окислением комплекса Cr (Ш)–ЭДТА. Микроансамбль ЗЭ: 1) в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 2.5) Cr (Ш) не окисляется; 2) ЭДТА окисляется легко уже при потенциалах 0.6 В и этому пику соответствует пик восстановления продукта при 0.55 В. 3) Добавки Cr (Ш) в этот раствор приводят сразу к увеличению пика окисления ЭДТА (эффект медиаторной системы). 4) В системе ЭДТА + хромат метод ЦВА на ЗЭ выявляет следующие особенности. При анодной развертке (0–0.95 В) появляется совместный пик окисления ЭДТА и Cr (Ш), в катодной развертке (0.95–0 В) — пик 0.55 В, от ЭДТА и пик восстановления хромата при 0.23 В, растущий от добавки хрома (VI). Исследования подтверждают схему быстрого образования Cr (Ш)–ЭДТА, с участием промежуточных комплексных частиц, полученных при ступенчатом электровосстановлении хрома (VI). Таким образом на микроансамбле ЗЭ в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ЭДТА можно различить пики хрома (VI) и (Ш), что может позволить их ВА определение (от потенциала 0.3 В в катодную и анодную стороны).



## Определение форм Cr(6+) и Cr(3+) методом прямой вольтамперометрии

Э.А. Захарова, Е.Е. Елесова, Г.Н. Носкова, А.В. Заичко

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

Cr(6+) и Cr(3+) в концентрациях 10–7 М и ниже обычно определяют методами вольтамперометрии (ВА), с накоплением. В работе рассмотрена возможность определения указанных ионов методом прямой ВА. Сигналы Cr(6+) и Cr(3+) получали методом анодной и катодной вольтамперометрии соответственно в режиме линейного изменения потенциала в форме первой производной тока по потенциалу. В качестве индикаторного электрода применяли золотой ансамблевый микроэлектрод (ЗАМЭ).

Установлено, что для получения аналитического сигнала (АС) Cr(6+) необходима предварительная электрохимическая активация электрода, параметры которой зависят от состава фонового раствора. Для определения Cr(6+) в виде  $\text{HCrO}_4^-$  пригодны разбавленные растворы минеральных кислот. Использование 0.002 М серной кислоты в качестве фона позволяет добиться максимальной чувствительности определения. Оптимальными параметрами регистрации АС Cr(6+) на данном фоне являются: электрохимическая обработка рабочего электрода при отрицательных потенциалах (до минус 0.6 В) в течении 10 с и линейная развертка потенциала от 0.60 до 0.0 В со скоростью 20 мВ/с с последующим дифференцированием. В этих условиях

Cr(6+) восстанавливается до Cr(3+) при потенциалах 0.25–0.40 В. Градуировочная зависимость для Cr(6+) линейна в диапазоне от 0.002 до 0.5 мг/л и выходит из начала координат. Определению Cr(6+) не мешает присутствие десятикратного количества никеля, меди, мышьяка, селена, стократного количества железа (3+), тысячекратных количеств калия, натрия, кальция, алюминия. Не мешает также растворенный кислород.

Cr(3+) в условиях регистрации АС Cr(6+) электрохимически не активен (если в растворе отсутствует трилон Б). Для получения АС Cr(3+) использовали 0.05–0.10 раствор КОН с добавлением раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или продуваемый азотом для устранения мешающего влияния кислорода. Пик Cr(3+) регистрируется при  $(0.3 \pm 0.05)$  В при анодной развертке потенциала от минус 0.2 В. Градуировочная зависимость для Cr(3+) в этих условиях линейна в диапазоне от 0.01 до 0.10 мг/л и выходит из начала координат.

По разработанным методикам возможно определение одной формы хрома в стократном избытке другой.

---

## Вольтамперометрическое исследование окислительно-восстановительных свойств кубановых кластеров и супрамолекул и химии наноразмерных коллоидных частиц металлов

Н.Ф. Захарчук

Институт неорганической химии им. А.Н. Николаева СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3

Электрохимические методы давно сопровождают многосторонние исследования нового класса соединений различных растворимых кластеров и супрамолекул, так как дают ценную информацию, отражающую химические свойства и электронную структуру соединений. Особенно метод привлекателен для контроля процессов включения, так как результат процесса сильно зависит от редокс состояния «хозяина» и «гостя». В связи с этим электронный обмен в молекуле «хозяина» или «гостя» будет определять стабильность комплекса «хозя-

ин-гость». Но вне поля зрения остаются трудно растворимые соединения этого класса из-за отсутствия надежных электрохимических методов их исследования. Важная информация о свойствах коллоидных наночастиц благородных металлов может быть получена путем исследования границы раздела между наноразмерным металлом и его ионами в растворах электролитов. К сожалению, чувствительность существующих физико-химических методов анализа не удовлетворяет потребности таких исследований.

В данной работе обсуждаются возможности вольтамперометрических методов для исследования взаимодействия между «гостем» и «хозяином» нового класса соединений (в том числе трудно растворимых) кубановых кластеров и кукурбит[8]урилов, а также свойства границы раздела между коллоидными частицами серебра в водных электролитах и его ионами.

С помощью вольтамперометрии твердых фаз, иммобилизованных на поверхность модифицированного платинового, стеклоуглеродного или импрегнированного графитового электродов, получена новая информация о свойствах ренийевых шести- и две-

надцатиядерных кластеров типа  $K_6[Re_{12}CQ_{17}(CN)_6]$ ,  $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ ,  $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ , кубановых оксалатных кластерных комплексов с остоном  $Mo_3CuQ_4^{5+}$  ( $Q = S, Se$ ) и фенантрониловых кластеров с остоном  $M_3Se_7^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ).

Впервые исследованы электрохимические свойства и взаимосвязь между «хозяином» и «гостем» кукурбит[8]урилов с комплексами  $Co(III)$  и  $Ni(II)$ , содержащими 1,3-диаминопропан и 1,3-диамино-2-пропанол, и кинетика равновесия: коллоиды  $Ag^0 \leftrightarrow Ag^+$ .

## Вольтамперометрическое определение метионина на электродах, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками

Г.К. Зиятдинова, Л.В. Григорьева, Г.К. Будников

Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская, 18

Метионин — незаменимая серосодержащая аминокислота, выполняющая важные функции в живых системах. Он является донором метильных групп в организме млекопитающих и человека и служит источником серы при биосинтезе цистеина. Недостаток метионина в пище животных и человека приводит к нарушению биосинтеза белков, замедлению роста и развития организма и т.д. Для восполнения недостатка метионина в организме применяют лекарственные препараты на его основе, контроль содержания метионина в которых представляет актуальную задачу.

Электрохимические методы характеризуются простотой, доступностью, чувствительностью и экспрессностью. Расширение возможностей вольтамперометрии за счет применения химически модифицированных электродов представляет интерес. Цель работы — разработка способа прямого вольтамперометрического определения метионина на электродах, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками.

Установлено, что метионин окисляется в доступной области потенциалов на фоне фосфатного

буферного раствора pH 7.4 только на стеклоуглеродном электроде, модифицированном многослойными углеродными нанотрубками. При этом на вольтамперограммах наблюдается ступень при потенциале 1.0 В, приобретающая форму пика с увеличением концентрации аналита в растворе. Предложена возможная схема реакции окисления.

Диапазон линейной зависимости тока окисления от концентрации метионина составляет  $3.6 \cdot 10^{-4}$ – $6.9 \cdot 10^{-3}$  М. Нижняя граница определяемых содержаний равна  $2.7 \cdot 10^{-4}$  М.

Определены миллиграммовые количества метионина в модельных растворах с величиной относительного стандартного отклонения 0.01–0.02. На основе полученных данных предложен способ определения содержания метионина в таблетках. Результаты вольтамперометрического определения хорошо согласуются с данными гальваностатической кулонометрии.

Авторы выражают благодарность Абдуллину Т.И. за предоставленную суспензию УНТ.

## Электроанализ применительно к решению проблем коррозионного мониторинга магистральных нефтегазотрубопроводов

Ю.А. Иванов, Б.Ф. Назаров

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
ООО «Техноаналит», 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30

Нормируемые в Российских и мировых стандартах минимальные защитные потенциалы не в полной мере и не во всех случаях характеризуют кинетику коррозии подземных трубопроводов. Складывается ситуация, когда коррозия магистральных трубопроводов протекает в условиях недетерминированного воздействия катодной защиты и приводит к возникновению «неожидаемых» аварий. На основе электроанализа и электрохимии в целом разработаны принципиально новые подходы в решении задач коррозионного мониторинга магистральных трубопроводов. В частности, разработан безэлектродный псевдородный электрод сравнения, свободный от недостатков используемых в настоящее время медно-сульфатных электродов сравнения. Электрод прост, малогабаритен, устанавливается в грунт на глубину укладки трубопровода без предварительного рытья шурфа и сохраняет работоспособность в течение всего периода эксплуатации трубопровода. Принцип работы электрода основан на предварительном наводораживании его в грунте путем пропускания через него электричес-

кого тока до установления собственного стационарного потенциала. Разработаны электрохимические датчики для определения в грунте таких коррозионноактивных компонентов как кислород, водород, сульфид-ионы, хлорид-ионы, значение pH. Электрод сравнения и датчики могут монтироваться на заостренном наконечнике зонда для ручного ввода в грунт на глубину укладки трубопровода и конструктивно выполнены для мобильного и стационарного применения. Общая электроаналитическая основа предлагаемых средств позволила создать на их основе единый аппаратно-программный комплекс «Коррозиметр», позволяющий проводить оперативную оценку коррозионной активности грунта, причин и прогноза коррозионного разрушения, скорости естественной и остаточной коррозии, период стресса коррозионного разрушения стенки трубы и срока службы трубопровода в целом при различных параметрах катодной защиты.

*Работы ведутся при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере.*

## Развитие вольтамперометрических анализаторов

Ю.А. Иванов, Л.А. Хустенко, В.В. Мошкин

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
ООО «Техноаналит», 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30

Вольтамперометрия (ВА) как аналитический метод сравнительно молод и успешно развивается благодаря своим потенциальным возможностям, минимизации своих недостатков и обеспечению выгодного соотношения аналитических возможностей и стоимости. Несмотря на достигнутые результаты, ВА-приборы остаются стационарными и требуют лабораторных условий, а их зачастую не простой диалоговый режим работы естественным образом все еще предполагает и наличие квалифицированного специалиста.

На основе принципиально новых решений разработана серия специализированных безкомпьютерных бездиалоговых ВА экспресс-анализаторов ТА-хх для определения Fe, Mn, Cu, As в различных

объектах. Анализаторы этой серии представляют собой переносной прибор, на котором размещены знак-буквенный индикатор, клавиатура и электрохимический датчик. Величина измеряемой концентрации считывается непосредственно с цифрового табло прибора в размерности концентрации. По набору принципиально новых свойств, используемых методических, программных и технических решений анализаторы серии ТА-хх является приборами следующего поколения. Порядок работы на этих приборах приближен к идеальному: «Нажал — получил результат».

При сохранении традиционных отличительных особенностей ВА-приборов серии ТА (ТА-1, ТА-2, ТА-4) на новом научно-техническом уровне разра-

ботан ВА-анализатор ТА-07. По сравнению с прежними моделями существенно расширены не только аналитические, но и исследовательские возможности за счет реализации всех известных вариантов вольтамперометрии и таких электроаналитических методов, как потенциометрия, кулонометрия, хроноамперометрия.

Разработаны более удобная новая программа Valab-Professional для приборов ТА и новая мо-

дель программируемой двукамерной печи ПДП-20, в которой по сравнению с предыдущей моделью ПДП-18М повышены надежность, безопасность, точность и быстродействие. К печи разработан новый пульт с более интуитивно понятным и удобным интерфейсом.

*Работы ведутся при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере.*

---

## Вольтамперометрия бинарных систем медь–свинец и медь–кадмий

*Н.В. Иванова, И.П. Кириенко, В.А. Невоструев, В.М. Пугачев*

*Кемеровский государственный университет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6*

Современная вольтамперометрия на твердых электродах позволяет получать уникальную информацию о процессах совместного электроосаждения металлов и решать актуальные вопросы анализа с использованием электрохимических методов, а также вопросы фазового анализа металлов и сплавов. В представленной работе методами инверсионной и твердофазной вольтамперометрии, а также рентгенофазового анализа изучались особенности электрохимического поведения бинарных систем медь–свинец и медь–кадмий.

Эксперимент проводили на полярографе ПУ-1 в трехэлектродном режиме, рабочим электродом являлся графитовый. Фоновыми электролитами служили 0.1 М растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рентгенографический анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. Электроосаждение металлов вели также с помощью электролизера ELYN-1.

В зависимости от порядка осаждения компонентов системы медь–свинец, на вольтамперных кривых наряду с фазовыми пиками меди и свинца, наблюдаются либо промежуточный дополнительный пик, либо обратный пик при потенциале  $-0.20$  В (отн. нас. х.с.э.). Для системы медь–кадмий

на вольтамперных кривых наблюдается формирование трех дополнительных пиков при потенциалах  $-0.37$  В,  $-0.20$  В и  $-0.07$  В, изменение соотношения концентраций компонентов влияет на токи этих пиков, а потенциалы пиков остаются постоянными. Установлено, что присутствие кадмия, вплоть до концентрации  $1.9 \cdot 10^{-5}$  М, не влияет на ток пика окисления меди.

Для исследования фазового состава осадков была разработана методика изготовления электроактивных угольно-пастовых электродов (УПЭ), модифицированных порошками электролитических сплавов медь–кадмий. Рентгенографическое исследование этих электролитических осадков показало, что при осаждении компонентов бинарной системы медь–кадмий образуются интерметаллические соединения  $\text{CdCu}_2$  и  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ . На анодных вольтамперных кривых УПЭ наблюдаются дополнительные пики при потенциалах  $-0.40$  В и  $-0.16$  В. Следовательно, образование промежуточных пиков на вольтамперных кривых связано с селективным растворением кадмия из интерметаллических соединений, образующихся на поверхности электрода в процессе предварительного концентрирования.

## Прогнозирование возможности использования и избирательности дибутилдитиокарбамата натрия как потенциометрического титранта

*Е.Г. Ильина, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, И.Ю. Полякова, Р.А. Терентьев, Я.Н. Опекунова, Н.Н. Аветисян*

*Алтайский государственный университет, 656049, г. Барнаул, пр. Ленин, 61*

Производные дитиокарбаминовой кислоты — дитиокарбаматы — обладают многими полезными аналитическими свойствами, образуют прочные внутрикомплексные соединений с сульфидообразующими ионами металлов. Они широко используются в спектрометрических и экстракционно-спектрометрических методах анализа. Различной инструментальной титриметрии, в частности, в потенциометрическом титровании.

Наиболее изученным реагентом этого класса является диэтилдитиокарбамат натрия. Для него и некоторых других производных имеются почти исчерпывающие данные по их свойствам, в том числе, по ионным произведениям дитиокарбаматных комплексов (ИП<sub>MeRm</sub>). Однако возможности дибутилдитиокарбамата натрия как потенциометрического титранта еще до конца не исследованы.

Особенно актуальной является возможность предварительного максимально полного прогнозирования его использования как потенциометрического титранта, а также прогнозирования избирательности его действия при определении сульфидообразующих ионов. При таком прогнозировании

мы использовали в качестве критерия предельные степени протекания индивидуальных реакций (СП<sub>пред</sub> = 90.71 %) и двухкомпонентных смесей (СП' = 99.40 %), для которых погрешность определений лимитируется от 0.1 до 1.0 %.

Определен ряд последовательности протекания реакций ионов с дибутилдитиокарбаматом натрия. Данным реагентом возможно титрование 20 сульфидообразующих ионов, для которых в литературе приведены ИП<sub>MeRm</sub>. Дан прогноз избирательности потенциометрического титрования для каждого иона, а также прогноз лучших индикаторных электродов, которыми являются электроды из ртути и серебра — ионоселективные на сульфид-ионы, и из платины (окислительно-восстановительный электрод).

На этом прогноз не исчерпан, возможно прогнозирование самой титриметрической методики — ее оптимальных условий и метрологических характеристик, а также расширения числа определяемых ионов, для чего необходимо определение их ИП<sub>MeRm</sub>.

## Определение равновесного потенциала по броску тока при установке вынужденного потенциала

*А.С. Кабакаев, С.В. Романенко*

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

Равновесный потенциал окислительно-восстановительной пары (**ОВ-пары**) является важным параметром при исследовании новых электрохимических реакций и, в частности, может быть использован для определения числа электронов, участвующих в реакции. Для определения потенциала ОВ-пары может применяться потенциометрия. Но во многих электрохимических системах потенциометрические измерения осложнены возможными побочными реакциями, имеющими более быструю стадию переноса электрона, нежели у целевой (исследуемой) реакции. Вольтамперометрическая развертка с той же самой электрохимической системой не всегда позволяет выявить побочные реакции.

Особенно сложно проводить потенциометрические измерения в случае низких концентраций исследуемых веществ (менее  $10^{-5}$  М).

Существует и более надежная методика, согласно которой определяют формальный потенциал, коррелирующий, в свою очередь, с равновесным потенциалом ОВ-пары. Для этого регистрируют циклическую вольтамперограмму пары электроактивных форм и вычисляют среднее арифметическое потенциалов полувывсо́ты волн окисления и восстановления. Тем не менее, такой способ определения потенциала пары зависит от формы волн.

Для прямого определения равновесного потенциала нами был опробован способ, при котором ли-

нейно изменяется задаваемый потенциал и измеряются бросковые токи при периодическом подключении (и немедленном отключении) рабочего электрода в цепь источника вынужденного потенциала (обычного вольтамперометрического анализатора). В зависимости от того, каков был потенциал электрода в отключенном состоянии относительно текущего задаваемого, при подключении электрода в цепь мы наблюдаем положительный (Еравн. < Евынужд.) либо отрицательный (Еравн. > Евынужд.) бросок тока. В случае равенства вынужденного и равновесного потенциалов мы не наблюдаем броска. Это и есть равновесный смешанный потенциал электрода.

Описанный бросок тока обусловлен тем, что для перестройки двойного электрического слоя (ДЭС) из состояния при равновесном в состояние при вынужденном потенциале требуется некоторое количество электричества (т.н. «емкость» ДЭС).

Среди дополнительных возможностей описанного подхода можно выделить а) контроль чистоты электрохимической системы без необходимости ее переноса/подключения в другой прибор; б) «прямое» измерение равновесного смешанного потенциала электрода, без влияния формы пиков; в) при необходимости, можно подготовить элект-

рохимическую систему, например, путем развертки потенциала с целью «потратить» мешающую форму электроактивного вещества, которая участвует в конкурирующей электродной реакции (и тем самым значительно уменьшить ее влияние).

Специфическими требованиями к приборному оформлению являются применение вспомогательного электрода в режиме трехэлектродной ячейки и малое время интегрирования при измерении тока (~1 мс), так как перестройка ДЭС обычно длится не более 2–5 мс. Также нужно исключить предварительную математическую обработку экспериментальных данных, такую как сглаживание.

Среди недостатков способа можно отметить то, что концентрация исследуемых веществ в приэлектродном пространстве изменяется во время включения электрода в цепь. Этот эффект может быть скомпенсирован активным перемешиванием раствора и усреднением потенциалов, полученных при обоих направлениях развертки.

Описанный способ был опробован на модельной системе гексацианоферратов калия. При изменении соотношения концентраций сдвиг определяемого равновесного потенциала удовлетворительно подчинялся уравнению Нернста.

## Новый способ оценки чувствительности поверхности полупроводников — первичных преобразователей сенсоров-датчиков

*И.А. Кировская, А.Е. Земцов, О.Т. Тимошенко, Е.О. Карпова, С.О. Подгорный, М.В. Шинкаренко, П.Е. Нор, В.А. Холоденко*

*Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11*

К одному из перспективных направлений применения создаваемых новых полупроводниковых материалов следует отнести использование их в сенсорах-датчиках экологического и медицинского назначения [1]. Для более продуктивного использования названных материалов необходимы систематические исследования, включающие в качестве завершающего этапа изучение адсорбционных свойств реальной поверхности. В работе на примере компонентов систем GaAs–ZnSe, GaAs–CdS, InP–CdS проанализированы возможности оценки поверхностной чувствительности полупроводников по отношению к выбранным газам по кислотно-основным свойствам без проведения трудоемких адсорбционных измерений.

Величины  $pH_{изо}$  для всех компонентов систем, выдержанных на воздухе, меньше 7.0, что указывает на превалирование на поверхности кислотных центров. При этом наиболее кислыми свойствами

обладает поверхность твердых растворов, и эта тенденция нарастает с увеличением в них содержания компонента  $A^{III}B^V$ . Подтверждают и существенно дополняют результаты определения  $pH$ -изоэлектрического состояния поверхности *результаты механохимических исследований*. В частности, они демонстрируют подкисление среды для каждой механохимической смеси «полупроводник– $H_2O$ », что нашло объяснение в [1].

Важно отметить тесную связь между кислотно-основными и адсорбционными свойствами. Так, при наибольшем воздействии газов на  $pH$ -изоэлектрического состояния поверхности компонентов систем обнаруживается и их наибольшая адсорбционная активность по отношению к этим газам. На диаграммах «концентрация кислотных центров–состав» и «величина адсорбции–состав» экстремумы совпадают по составу. Соответственно, как и следовало ожидать, рекомендации по использованию

компонентов систем в качестве материалов для сенсоров-датчиков на микропримеси  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  на основе диаграмм «кислотно-основная характеристика–состав» подтвердились при использовании диаграмм «адсорбционная характеристика–со-

став», найденных путем прямых адсорбционных исследований.

### Литература

1. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2000. — 175 с.

## Исследование антиоксидантной активности арабиногалактана электрохимическими методами

Л.Г. Колзунов<sup>1</sup>, Р.Н. Золотарь<sup>2</sup>, Е.С. Шайдурова<sup>1,2</sup>, Е.Н. Медведева<sup>3</sup>, В.А. Бабкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, 690022. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

<sup>2</sup>Дальневосточный государственный университет, 690000. Владивосток, ул. Октябрьская, 27. ИХПЭ

<sup>3</sup>Иркутский институт химии им. Фаворского СО РАН, 664033. Иркутск, ул. Фаворского, 1

Антиоксидантная активность (АОА) природных веществ является одним из показателей, определяющих их биологическую ценность. В настоящее время особое внимание привлекает арабиногалактан (АГ) — полисахарид, который является отходом производства дигидрокверцетина из лиственницы сибирской. Арабиногалактан — вещество, с большим набором полезных свойств, однако не все его характеристики исследованы. В частности, в литературе практически отсутствуют данные об АОА АГ.

Потенциометрическим методом по смещению равновесного потенциала медиаторной системы ферро-ферри цианидов определена АОА арабиногалактана:

$$X = \pm \frac{C_{ox} - \alpha C_{Red}}{(1 + \alpha)} \text{ (моль/л)}$$

Методом кулонометрического титрования бромом, электрогенерируемым в гальваностатическом

режиме (0.2 М  $\text{KBr}$  / 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) рассчитана АОА АГ в единицах количества электричества, пошедшего на окисление единицы массы АГ (г):

$$X = \frac{It}{m} \cdot \frac{V_k}{V_a} \text{ (Кл/г)}$$

Методом катодной вольтамперометрии на платиновом электроде по разности предельных токов восстановления молекулярного кислорода в фоновых растворах перхлората лития и в растворах арабиногалактана определена АОА на единицу массы АГ (г):

$$X = (I_0 - I_i) / I_0 m \text{ (г}^{-1}\text{)}$$

Проведено сравнительное определение АОА аскорбиновой кислоты и АГ методами кулонометрии, потенциометрии и вольтамперометрии. Установлено, что АОА арабиногалактана на два порядка ниже, чем АОА аскорбиновой кислоты.

## Исследование окислительно-восстановительных свойств арабиногалактана электрохимическими методами

Л.Г. Колзунов<sup>1</sup>, Р.Н. Золотарь<sup>2</sup>, Е.С. Шайдурова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, 690022. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

<sup>2</sup>Дальневосточный государственный университет, 690000. Владивосток, ул. Октябрьская, 27. ИХПЭ

Арабиногалактан (АГ) — полисахарид, экстрагируемый из лиственницы сибирской, обладает большим набором полезных свойств. Однако дан-

ные об его редокс свойствах в литературе практически отсутствуют. Исследования в этом направле-

нии представляют теоретический и практический интерес.

Изучено электрохимическое поведение АГ на Pt и графитовом электродах в равновесных условиях в стандартных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH и фосфатной буферной смеси (диапазон pH 1–13). Обнаружено, что для Pt электрода зависимость равновесных потенциалов от pH описывается уравнением регрессии:  $E = 0.57 - 0.0465 \text{ pH}$ .

Методами катодной, анодной и циклической вольтамперометрии на Pt электроде установлено, что арабиногалактан проявляет электрохимическую активность в щелочной среде в области катодного восстановления молекулярного кислорода. На Pt и графитовом электродах АГ снижает перенапряжение кислорода и проявляет электрохимическую активность в области анодного разложения фона по отношению к радикалам ОН.

Изучена окислительно-восстановительная функция АГ в равновесных условиях методами прямой

потенциометрии и потенциометрического титрования на Pt индикаторном электроде. Определена перманганатная окисляемость АГ в кислой среде. По данным потенциометрического титрования АГ перманганатом рассчитаны фактор эквивалентности АГ ( $f = 1/2$ ), число электронов при его окислении ( $n = 2$ ). По значению потенциала точки эквивалентности рассчитано значение окислительно-восстановительного потенциала АГ ( $E = 0.39 \text{ В}$  отн. СВЭ).

Методом кулонометрического титрования электрогенерируемым бромом рассчитан электрохимический эквивалент АГ и число электронов при его окислении ( $n = 2$ ). Показана сходимость данных о восстановительных свойствах АГ, полученных методами потенциометрического и кулонометрического титрования, соответствующих двухэлектронному переходу при химическом окислении арабиногалактана.

## Определение содержаний палладия в присутствии золота в минеральном сырье

*Н.А. Колпакова, Э.В. Горчаков, З.С. Михайлова*

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

На основании химических и физико-химических исследований установлено, что палладий сопутствует не только платине, но и золоту. Сопутствие палладия с золотом можно объяснить близкими геохимическими их свойствами.

В анализируемых пробах, содержащих одновременно золото и палладий, при ИВ определении на вольтамперной кривой наблюдается двойной или совместный пик золота с палладием. В связи с этим мы не можем с определенной точностью определить содержание в пробе каждого из определяемых компонентов.

Нами проведены исследования по возможности определения палладия методом ИВ при различных соотношениях этих компонентов в пробе при использовании химических методов разделения или прямое определение с достоверной точностью палладия при разделении потенциалов пиков с использованием специальных электронно-вычислительных программ.

Для выяснения фазовой структуры осадка, представляющего собой наноструктуру, нами использован метод кулонометрии. Зная площадь под пиком ( $Q_i$ ) электроокисления каждого компонента сплава

можно оценить мольную долю компонента ( $X_i$ ) в изучаемом сплаве. Зная потенциал пика ( $E_n$ ) и характер его изменения с изменением мольной доли компонента сплава, можно оценить фазовую структуру сплава.

Для оценки потенциала пика палладия при электроокислении его из сплава с золотом разработана компьютерная программа разделения налагающихся пиков. Данный метод был использован для количественного определения палладия, электроконцентрирование палладия и золота на электроде приводит к образованию Au–Pd сплава в виде твердого раствора.

Другим альтернативным методом определения палладия (II) в присутствии золота (III) в анализируемой пробе является химическое восстановление золота (III) путем обработки раствора ультрафиолетовым облучением с добавлением органических соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08–05–99001) и гранта Президента РФ (НШ – 4658.2006.5).*



## Теория электродных процессов с участием антиоксидантов

*Е.И. Короткова, Ю.А. Карбаинов*

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

Решение фундаментальной проблемы, связанной с разработкой теории многостадийных электродных процессов в вольтамперометрии с поверхностными химическими реакциями, является одним из актуальных направлений современной электроаналитической химии антиоксидантов.

В данной работе одним из основных направлений является теоретическое обоснование механизмов влияния антиоксидантов на процесс электровосстановления кислорода ( $\text{ЭВ O}_2$ ), методическое обеспечение, разработка новых подходов и алгоритмов расчета кинетических параметров электродных процессов.

Данный доклад будет посвящен теоретическим аспектам электродных процессов с участием антиоксидантов.

Предполагается рассмотреть следующие механизмы электродных процессов с участием антиоксидантов:

- каталитический механизм с последующей химической реакцией диспропорционирования и частичной регенерацией деполяризатора в условиях линейной полубесконечной диффузии на примере катализа процесса  $\text{ЭВ O}_2$  катализатором;
- механизм ЕС в условиях линейной полубесконечной диффузии на твердых электродах с последующей химической реакцией псевдопервого порядка на примере процесса  $\text{ЭВ O}_2$  в присутствии антиоксидантов;
- механизм ЕСС с двумя параллельными химическими реакциями, осложняющими электродный процесс, в условиях линейной полубесконечной диффузии на примере процесса  $\text{ЭВ O}_2$  в смесях антиоксидантов, взаимодействующих друг с другом;
- механизм СЕС с предшествующей и последующей химическими реакциями, протекающими по параллельной схеме, в условиях линейной полубесконечной диффузии на примере процесса  $\text{ЭВ O}_2$  в присутствии антиоксидантов антиокислительной и антирадикальной природы;
- механизм  $\text{C}^*\text{ЕЕ}$  с предшествующей каталитической реакцией образования промежуточного соединения в условиях ограниченной диффузии на твердых электродах на примере восстановления серосодержащих антиоксидантов (глутатиона);
- механизм катализа лигандом  $\text{C}^*\text{Е}$  на примере окисления витамина В6 в условиях ограниченной диффузии на электроде, модифицированном фталоцианином Со.

## Определение ртути (II) методом катодной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом

*Е.А. Лейтес, А.Ю. Самарова*

*Алтайский госуниверситет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656099*

Множество работ посвящено определению ртути методом анодной инверсионной вольтамперометрии. В то же время практически отсутствуют работы по катодной вольтамперометрии, что связано с более высоким пределом обнаружения ртути данным методом [1]. Целью данной работы является изучение условий определения ртути (II) методом катодной вольтамперометрии, при которых предел обнаружения может быть снижен. Для повышения чувствительности определения используют разные способы, в том числе модифицирование поверхнос-

ти электрода. Так, при определении ртути методом анодной инверсионной вольтамперометрии, авторами [4] показано что только использование золота в качестве металла — модификатора позволяет получить условия ее устойчивого определения при низких концентрациях. В данной работе изучено электрохимическое поведение ртути методом катодной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом.

Исследования проводили на фоновом растворе универсальной буферной смеси с рН 1.81 и 0.1 М

$\text{HClO}_4$ . На углеродном электроде, модифицированном золотом, пик регистрируется при  $E = 0.0$  В. Установлено, что на углеродном электроде, модифицированном золотом чувствительность определения ртути примерно на два порядка выше, чем аналогичное определение на углеродном электроде без модификации. Зависимости тока восстановления ртути от ее концентрации в растворе получены при  $E = 0.4$  В,  $\tau_{\text{эл}} = 120$  с,  $V = 100$  мВ/с. Данные зависимости линейны в интервале концентраций  $4.0 \cdot 10^{-8}$ – $5.6 \cdot 10^{-7}$  М. Правильность методики определения ртути проверена методом «введено–найдено».

### Литература

1. Israel Y. Rapid polarographic determination of low concentrations of mercuric ion// *Analit.Chem.* — 1959. — т.31. — № 9. — С.1473.
2. Хустенко Л. А., Ларина Л. Н., Назаров Б. Ф. Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т.58, №3. С. 297–302.

## Влияние каталазы на процесс электровосстановления кислорода

*О.И. Липских, Е.И. Короткова*

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

В настоящее время терапия с включением антиоксидантов находит все большее применение при лечении ряда заболеваний. Среди ферментов антиоксидантной природы хорошо известна каталаза. Биологическая функция фермента состоит в защите биохимических систем клетки от токсического воздействия  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В данной работе изучается механизм влияния каталазы на процесс восстановления кислорода методом вольтамперометрии. В качестве модельной реакции используется процесс электровосстановления кислорода ( $\text{ЭВ O}_2$ ), идущий по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в клетках организма человека и животных. Методика эксперимента заключается в съемке вольтамперограмм катодного  $\text{ЭВ O}_2$  на ртутно-пленочном электроде

сначала в фоновом электролите (фосфатный буфер pH 6.86), а затем с добавкой анализируемого фермента [1].

Обобщив литературные данные и результаты работы, был сделан вывод о том, что в случае влияния каталазы на процесс  $\text{ЭВ O}_2$  имеет место последующая каталитическая реакция диспропорционирования с частичной регенерацией деполяризатора в условиях линейной полубесконечной диффузии.

### Литература

1. Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A. // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2005. 37. 1149–1154

## Перспективы развития высоковольтных электрохимических методов исследования и анализа в аналитической химии

*А.И. Мамаев<sup>1</sup>, В.А. Мамаева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Северская государственная технологическая академия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634070, г. Томск, пр. Академический, 8/2

Использование высоковольтных импульсных процессов и современного измерительного оборудования нового поколения создают широкие перспективы развития высоковольтных электрохими-

ческих методов исследования и анализа в аналитической химии.

Для высоковольтных импульсных процессов характерно наличие линейно восходящих и нисхо-

дящих фронтов изменения потенциала, причем скорость изменения потенциала составляет  $10^6$ – $10^8$  В/с. Создано измерительное оборудование, которое позволяет синхронно регистрировать электрические параметры (задающее и поляризующее напряжения и ток) при таких высоких скоростях изменения потенциала, то есть впервые появилась возможность построения вольтамперных зависимостей высоковольтных импульсных процессов. Причем регистрируется 2500 значений тока и напряжения в течение длительности одного импульса. То есть вольтамперная зависимость представляет собой образ, состоящий из множества точек.

Для создания физико-химической модели процесса поставлены и решены граничные задачи для анодной и катодной поляризации, получены уравнения теоретических вольтамперных зависимостей.

На основании фундаментальных исследований показано, что вид вольтамперной кривой существенно зависит от состава обрабатываемого материала, каждому сплаву соответствует своя, характерная только ему кривая, отображающая свойства сплава и его химический состав. Скорость электрохимических процессов, при микроплазменной обработке на различных материалах различна, что отражает форма вольтамперной кривой.

Форма и динамика изменения активной и емкостной составляющих тока высоковольтного процесса зависит не только от состава сплава, но и от состава и концентрации компонентов раствора электролита. Таким образом, предлагаемый метод перспективен как для анализа состава сплава, так и для анализа состава электролита.

---

## Микроплазменный метод для анализа металлов

*А.И. Мамаев<sup>1</sup>, Т.И. Дорофеева<sup>2</sup>, В.А. Мамаева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Северская государственная технологическая академия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634070, г. Томск, пр. Академический, 8/2

Микроплазменный метод применяется для обработки металлической поверхности материала с целью придания ему упрочняющих, защитных и декоративных характеристик. Многие работы, посвященные микроплазменному оксидированию, направлены на изучение влияния различных факторов на состав и физико-механических свойства формируемых покрытий.

Благодаря наличию современных компьютерных информационно-измерительных систем микроплазменный метод возможно использовать для анализа обрабатываемых металлов. Для этого анализируемый объект подвергается высоковольтному воздействию, при этом регистрируются значения тока, задающего и поляризующего напряжения с использованием трехэлектродной системы со вспомогательным электродом сравнения. Измерения, полученные на информационно-измерительном комплексе со скоростью развертки потенциала  $10^6$  В/с при наложении трапециевидной формы задающего импульса, автоматически преобразуются в вольтамперные кривые. Образ вольтамперной кривой, состоящий из 2500 точек, отражает малейшие отклонения в элементном составе и структуре

материала. А благодаря высокой корректности измерений (99.95 % [1]) возможно фиксировать эти отклонения, т. е. микроплазменный метод выступает в качестве аналитического метода. Причем, для анализа металлов используются значения снятых параметров при 10 секундах, это обусловлено тем, что при более длительной обработке на исследуемую поверхность материала наносится покрытие, что, непосредственно, мешает проведению анализа из-за влияния свойств наносимого покрытия на образ вольтамперной кривой. Далее происходит автоматическое сравнение полученной кривой с эталонным образцом и выявление отклонений. Весь анализ занимает около 15 секунд и не требует предварительной подготовки образца.

## Литература

1. Дорофеева Т.И. Дисс. «Моделирование начальных стадий формирования барьерного слоя на границе электрод–раствор при высоковольтном импульсном воздействии» канд. хим. наук. город: Томск, Институт физики прочности и материаловедения, 2006. 193 с.

## Исследование кинетики и механизма сложных электродных процессов высоковольтными электрохимическими методами

*А.И. Мамаев<sup>1</sup>, Т.И. Дорофеева<sup>2</sup>, В.А. Мамаева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Северская государственная технологическая академия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65  
<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634070, г. Томск, пр. Академический, 8/2

Вольтамперные зависимости в аналитической химии несут богатую информацию о кинетике и механизме электродных процессов, они нашли широкое применение в электрохимии и аналитической химии не только для количественного определения, но и для исследования сложных электродных процессов. В высоковольтной электрохимии впервые получены вольтамперные зависимости в течение длительности одного импульса, которые необычайно перспективны для исследования кинетики и механизма высоковольтных импульсных электродных процессов на границах раздела электрод–электролит и жидкость–жидкость, а также для количественного анализа продуктов этих электродных процессов, диагностики материала электрода, состава электролита и органической жидкости.

Исследование кинетики и механизма высоковольтных импульсных процессов на границах раздела электрод–электролит и двух несмешивающихся жидкостей особенно актуально, так как это сложные многостадийные процессы. При высоковольтном импульсном воздействии на границу раздела фаз начинает формироваться барьерный слой, и свойства образующихся продуктов непосредственно связаны со скоростью и природой процессов, протекающих на начальных стадиях образования барьерного слоя. Развитие теории, математически

описывающей начальные стадии формирования барьерного слоя, позволило создать измерительное оборудование для исследования и управления высоковольтными процессами. Форма вольтамперных зависимостей на начальных стадиях формирования барьерного слоя зависит от кинетики и механизма электродных процессов, протекающих на границе раздела фаз, которые в свою очередь, зависят от состава материала электрода, состава и концентрации компонентов электролита, состава органической жидкости, а также электрических режимов.

Вольтамперная зависимость является новым инструментом исследования природы явлений, происходящих в микроплазменном импульсном режиме при формировании наноструктурных керамических покрытий на границе электрод–электролит и продуктах органического синтеза на границе двух несмешивающихся жидкостей. Знание динамики изменения вольтамперных зависимостей от различных факторов позволяет прогнозировать, контролировать и управлять процессами формирования покрытий, то есть конструировать покрытия с заданными характеристиками и различными функциональными свойствами, а также управлять процессами синтеза.

## Применение электрохимических методов при контроле витаминно-минерального состава грудного молока

*О.А. Мартынюк<sup>1</sup>, Г.Б. Слепченко<sup>1</sup>, Е.Г. Черемпей<sup>1</sup>, И.А. Хлусов<sup>2</sup>, Н.М. Дубова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>2</sup>ООО «Сибмеданалит», г. Томск, 634021, ул. Сибирская, 31

Электрохимические методы контроля находят все большее применение для определения токсичных элементов и веществ, а также их метаболитов в биосубстанциях, фармакокинетических и фармацевтических исследованиях. Это объясняется тем, что наряду с другими методами, применяемыми в настоящее время для контроля биосубстанций (ВЭЖХ, спектрометрия и др.), электрохимичес-

кие методы позволяют определять содержание органических и неорганических веществ с высокой точностью благодаря своей чувствительности, экспрессности, селективности и разрешающей способности, используя малые навески пробы, что очень важно при анализе.

Нами исследована возможность использования метода амперометрического титрования для опре-

деления ряда компонентов (ионов кальция, хрома, фторид-ионов и аскорбиновой кислоты) в грудном молоке. Авторами разработан оригинальный алгоритм пробоподготовки грудного молока из одной пробы для вольтамперометрического многоэлементного определения, как микроэлементов, так и водорастворимых витаминов. При многоэлементном анализе проб грудного молока подобраны и оптимизированы стадии сухого и мокрого озоления с использованием смеси азотной кислоты и перекиси водорода, обладающей достаточно высокой окислительной способностью, а также оптимизированы этапы «мягкой» пробоподготовки для определения витамина С и витаминов группы В. Для предотвра-

щения потерь мышьяка и селена применена стадия обработки нитратом магния при определенном температурном режиме.

По разработанной методике проанализированы более 40 проб грудного молока кормящих матерей. Разрабатываемая методика будет использоваться на создаваемой универсальной, портативной установке для определения жизненно-важных нутриентов, дефицит которых характерен для жителей Томской области. При этом планируется значительно сократить время анализа и объем пробы, что позволит упростить и оперативно проводить диагностику, профилактику и лечение.

---

## Технология изготовления композитных электродов

*Д.М. Медведев, А.Н. Мержа, А.В. Заичко, Г.Н. Носкова*

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

В последнее время во всем мире растет интерес к использованию в электрохимических методах анализа композитных электродов. При этом их применение в амперометрических и вольтамперометрических измерениях предъявляет к ним ряд высоких требований. Основное из них — высокая чувствительность, являющаяся следствием максимального соотношения сигнал — помеха. В данной работе проведены исследования по выбору оптимальных условий изготовления углеродсодержащих композиционных электродов (УСЭ) по следующей схеме: внутренняя полость полиэтиленового корпуса электрода с установленным токоотводящим контактом заполняется посредством впрыска под давлением расплавленной смесью углеродной сажи и термопластичных полиолефинов. На характеристики электродов оказывают влияние следующие условия изготовления: давление, температура впрыскиваемой смеси и ее состав. Более высокая чувствительность изготовления электродов достигается при содержании сажи в смеси на уровне 25–28 % и использовании в качестве связующего полиэтилена.

Применение УСЭ в практике вольтамперометрического анализа показало, что наибольшие величина и стабильность аналитического сигнала при

определении серебра, селена, ртути, мышьяка и железа, обеспечиваются только в тех случаях, когда боковая поверхность углеродного композита тщательно изолирована от аналита. Даже небольшой изъём упаковки вызывает неконтролируемое увеличение мешающего сигнала (уменьшается соотношения сигнал—помеха).

Добиться сплавления связующего компонента композита и полиэтиленового корпуса можно путем варьирования их температурой в момент впрыскивания смеси. Для применяемых нами материалов оптимальная температура углеродного композита находится в пределах 160–170 °С, а температура корпуса — 105–115 °С. При более высоких температурах происходит сминание корпуса электрода, а при меньших — отсутствует сплавление материала корпуса и связующего.

Основываясь на результатах проведенных исследований, был разработан технологический процесс изготовления композиционных углеродных электродов (до 10 штук в час), обеспечивающий их высокую чувствительность и стабильные метрологические характеристики.

## Определение ионов свинца и меди в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии

О.П. Михайлова, И.Е. Стась

Алтайский госуниверситет, Барнаул

Для пробоподготовки природных вод различного происхождения в настоящее время широко используется ультрафиолетовое облучение (УФО), приводящее в присутствии фотоактивных веществ к деструкции ПАВ, снижающих чувствительность аналитического применения. Наши исследования показали, что воздействие электромагнитного поля высокой частоты (ВЧ) приводит к десорбции ПАВ с поверхности электрода, не разрушая их, и уменьшая, тем самым, блокировку поверхности электрода. В данной работе приведена сравнительная оценка эффективности воздействия на анализируемый раствор УФО и ВЧ воздействия. Результаты построения градуировочных графиков показали (табл. 1), что максимальная чувствительность определения

достигается при облучении системы электрод–раствор ВЧ полем (максимальный наклон градуировочного графика).

Определение содержания ионов Pb и Cu в жидкой фазе снеговых проб проводили (табл. 2): без предварительной пробоподготовки ( $t_s = 1$  мин,  $E_s = -0.7$  В); при облучении УФ (фон — 0.02 М НСООН,  $t_{\text{УФО}} = 20$  мин); при воздействии ВЧ поля экстремальной ( $f^*$ ) частоты (без добавления фона,  $t_{\text{ВЧ}} = 5$  мин). Результаты свидетельствуют о том, что при облучении раствора ВЧ полем в наибольшей степени устраняется мешающее влияние ПАВ природного происхождения.

Таблица 1

Элемент	Способ пробоподготовки	Уравнение	Коэффициент корреляции
Pb	ВЧ (50 МГц)	$I = -4.71 \cdot 10^{-7} + 15.3C$	0.9985
	УФО	$I = -1.45 \cdot 10^{-7} + 9.86C$	0.9937
	Без облучения	$I = 1.96 \cdot 10^{-7} + 4.05C$	0.9829
Cu	ВЧ (50 МГц)	$I = 3.90 \cdot 10^{-7} + 1.93C$	0.9780
	УФО	$I = 0.821 \cdot 10^{-7} + 1.50C$	0.9869
	Без облучения	$I = 2.86 \cdot 10^{-7} + 0.70C$	0.8296

Таблица 2

№ пробы	Элемент	C ± δ, мкг/л		
		Без облучения	УФО	$f^*$ , МГц
1	Pb	$4.0 \pm 0.7$	$5.4 \pm 1.1$	$6.3 \pm 0.3$
	Cu	$1.3 \pm 0.5$	$1.6 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.3$
2	Pb	$16 \pm 1.7$	$20 \pm 2.0$	$22 \pm 1.4$
	Cu	$3.5 \pm 0.7$	$7.0 \pm 0.8$	$9.5 \pm 0.4$

## Определение макроколичеств нитрита методом прямой вольтамперометрии на золотом ансамблевом микроэлектроде (ЗАМЭ)

М.Л. Москалева, Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, А.Н. Мержа

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

Актуальность определения макроколичеств нитрит-ионов обусловлена высокой токсичностью и канцерогенностью их соединений (ПДК в воде = 3 мг/л).

Методом прямой вольтамперометрии исследовано анодное окисление и катодное восстановление

$\text{NO}_2^-$  на золотом микроансамблевом электроде на различных фонах: фторид натрия, сульфат натрия, нитрат калия, гидрофосфат калия.

Во всех фоновых растворах с добавкой  $\text{NO}_2^-$  на катодной вольтамперограмме при потенциале — минус 0.9 В, на анодной — при 0.8 В в режиме первой

производной регистрируется пик тока, зависящий от концентрации  $\text{NO}_2^-$  в растворе, что позволяет использовать его в качестве аналитического сигнала. На ток пика оказывают влияние: параметры электрохимической обработки поверхности электрода, природа и концентрация фонового электролита, скорость развертки потенциала.

Фоновым раствором, обеспечивающим более высокую чувствительность при анодной развертке потенциала (от 0.0 до 1.0 В) является 0.002 М сульфат натрия, подкисленный до pH 3 серной кислотой; при катодной развертке потенциала (от 0 до минус 1.3 В) — 0.005 М фторид калия.

Наблюдается линейная зависимость высоты пика от концентрации  $\text{NO}_2^-$  при анодной развертке потенциала в двух диапазонах — от 0.0010 до

0.075 мг/л (прямая выходит из нуля) и от 0.080 до 1.0 мг/л (прямая не выходит из нуля); при катодной развертке — в диапазоне 0.0005–0.045 мг/л (прямая выходит из нуля). Хотя чувствительность определения  $\text{NO}_2^-$  методом катодной вольтамперометрии выше, но оно требует применения инертного газа для устранения мешающего влияния кислорода. На ток анодного пика  $\text{NO}_2^-$  присутствие кислорода не влияет. Это, а также более широкий диапазон линейности градуировочного графика, делает определение  $\text{NO}_2^-$  при анодной развертке потенциала более предпочтительным. Определению не мешает 10000-кратный избыток нитрата и 100-кратный избыток хлорида, что позволяет использовать данную методику при анализе природных вод.

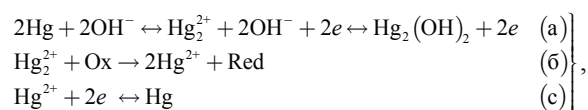
## Моделирование ЕСЕ механизма электрохимической реакции восстановления пероксинитрита на ртутном пленочном электроде

Б.Ф. Назаров<sup>1</sup>, Э.А. Захарова<sup>1</sup>, Е.В. Ларионова<sup>1</sup>, Г.Г. Вайлдгуз<sup>2</sup>, Р.Г. Комптон<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>2</sup>Университет Оксфорда, Великобритания

В работе [1] экспериментально исследована электрохимическая кинетика восстановления пероксинитрита, в которой показано, что наблюдающиеся при анодной развертке катодные (обратные) пики можно объяснить ЕСЕ механизмом. В данной работе проведено математическое моделирование процесса электрохимического восстановления пероксинитрита ( $\text{Ox}$ ), протекающего на ртутно-пленочном электроде в щелочной среде по схеме:



где (а) и (с) — электрохимические стадии, (б) — стадия необратимого химического восстановления окислителя  $\text{Ox}$ .

При моделировании сделаны допущения: химическая стадия необратима, произвольного порядка по всем компонентам химической реакции, транспорт осуществляется только подводом окислителя к поверхности электрода диффузией, концентрации окисленных форм металла на поверхности электрода определяются навязанным потенциалом

$E(t) = E_{t=0} + W$ , где  $E(t)$  — текущий потенциал, а  $E_{t=0}$  — начальный потенциал электрода,  $W$  — скорость изменения потенциала,  $t$  — время. Теоретическое уравнение для потока пероксинитрита на плоский ртутный электрод получено методом, изложенным в [2], с учетом того, что в качестве краевых условий принимались кинетические уравнения химических реакций на поверхности электрода. Расчеты показали, что в процессе восстановления пероксинитрита увеличивается скорость электрохимических стадий (а) и (с). Полученные теоретические результаты для первого порядка по окислителю и дробному порядку (половинному) по металлу удовлетворительно совпадают с результатами работы [1] и объясняют необычную зависимость тока пика пероксинитрита от скорости изменения потенциала и концентрации.

## Литература

1. Е.А. Zakharova, Т.А. Yurmazova, В.Ф. Nazarov, G.G. Wildgoose,
2. R.G. Compton // New Journal of Chemistry. 2007, 31, Р. 394–400.
3. Б.Ф. Назаров, А.Г. Стромберг // Электрохимия. 2005. 41. №1. С. 49–68.

## Разработка математической модели начальных стадий появления точечной коррозии на плоской границе двух фаз металл–электролит

*Б.Ф. Назаров<sup>1</sup>, Т.А. Трифонова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Опасность точечной коррозии заключается в том, что разрушение металла во многих случаях имеет сквозной характер. Обычно точечная коррозия наблюдается в том случае, когда металл находится на границе пассивного и активного состояний. Точечная коррозия особенно типична для пассивирующихся металлов (хром, алюминий, хромоникелевые стали и др.) и возникает в результате повреждения в отдельных участках пассивной пленки. Другие участки пленки в образующейся гальванической системе могут играть роль катодов, что при малой поверхности анодов (поврежденных участков пленки) способствует распространению коррозии вглубь металла. Однако приемлемые методы контроля за неравномерностями потенциала (концентрациями) вдоль поверхности, приводящими к нарушению сплошности, отсутствуют.

В данной работе проведено математическое моделирование начальных стадий язвенной точечной коррозии на плоской границе двух фаз металл–электролит, основанное на следующие допущениях:

Пассивирующая пленка, например, гидроокиси на поверхности металла образуется быстро.

Локальное разрушение пленки не совсем случайное (детерминированный хаос). В первом приближении между язвенной коррозией и фигурами Хладни существует прямая связь.

Случайный характер обусловлен распространением возмущений согласно уравнению Гельмгольца для сложных билиардов, типа стадиона.

В работе рассчитаны некоторые частные случайные распределения потенциала вдоль поверхности металла характерные для Гауссовых унитарных ансамблей, динамической дзета-функции, оставляющие реальный экспериментально наблюдаемый след на поверхности металла.

На основании проделанных расчетов предложена схема измерения неравномерности локальных поверхностных параметров границы раздела двух фаз металл–электролит в процессе коррозии: потенциал, ток, поверхностная концентрация ионов металла, концентрация анионов.

## Безэлектролитный псевдородный электрод сравнения и датчики для измерения коррозионной активности грунта

*Б.Ф. Назаров, Ю.А. Иванов*

Томский политехнический университет, ООО «Техноаналит», 634050, Томск, пр. Ленина, 30

Подземные трубопроводные нефтегазопроводы пролегают в сложных и разнообразных географических и климатических условиях. При этом состав грунта, влияющий на скорость коррозии в зависимости от протяженности магистрали, изменяется в широких пределах. Немаловажное значение имеет и труднодоступность к трубопроводу из-за малонаселенности многих территорий его пролегания.

В данной работе приводятся результаты работы по разработке электродов, приборов и методов, позволяющих решить задачу контроля коррозионной активности грунта и параметров катодной защиты трубопроводов, как в стационарном (автономном),

так и в переносном режиме. Например, разработан безэлектролитный электрод сравнения (БЭС-1) продолжительного действия, предназначенный для контроля за поляризационным потенциалом трубы по весу меньше Западно-Европейского аналога (Model CU–DC) примерно в 500 раз (см. таблицу).

На базе электрода сравнения БЭС-1 создан компактный блок датчиков, представляющий набор миниатюрных инертных и ион-селективных электродов. Блок датчиков размещен на заостренном наконечнике зонда и предназначен для исследования коррозионной активности грунта при проектировании и контроля параметров катодной защиты магистральных трубопроводов при их эксплуатации.



Марка электрода	БЭС-1	Model CU–DC
Пот-циал, В отн. вод. эл.	–0.240	<b>0.340</b>
Вес, кг	0.050–0.100	<b>28.000</b>
Режим работы	Переносный, стационарный	<b>Стационарный</b>
Срок эксплуатации, год	Более 10 лет	<b>10</b>

Кроме того, датчики в сочетании с предложенным нами дробным интегрированием позволяют измерять концентрации коррозионно-активных веществ не только в грунте, но и на поверхности металлических подземных сооружений.

Разработки ведутся при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере.

## Расчет характеристик вольтамперных кривых в методе инверсионной вольтамперометрии

В.А. Немов

Вычислительный центр ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия  
680063, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65

Математическое моделирование электродного процесса на ртутном пленочном электроде в потенциодинамической инверсионной вольтамперометрии с линейной разверткой поляризующего напряжения (ПДИВ ЛП) сведено к решению краевой задачи с привлечением оригинального дополнительного краевого условия (ДКУ). Результат получен в форме уравнения вольтамперной кривой, выраженного в явном виде

$$i_a = P_{\text{ш}} \Psi_{\text{нс}} = K_a SC^0_R \quad (1)$$

Проведенный нами анализ уравнения (1) позволил предложить простые интерполяционные формулы для расчета характеристик анодного пика: константы анодного тока ( $K_a$ ), ширины полупика ( $\beta_{0.5}$ ), потенциала пика ( $\rho_n$ ). Эти формулы представляют функциональную зависимость характеристик пика от экспериментально значимых параметров  $\gamma$ ,  $\rho$  и  $\rho_{0.5}$ , выраженных в безразмерном виде. Для вычисления константы анодного тока в интервале  $\gamma = 0.8 - \infty$  и  $\rho_{0.5} = -\infty - +\infty$  предложена общая формула:

$$K_a = P_{\text{ш}} \Psi_{\text{нс}} = 2K_{\text{ш}} / (1.14 + [2.14 + \text{th}(0.5(\rho_{0.5} - 4))\sqrt{\gamma}]), \quad (2)$$

где:  $K_{\text{ш}} = P_{\text{ш}} \Psi_{\text{ш}} = zF(zF/RT)^{0.5}(wD_R)^{0.5}\Psi_{\text{ш}}$ ;  $\rho_{0.5} = (zF/RT)(\phi_{0.5} - \phi_p)$ ;  $\gamma = (RT/F)\varepsilon^2 = (RT/F)D_R/(\ell^2zw)$ ;  $\text{th}$  — гиперболический тангенс;  $\ell$  — толщина ртутной пленки;  $w$  — скорость изменения потенциала;  $z$  —

число электронов;  $\phi_{0.5}$  — потенциал полуволны;  $\phi_p$  — равновесный потенциал.  $\Psi_{\text{ш}}$  является функцией Шевича, описывающей диффузионный процесс в случае полубесконечной диффузии, а  $\Psi_{\text{нс}}$  — в случае несимметричной ограниченной диффузии. Остальные обозначения общепринятые.

В области предельных катодных потенциалов ( $\rho_{0.5} \rightarrow 10$ ) (W.T. de Vries), из формулы (2) в частном случае получаем  $K_a = 1.75K_{\text{ш}}/(1 + 2.75\sqrt{\gamma})$  (3). Ширина полупика в безразмерном виде  $\beta_{0.5}$  вычисляется по формуле

$$\beta_{0.5} = \beta_{0.5}^{\circ} / (1 + 0.95[1 + \text{th}(0.16 + \lg \gamma)]), \quad (4)$$

где:  $\beta_{0.5}^{\circ}$  — ширина полупика при полубесконечной диффузии ( $\gamma = 0$ ). Потенциал пика в безразмерном виде рассчитывается по формуле

$$\Delta \rho_n - \rho_{0.5} = -1.1 (1 + \lg \gamma). \quad (5)$$

В области потенциалов близких к потенциалу полуволны ( $\rho_{0.5} \rightarrow 0$ ) из (2) в частном случае получаем

$$K_a = 1.75K_{\text{ш}} / (1 + \sqrt{\gamma}), \quad (6)$$

ширина полупика вычисляется по формуле

$$\beta_{0.5} = \beta_{0.5}^{\circ} / (1 + 3.5[1 + \text{th}(\lg \gamma - 0.15)]), \quad (7)$$

а потенциал пика рассчитывается по формуле  $\Delta \rho_n = 0.8[1 + \text{th}(0.03 - \lg \gamma)]$ .

## Применение углеродсодержащих композитных электродов в вольтамперометрических методах анализа

*Г.Н. Носкова, Д.М. Медведев, А.В. Заичко, Э.А. Захарова, Е.Е. Елесова*

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

Применение смеси сажи (25–28 %) и полиэтилена для последующего формования композита по технологии «клитье под давлением» позволило получить углеродсодержащий композитный электрод (УСЭ), сочетающий в себе положительные характеристики как твердых углеродных (стабильная геометрия рабочей поверхности), так и угольно-пастовых электродов (обновление рабочей поверхности срезанием). УСЭ использовали для определения Au, Pd, Ag методом инверсионной вольтамперометрии. Разработанная и аттестованная методика определения серебра позволяет проводить его определение в водах на уровне 0.1–10 мкг/л.

Путем электрохимического нанесения благородных металлов на поверхность УСЭ готовили индикаторные электроды, которые по их свойствам можно отнести к ансамблевым микроэлектродам. Их отличительными особенностями являются: высокое соотношение сигнал/помеха при абсолютных токах пиков на уровне 0.5–100 нА, возможность работы с сильно разбавленными фоновыми растворами, сохранение стабильных характеристик в течение длительного времени (1–2 месяца в режиме

постоянного использования), легкость обновления поверхности. Путем варьирования режимами нанесения золота и электрохимической обработки УСЭ выбраны условия приготовления золотых ансамблевых микроэлектродов (ЗАМЭ), позволяющих селективно определять широкий круг веществ (а в некоторых случаях и их форм) из их смесей.

С применением ЗАМЭ разработаны методики определения As (III), Hg (II) на уровне 0.02–50 мкг/л; Cu (II) и Se — 0.1–100 мкг/л методом инверсионной вольтамперометрии; Cr (VI), Cr (III), Fe (II), Fe (III),  $\text{NO}_2^-$  на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  М,  $\text{SO}_3^{2-}$ , трилона Б, муравьиной и аскорбиновой кислоты на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  М методом прямой вольтамперометрии. Методом циклической вольтамперометрии установлено наличие домонослойных оксидов золота на поверхности ЗАМЭ и их положительная роль, предположительно в качестве катализаторов и медиаторов, в электрохимических процессах.

Начаты работы по исследованию структуры пленок, нанесенных на поверхность УСЭ, ЗАМЭ методом вольтамперометрии.

## Использование металлических молибдена и вольфрама в качестве электродов для комплексометрического потенциометрического титрования ионов хрома (III)

*Ж.Т. Нуртаева, З.Х. Кунашева, Д.К. Мендалиева*

*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,  
Республика Казахстан, 090009, ЗКО г. Уральск, ул. Жангир хана, 51*

Потенциометрическое определение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  представляет собой интерес не только для потенциометрии, но и для эколого-аналитического контроля объектов окружающей среды. Нами были получены положительные результаты по изучению электроаналитических характеристик малоисследованных и представляющих несомненный практический интерес электродов на основе металлических молибдена и вольфрама в растворах ионов хрома (III) методом прямой потенциометрии [1]. Полученные экспериментальные данные позволили использовать исследуемые электроды в вариантах потенци-

ометрического титрования. Было проведено титрование растворов нитрата хрома (III) с использованием комплексообразующих реагентов трилона Б и 8-оксихинолина. Подобранные титранты являются аналитическими реагентами на катионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Учитывая обнаруженную pH-чувствительность молибденового и вольфрамового электродов [2], титрование проводили в среде буферного раствора с pH-6.5. Показано, что экспериментальные кривые потенциометрического титрования характеризуются хорошо воспроизводимыми скачками потенциалов. Кривые титрования ионов хрома (III)  $10^{-1}$  М

раствором трилона Б на молибденовом электроде характеризуются скачком в области потенциалов 415–343 мВ. Аналогичные исследования провели на вольфрамовом. Показано, что скачок потенциала в этих условиях наблюдается в области 215–200 мВ. Титрование раствором 8-оксихинолина на молибденовом электроде дает скачок в области 695–610 мВ, на вольфрамовом — 654–592. Полученные экспериментальные данные указывают на возможность

использования исследованных электродов в потенциометрическом определении ионов хрома (III).

### Литература

- 1 Нуртаева Ж.Т., Кунашева З.Х., Мендалиева Д.К. // Научный журнал МОН РК «Поиск». 2007г. №3. С 18–21.
2. Нуртаева Ж.Т., Кунашева З.Х., Мендалиева Д.К. // Вестник КарГУ. Серия химическая. 2008 г. №1. С. 27–31.

## Оптимизация выбора фонового электролита в методе ИВА при использовании лазерного излучения

*Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов, Н.Н. Пенчукова*

*Алтайский государственный университет, Барнаул*

В инверсионной вольтамперометрии (ИВА) при выборе фонового электролита учитываются несколько критериев, одним из которых является достижение наименьшего предела обнаружения. Целью данной работы было определение оптимальных фоновых растворов для улучшения чувствительности при определении ионов свинца при использовании низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ).

Исследовались растворы LiCl, NaCl, KCl, KI, KBr, KF, NaF, KClO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, с концентрацией 0.1 М с добавками электроактивного компонента (ионов свинца) в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  М. Для этих же фоновых растворов без добавок электроактивного компонента исследовалось сопротивление системы R без НИЛИ и после облучения системы лазерным излучением в течение 1 часа. Как показали проведенные нами исследования по изменению наклона фоновой линии (а значит, по изменению сопротивления электродной системы) под действием НИЛИ можно спрогнозировать изменение чувствительности метода под действием НИЛИ. Если при воздействии на систему лазерного излучения фоновая линия становится более пологой (т. е. сопротивление увеличивается),

то чувствительность метода под действием лазера увеличивается, что хорошо заметно для растворов LiCl, NaCl, KCl, KI. Напротив, если под действием НИЛИ сопротивление раствора практически не изменяется, то и чувствительность метода не изменяется (например, при использовании в качестве фонового раствора KClO<sub>4</sub>) или даже уменьшается (в растворах K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KBr). Исключением являются фториды натрия и калия — при малом изменении сопротивления раствора чувствительность определения ионов свинца при применении НИЛИ улучшается. Как правило, если изначально сопротивление раствора было достаточно большим ( $R \approx 250 \cdot 10^{-5}$  Ом при площади электрода 0.13 см<sup>2</sup>), то под действием НИЛИ большого улучшения чувствительности метода ожидать не приходится. Таким образом, не проводя многочисленных измерений аналитического сигнала определяемого элемента в присутствии конкретного фонового раствора без НИЛИ и при его наложении можно по изменению наклона фоновой линии спрогнозировать изменение чувствительности метода при использовании низкоинтенсивного лазерного излучения.

## Стабильность поверхности угольно-пастовых электродов, модифицированных наночастицами меди

Д.О. Перевезенцева, А.В. Коршунов

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

Для повышения чувствительности и снижения предела обнаружения в электроанализе модифицируют поверхность индикаторного электрода наночастицами благородных металлов [1]. Задачей настоящего исследования являлось изучение стабильности угольно-пастовых электродов (УПЭ), модифицированных наночастицами неблагородных металлов.

В работе исследовали стабильность поверхности УПЭ, модифицированных наночастицами меди, полученными с помощью метода электрического взрыва проводников [2] в различных фоновых электролитах. Характеризацию наночастиц меди проводили при помощи методов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Рабочие характеристики УПЭ, модифицированных наночастицами меди, изучали методом циклической вольтамперометрии (ВА) по форме аналитического сигнала (АС). Поверхность электрода в зависимости от времени работы изучали при помощи оптического металлографического микроскопа.

Для выяснения природы АС на исследуемом электроде в фоновом электролите 0.1 М NaClO<sub>4</sub> проведено сравнение АС, обусловленных окисли-

тельно-восстановительными процессами с участием фаз, входящих в состав пасты на УПЭ, модифицированных наночастицами меди, оксидами меди (I) и (II) и медного электрода методом циклической ВА. На анодной ветви вольтамперограммы на УПЭ, модифицированном наночастицами меди, получен АС с максимумом при потенциале +0.2 В (нас. х.с.э.), что обусловлено протеканием процесса электрохимического окисления оксида меди (I) в оксид меди (II). На катодной ветви вольтамперограммы АС отсутствует. Многократная регистрация вольтамперограмм приводит к уменьшению АС ввиду изменения состава частиц меди. Методом оптической микроскопии показано, что структура поверхности УПЭ до и после снятия циклических вольтамперограмм не изменяется, следовательно, поверхность УПЭ стабильна.

### Литература

1. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. № 9. С. 903–915
2. Ильин А.П. // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 3. С. 94–96

## Изучение влияния озона на стадии пробоподготовки сахара при вольтамперометрическом определении ртути

В.М. Пичугина, Г.Б. Слепченко

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

Ртуть — весьма опасный яд кумулятивного действия, поэтому ее содержание в сахаре строго регламентировано и составляет 0.01 мг/дм<sup>3</sup>. При анализе различных объектов на валовое содержание ртути возникает ряд проблем как общих для всех методов анализа, так и специфических для ИВ-устранение мешающего влияния органической матрицы на стадии пробоподготовки. Проведены исследования по изучению влияния озона на степень извлечения ртути: от навески пробы и времени воздействия. Для выбора условий пробоподготовки сахара проведено сравнение окислительного действия H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии концентрированной HNO<sub>3</sub> на стадиях

мокрого озонирования и обработки пробы с использованием озона. Эффективность пробоподготовки оценивалась совпадением результатов анализа от двух добавок стандартного раствора ртути.

Проба сахара	Содержание Hg, мг/кг	
	Пробоподготовка с озонированием	Мокрое озонирование
Сахар Краснодарский	0.052 ± 0.012	0.089 ± 0.018
Сахар кусковой	0.025 ± 0.005	0.050 ± 0.010
Сахар Алтайский	0.085 ± 0.017	0.17 ± 0.02

Выяснено, что пропускание озона через растворенную пробу органическую матрицу не разлагает даже в течение 3 минут, хотя есть указания на эффективность его использования.

Таким образом, для пробоподготовки сахара выбрано химическое окисление пробы смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$

## Нанокompозитные электроды на основе систем «углерод–платиновый металл» и их использование в амперометрических датчиках для определения водорода и кислорода в газовых смесях

А.Ю. Предеин, П.С. Галкин, В.Н. Митькин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, 630090, Новосибирск, Россия

Целью настоящей НИР являлась разработка нанокompозитных электродов, в состав которых входят агрегаты наноразмерных частиц мезопористых углеродных материалов, а также тонкодисперсные платина или палладий, для создания эффективных амперометрических датчиков на водород и кислород.

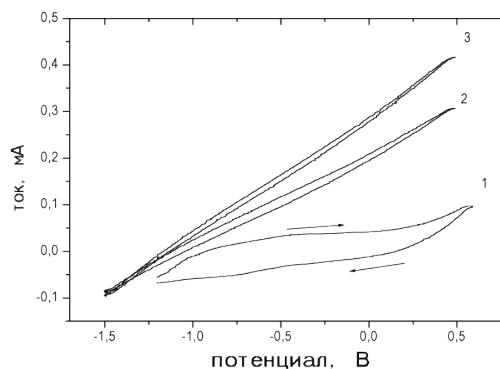
Изучены параметры процессов изготовления лабораторных макетов высокопористых мембранных электрохимических нанокompозитных сенсоров в системах «углерод–платиновый металл» и электродов пленочного типа и исследованы их рабочие характеристики при амперометрическом определении  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в газовых средах, а также амперометрических датчиков на растворенный в воде  $\text{O}_2$ .

Показано, что макеты лабораторных датчиков с нанокompозитными электродами на основе систем «углерод–платиновый металл» различного состава показывают характеристики разной формы (линейную, с насыщением, S-образную). Чувствительность макетов датчиков, по данным испытаний, в т.ч. с изменяющейся влажностью, составила  $\sim 0.2\text{--}3.5 \text{ mA/cm}^2$  в расчете на чистый  $\text{H}_2$ .

На рисунке представлены вольтамперные характеристики датчика на разных составах газа в области небольших концентраций  $\text{H}_2$  при скорости развертки потенциала  $10 \text{ mV/s}$ . Датчик показывает выраженную водородную функцию (1 — 0 %  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ , 2 — 6.2 %  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ , 3 — 11 %  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ ).

Испытания нанокompозитных электродов в лабораторных макетах сенсоров типа Кларка для обнаружения растворенного кислорода показали возможность выделения сигнала, зависящего от наличия кислорода в газе.

Предложена феноменологическая модель работы нанокompозитных амперометрических сенсоров на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Наиболее перспективным направлением развития исследований на последующих этапах НИР следует считать проработку конструкций лабораторных макетов высокопористых мембранных электрохимических сенсоров и электродов пленочного типа для электроаналитического определения кислорода и водорода в газовых средах.



## Вольтамперометрическое определение родия с использованием кислотного хромового темносинего

П. Рыдчук, А. Тимошук, С. Тимошук

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, 79005 ул. Кирилла и Мефодия, 6

Использование органических реагентов в аналитической химии платиновых металлов, в большинстве случаев, позволяет улучшить метрологические характеристики определения, повысить экспрессность, точность и селективность методик. В последнее время находят более широкое применение азокрасители с разного рода заместителями. Для вольтамперометрического определения родия нами использован азокраситель — кислотный хромовый темносиний. Кислотный хромовый темносиний восстанавливается на ртутном капельном электроде в одну стадию (потенциал катодного пика —  $-0.38$  В (рН 4.0). Зависимость катодного тока восстановления от кислотности среды указывает на участие двух ионов водорода в электрохимическом процессе, что хорошо согласуется с известными литературными данными. С добавлением к раствору азокрасителя ионов Rh (III) наблюдается появление дополнительного пика с потенциалом восстановления  $-0.73$  В, который соответствует восстановлению комплексного соединения платиноида с азокрасителем. При этом потенциал первого пика восстановлению кислотного хромового темносинего

сдвигается в катодную область. Природа тока восстановления обоих пиков преимущественно адсорбционная. С ростом концентрации металла в растворе природа тока становится менее адсорбционной и приближается к диффузионной. Кроме этого, высота пика при потенциале  $-0.43$  В уменьшается, а пика с потенциалом  $-0.73$  В возрастает прямо пропорционально концентрации металла в растворе. Метрологические характеристики определения родия с использованием дополнительного пика показали низкую чувствительность и недостаточную селективность определения. Нами разработана методика определения родия за снижением пика восстановления азокрасителя в широком диапазоне линейной зависимости с нижней определяемой концентрацией  $\approx 10^{-6}$  М. В сравнении с известными методиками определения родия по каталитическим токам водорода разработанная методика существенно уступает в чувствительности, однако характеризуется более четкими пиками восстановления и лучшей воспроизводимостью и может быть рекомендована для вольтамперометрической стандартизации растворов родия низких концентраций.

## Применение титанового электрода при определении ионов кобальта и никеля методом прямой потенциометрии

С.С. Сатаева, З.Х. Кунашева, Д.К. Мендалиева

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,  
Республика Казахстан, 090009, ЗКО г. Уральск, ул. Жангир хана, 51

В настоящее время проявляется большой интерес к разработке различных сенсоров (индикаторных электродов) для анализа состава жидких сред. Медицина, биология и многие технологические процессы нуждаются в разработке чувствительных, надежных, миниатюрных и дешевых сенсоров /электродов/ для контроля концентрации (активности) различных ионов. Обычно для решения этих задач применяются индикаторные электроды.

В связи с этим целью данной работы явилось создание электрода с более высокими эксплуатационными характеристиками и изучение его электроаналитических свойств: т. е. электродной функции, рН-

зависимости, времени отклика, воспроизводимости и крутизны полученной зависимости потенциала от концентрации

Изготовленный из чистого титана электрод обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов прямой потенциометрии в растворах ионов кобальта и никеля.

После проведения ряда поисковых опытов было обнаружено следующее: время установления потенциала предложенной электродной системы — 20–30 с., результаты измерений достаточно воспроизводимы. При соблюдении постоянства рН и ионной силы растворов зависимости  $E = f(C)$

остаются прямолинейными в широкой области концентраций —  $10^{-6}$ – $10^{-1}$  моль/л. Положительные результаты исследований титанового электрода в солях  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  методами прямой потенциометрии

показали принципиальную возможность использования исследуемого электрода в вариантах потенциометрического титрования ионов кобальта (II) и никеля (II).

---

## Кондуктометрическое изучение и электрофоретическое разделение некоторых $\alpha$ -аминокислот в водных растворах

*Е.И. Селифонова, Р.К. Чернова*

*Саратовский госуниверситет, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1*

В водных растворах  $\alpha$ -аминокислот протекают различные ассоциативные и протолитические процессы, которые приводят к изменению их аналитических свойств. Так, для аминокислот в водных растворах характерны протолитические процессы, следствием которых является образование различных катионов и анионов. Цель настоящей работы состояла в изучении концентрационной зависимости электропроводности и рН водного раствора смеси L- $\alpha$ -аминокислот: нейтральной–глицина ( $pI = 5.98$ ) и основной–лизина ( $pI = 9.74$ ), а также их электрофоретического поведения. Исследовался концентрационный диапазон от 0.01 М до 1.00 М. Показано, что наиболее сильное влияние на величину удельной электропроводности оказывает варьирование концентрации лизина. Изменение концентрации глицина влияет в меньшей степени и еще меньшее влияние оказывает эффект двойного взаимодействия уровней концентраций указанных аминокислот.

Получены массивы данных изменения средних значений электропроводности при различных комбинациях уровней  $\alpha$ -глицина и  $\alpha$ -лизина (для двухфакторных взаимодействий). Показано, что наиболее сильное влияние лизина на величину элек-

тропроводности наблюдается при высоких концентрациях глицина, когда становится возможным перенос протона от цвиттер-иона глицина (кислота по Бренстеду) к цвиттериону лизина (основание по Бренстеду), причем образуются анионы глицина и катионы лизина. Сделан акцент на данной реакции как определяющей изменение электропроводности и электрофоретического поведения частиц в растворе, поскольку образуются две разноименно заряженные частицы вместо двух биполярных. Кислотность раствора при этом существенно не изменяется, так как не меняется количество свободных протонов. Высказанные соображения подтверждены данными зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде. Электрофоретически показано, что подвижность указанных аминокислот в водных растворах существенно уменьшается во времени и возрастает при введении анионного поверхностно-активного вещества–додецилсульфата натрия. Дана интерпретация наблюдаемому явлению с позиций ассоциативных равновесий в растворах аминокислот. Найдены условия электрофоретического разделения указанных аминокислот и цветометрически проведена полуколичественная оценка их содержания в смесях.

---

## Электрохимическое поведение и вольтамперометрия сорбита на механически обновляемом медном электроде

*Л.И. Скворцова, О.В. Карунина*

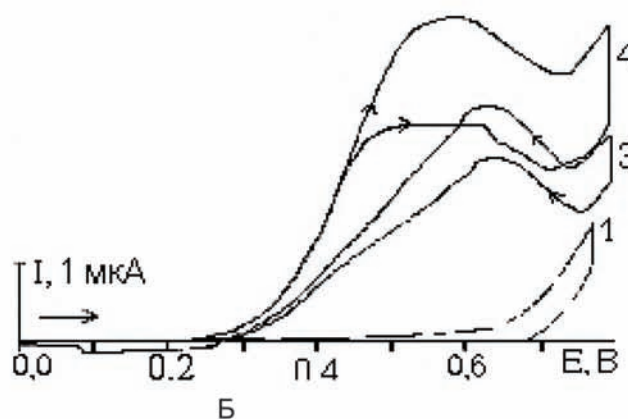
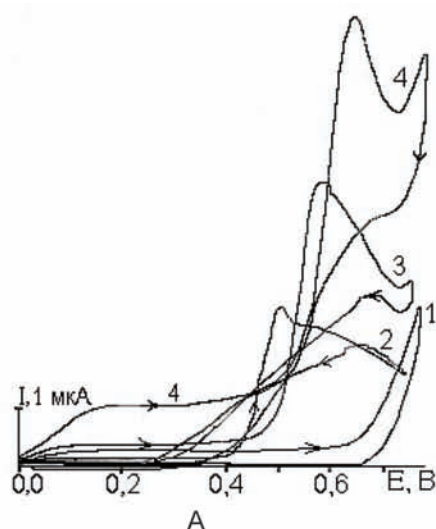
*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18*

Методом постоянноточковой циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучена зависимость потенциалов и токов пиков электроокисления D-сорбита от условий поляризации медного электрода, обнов-

ляемого *in situ* механическим срезанием поверхностного слоя толщиной 0.5 мкм. Пики электроокисления сорбита имеются на ЦВА в щелочных (0.05–0.10 М КОН и NaOH) фоновых электролитах в

анодной области потенциалов при сканировании от 0.0 В в положительную область ( $E_n = 0.50 - 0.58$  В) и обратно ( $E_n = 0.60 - 0.62$  В) (рис. А). Форма и параметры этих пиков зависят от состава фонового раствора, так как он способствует образованию на поверхности электрода оксидов и гидроксида меди, участвующих в реакции электроокисления сорбита. Установлено, что при высоких скоростях развертки диффузионный характер лимитирующей стадии осложняется кинетикой процесса.

Регенерация поверхности электрода механическим срезанием слоя 0.5 мкм необходима для хорошей воспроизводимости величин токов пиков. Без обновления поверхности сигналы уменьшаются примерно вдвое и хуже воспроизводятся (рис. Б). Градуировочная зависимость  $I_n$  электроокисления сорбита прямолинейна в интервале его концентраций  $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$  М. Предложена вольтаперометрическая методика определения сорбита в щелочной среде по пикам его окисления на механически обновляемом медном электроде.



Циклограммы  $2 \cdot 10^{-3}$  М сорбита в 0.05 М КОН на механически обновляемом (А) и не обновляемом (Б) медном электроде при скорости развертки В/с: 1 — фон  $v=0.02$ ; 2 — 0.005; 3 — 0.02; 4 — 0.10.

## Влияние природы катиона фона на степень ингибирования аналитического сигнала катионным ПАВ в методе инверсионной вольтамперометрии

И.Е. Стась, Л.П. Левочкина

Алтайский госуниверситет, Барнаул

Адсорбция ПАВ на поверхности электрода способна существенно снижать величину сигнала в вольтамперометрических методах анализа. Для ртутно-пленочных электродов (РПЭ), рабочая область потенциалов которых находится в области отрицательных значений, наиболее значима адсорбция катионов. Ранее нами была изучена адсорбция ионов тетрабутиламмония ( $TBA^+$ ) — типичного

катионного ПАВ, имеющего высокую поверхностную активность, на поверхности РПЭ и стеклоуглеродного электрода, а также зависимость величины адсорбции от природы аниона фона.

В данной работе изучена адсорбционная способность ионов  $TBA^+$  в зависимости от природы катиона фона, которую оценивали по степени ингибирования сигнала свинца  $\Delta I/I_0$ . При увеличении



концентрации ионов ТБА<sup>+</sup> в растворе наблюдалось постепенное уменьшение анодного тока пика свинца до некоторого постоянного значения, соответствующего предельной степени заполнения поверхности РПЭ ионами ПАВ. При  $C_{\text{фона}} = 1$  моль/л и  $C_{\text{ТБА}} = 4.5$  ммоль/л (предельная степень заполнения поверхности электрода) величина  $\Delta I/I_0$  возрастала в ряду  $\text{Cs}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ . На фоне LiCl сигнал свинца уменьшался более, чем в два раза, а на фоне  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и CsCl степень его подавления не превышала 0.1 и 0.05 соответственно. В более разбавленных фоновых растворах ( $C = 0.1$  М) ингибирование электродного процесса было выражено в большей степени —  $\Delta I/I_0$  составляла 0.25 и 0.30 для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и CsCl соответственно. Поскольку было

обнаружено слабое влияние адсорбции ТБА<sup>+</sup> на ток анодного пика свинца на указанных фонах, то представляло интерес установить, наблюдается ли подобная картина для ионов кадмия и цинка, которые, как правило, определяются методом ИВА одновременно с ионами свинца. Установлено, что при совместном определении трех ионов в присутствии ТБА<sup>+</sup> ( $C = 4.5$  ммоль/л) на фоне 1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  величина  $\Delta I/I_0$  не превышала 0.28–0.33 для всех определяемых элементов, в то время как на фоне 0.1 М KCl она составляла 0.67–0.85. Полученные данные свидетельствуют о том, что при использовании в качестве фона 1 М растворов хлоридов аммония и цезия можно свести к минимуму влияние катионных ПАВ на величину сигнала цинка, кадмия и свинца.

## Влияние материала электрохимической ячейки на величину аналитического сигнала в методе инверсионной вольтамперометрии

*И.Е. Стась, А. Вострикова, О.П. Михайлова*

*Алтайский госуниверситет, Барнаул*

При работе с низкими концентрациями определяемых элементов зачастую приходится сталкиваться с адсорбцией компонентов анализируемого раствора на стенках посуды, в которой они хранятся, а также в которой проводится анализ, в результате чего аналитическая концентрация определяемых компонентов уменьшается. Проведенные нами исследования показали значимость адсорбции ионов свинца на поверхности электрохимической ячейки при их концентрации на уровне  $10^{-7}$  моль/л, что проявилось в зависимости величины аналитического сигнала от материала ячейки в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВА).

В данной работе показано, прежде всего, что сигналы Zn, Cd и Pb сильно изменяются при переливании раствора из одной ячейки в другую, имеющую те же геометрические параметры, но отличающуюся материалом (стекло, кварц, тефлон). Поскольку при совместном присутствии 3-х ионов наблюдаемая картина неоднозначна, дальнейшие

исследования были приведены для каждого из ионов в отдельности. Было установлено, что ток пика определяемого элемента уменьшается в течение 30–40 мин. до установления адсорбционного равновесия. Величина и степень изменения сигнала определяется материалом ячейки и природой иона (табл.).

Т а б л и ц а . Значения тока пика  $\text{Me}^{2+}$  в ячейках, изготовленных из различных материалов (0.01 М KCl;  $t_s = 60$  с;  $E_s = -1.2$  В;  $C_{\text{Me}} = 2 \cdot 10^{-7}$  М;  $n = 3$ )

Ток пика, мкА	Материал ячейки		
	стекло	кварц	тефлон
$I_{\text{Zn}}(t=0)$	$1.9 \pm 0.07$	$1.9 \pm 0.22$	$1.5 \pm 0.09$
$I_{\text{Zn}}(t \text{ равн})$	$1.5 \pm 0.17$	$1.7 \pm 0.35$	$1.3 \pm 0.22$
$I_{\text{Cd}}(t=0)$	$0.62 \pm 0.17$	$0.32 \pm 0.11$	$0.42 \pm 0.13$
$I_{\text{Cd}}(t \text{ равн})$	$0.50 \pm 0.12$	$0.14 \pm 0.06$	$0.25 \pm 0.06$
$I_{\text{Pb}}(t=0)$	$0.20 \pm 0.04$	$0.16 \pm 0.03$	$0.50 \pm 0.20$
$I_{\text{Pb}}(t \text{ равн})$	$0.10 \pm 0.04$	$0.04 \pm 0.02$	$0.40 \pm 0.18$

## Применение экстракции четвертичными аммониевыми основаниями при разработке методики вольтамперометрического определения иода в пищевых продуктах

Д.С. Стукалов, О.В. Куртенкова

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

Йод относится к числу незаменимых микроэлементов, содержащихся в воде и пищевых продуктах. При обогащении продуктов иодом его вводят в виде иодида, иодата или иодказеина, вследствие чего возникает потребность в контроле его содержания в пищевых продуктах.

Определению иода в пищевых продуктах и биологических объектах посвящены многие работы, в которых его определение осуществляется методами ИСР–МС, спектрофотометрией, ионной хроматографией. Наиболее предпочтительным методом является — электрохимические методы.

Целью нашей работы была разработка методики вольтамперометрического определения иода с использованием экстракции его из пищевых продуктов четвертичными аммониевыми основаниями.

На основе проведенных исследований предложен алгоритм методики извлечения иода с использованием четвертичных аммониевых оснований, который состоит из последовательных стадий перевода всех форм иода в иодид-форму, осаждение

белков и определение его содержания методом инверсионной вольтамперометрии.

Нами были изучены зависимости степени извлечения иода от температуры и времени экстрагирования, на основании которых были выбраны рабочие условия экстракции иода: температура 35–45 °С и время 30–40 минут.

В ходе работы определены такие характеристики, как предел обнаружения иода (0.0027 мг/л) и нижняя граница определяемых концентраций (0.0028 мг/л) методом инверсионной ВА.

Показано, что применение стадии экстрагирования существенно сокращает время пробоподготовки (более чем в 2 раза) по сравнению с ГОСТ Р 52689–2006.

Для проверки правильности разрабатываемой методики проведено ее сравнение с ГОСТ Р 52689–2006 и получено удовлетворительное совпадение результатов.

## Модельные представления и концентрации растворов электролитов, соответствующих минимуму функции $\gamma = f(C)$

Б.Б. Танганов

Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ

Коэффициенты активности представляют собой вероятность распределения ионных составляющих растворов по Больцману, которая применительно к растворам может быть аппроксимирована следующим образом:

$$\gamma = \exp(-\hbar\omega/k_B T) \quad (1)$$

$$\gamma = \exp[-(4\pi z_K z_{An} e^2 \hbar^2 C_i N_A / \mu 1000 k_B^2 T^2)^{1/2}] \quad (2)$$

где  $\omega$  — частота плазмоподобных колебаний в растворах электролитов,  $\omega = (4\pi z_K z_{An} e^2 C_i N_A / \mu 1000)^{1/2}$ ;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $z_K, z_{An}$  — заряд иона;  $C_i$  — ионная составляющая электролита ( $C_i = C\alpha$ ,  $C$  — исходная концентрация электролита,  $\alpha$  — степень диссоциации электролита);  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu$  — приведенная масса несольватированных ионов электролита, определяемая по формуле:  $\mu = 1/m_{K^+} + 1/m_{An^-}$ ;  $k_B$  — константа Больцмана;  $T$  — температура по Кельвину.

В данной работе предложено модельное уравнение расчета оптимальных концентраций электролитов, соответствующих минимуму коэффициента активности.

Показано, что в точке минимума функции  $\gamma = f(C)$  (ур.1) при концентрации  $C_0$ , характеризующей  $\gamma_{\min}$ :  $\hbar\omega = k_B T$ ,  $\omega = \omega_0$  и это характеризует особую точку, в которой происходит изменение знака диэлектрического отклика. При  $\omega = \omega_0$  и далее при всех  $\omega > \omega_0$  в растворе электролита начинает появляться новая структура, элементами которой являются *ионные ассоциаты*. В этой особой точке коэффициент активности  $\gamma$  имеет минимально возможное значение. Чтобы сшить решения до и после равенства  $\hbar\omega = k_B T$ , сокращая показатель экспоненты и учитывая универсальные постоянные, приходим к виду:

$$\gamma = 0.368 \exp[-(245.467/T)(C_0/\mu)^{1/2}] \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) подстановкой универсальных постоянных и размерности в СГС:  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$ ,  $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ ,  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27}$ ,  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ , масса в ед. СГС равна  $1.67 \cdot 10^{-24}$ , получаем:

$$C_0 = 1.02 \cdot 10^{-6} \mu T^2 \quad (4)$$

В качестве примера приведены полученные концентрации некоторых электролитов  $C_0$  (моль/л) при  $\gamma_{\min}$  для нескольких электролитов: LiF — 0.46; NaCl — 1.26; KBr — 2.37; RbI — 4.63; CsNO<sub>3</sub> — 3.83; NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> — 1.38; LiCNS — 0.56 моль/л.

## Новые направления автоматизации электрохимических методов анализа

*М.И. Тартынова, А.Н. Мержа, В.И. Чернов, И.Л. Власкин, Г.Н. Носкова*

*ООО «НПП «Томьяналит» Россия, г.Томск, пр. Ленина, 41*

Современный российский рынок представляет достаточно широкий спектр аналитического оборудования для реализации электрохимических методов анализа: вольтамперометрические анализаторы, рН-метры, иономеры, кондуктометры. Менее распространены амперометрические и кулонометрические анализаторы. Приборов, позволяющих проводить анализ с применением несколько электрохимических методов, практически нет. Развитие аналитического приборостроения в этой области в настоящее время связано с автоматизацией процесса измерений и в настоящее время протекает в двух направлениях: создание специализированных приборов для рутинных анализов, не требующих применения ПК, и разработка универсальных приборов, работающих под управлением ПК и позволяющих определять широкий спектр показателей и проводить научно-исследовательские работы.

Авторами созданы современные вольтамперометрические и потенциометрические анализаторы, процесс измерений в которых ведется в диалоговом режиме без применения ПК. Управление работой анализаторов осуществляется с помощью системного меню, расположенного на сенсорной панели

жидкокристаллического дисплея. Программное обеспечение регламентирует все действия оператора и контролирует их выполнение. В памяти приборов хранятся параметры большого количества методик и результатов измерений. Использование сенсорной панели управления в таких анализаторах позволяет визуализировать градуировочные графики, регистрируемые аналитические сигналы, результаты контроля за параметрами электродов и представлять результаты анализа в полном соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725.

Для проведения научно-исследовательских работ авторами разрабатывается универсальный автоматизированный комплекс, реализующий наряду с методами вольтамперометрии методы потенциометрии, кондуктометрии и амперометрии. Наличие четырех электрохимических ячеек и программное обеспечение комплекса позволяют в ходе проведения исследований сочетать несколько электрохимических методов, а также использовать их варианты с применением титрования. Имеется возможность настройки комплекса для проведения рутинных анализов в диалоговом режиме.

## Безэталонный способ определения электрохимически не активных веществ с использованием инверсионно-вольтамперометрического сигнала

*Т.В. Титова, Н.Ф. Захарчук, Н.С. Борисова*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090,  
г. Новосибирск, ул. Проспект Академика Лаврентьева, 3*

Для определения веществ, вступающих во взаимодействие с солью металлов по типу осаждения или комплексообразования предлагается так

называемый безэталонный инверсионно-вольтамперометрический способ анализа. Основная идея предлагаемого способа заключается в том, что для

расчета искомой концентрации используется уравнение реакции  $nR + mX \rightarrow R_nX_m$  и измеряется инверсионный вольтамперометрический максимум тока контрольного раствора R до ( $I_0$ ) и после ( $I_1$ ) введения пробы X. Расчетная формула основана на использовании соотношений:

$$I_0 - I_1/I_0 = \Delta_X = C_X V_X / C_R V_R = Q_X / Q_R, \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I_1$  — пик тока металла, накопленного на поверхности электрода до и после введения в раствор пробы X,  $V_X$  и  $C_X$  — аликвота пробы и концентрация определяемого вещества в ней;  $Q_X$  — количество аналита в аликвоте;  $V_R$  и  $C_R$  — аликвота и концентрация стандартного раствора R;  $Q_R$  — его количество в аликвоте,  $\Delta_X$  — обозначение относительного уменьшения величины сигнала металла при введении в раствор аликвоты пробы. Концентрацию аналита рассчитывают из соотношения:  $C_X = \beta C_R V_R / V_X$ , где  $\beta$  — фактор эквивалентности, равный отношению  $m/n$ . Для модельных растворов с известным содержанием R и X по уравнению (2),

легко найти расчетные значения  $\Delta$  и сравнить их с экспериментально полученными из зависимости  $\Delta = f(Q_X)$ . Результаты, достоверны, если  $\Delta_{\text{эсп}} = \Delta_{\text{расч}}$ .

В предлагаемом методе нет необходимости использовать контрольный раствор определяемого вещества в качестве добавки, как это требуется в случае применения косвенного ИВА метода. Расчетная формула использует основное уравнение титриметрии, но отличается от титриметрического анализа тем, что отсутствует процедура титрования до точки эквивалентности. Достаточно измерить аналитический сигнал титранта до и после введения пробы, чтобы рассчитать концентрацию определяемого вещества.

Метод оказался наиболее точным и удобным для проверки титра контрольных растворов неустойчивых во времени веществ, какими являются, например, органические и неорганические тиолы и водорастворимые сульфиды.

## Определение хрома (III) и хрома (VI) методом вольтамперометрии на твердых электродах

*Т.П. Толмачева, Л.А. Хустенко*

*Томский политехнический университет, ООО «Техноаналит», 634034 Томск пр. Ленина, 43*

Необходимость определения валентных форм хрома связана с существенными различиями в свойствах и токсичности трех- и шестивалентного хрома. Вольтамперометрические методы позволяют определить валентное состояние без предварительного разделения путем выбора условий проведения электродных процессов. Данная работа посвящена выбору оптимальных условий определения Cr (III) и Cr (VI) методами вольтамперометрии.

Исследовались варианты определения хрома (VI) с предварительным накоплением осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  на твердых электродах и последующим анодным растворением (вариант I) и без предварительного накопления (катодная вольтамперометрия, вариант II). Показано, что в варианте I Cr (VI) электрохимически активен на модифицированных золотом или медью углеродных электродах, металлических золотых и медных электродах в щелочных растворах (pH 8–10). На фоне 0.01 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  реакция окисления Cr (III) протекает необратимо с многостадийным переносом электронов ( $E_n = 0.25 \pm 0.05\text{B}$ ). Чувствительность и воспроизводимость сигнала в большой степени зависят от

количества модифицирующего компонента, выбраны условия формирования электрода, обеспечивающие долговременную работу электродов без ухудшения метрологических характеристик. В варианте II получены сигналы Cr (VI) в кислых растворах (pH 1–4) на золотых и модифицированных золотом углеродных электродах ( $E_n = 0.20 \pm 0.05\text{B}$ ), электродный процесс осложняется химической стадией. Градуировочные зависимости в 0.02 M уксусной кислоте и 0.02 M азотной кислоте линейны в диапазоне 0.002–0.15 мг/дм<sup>3</sup>.

Оценено мешающее влияние посторонних ионов (Fe, Cr (III), Mn, Ni, Zn, Pb, Zn) для двух вариантов определения. С точки зрения минимизации мешающего влияния перечисленных элементов для аналитической практики предпочтителен вариант II.

Для определения Cr (III) использовалась хроноамперометрия с принудительной конвекцией. В выбранных условиях минимально определяемая концентрация хрома составляет 0.005 мг/дм<sup>3</sup>.

## Изучение электрохимического поведения анилина и фенола на электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродах

И.К. Ускова, К.П. Лугма

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6

Твердые электроды на основе углерода широко применяются в вольтамперометрических методах анализа. Используя различные способы предварительной подготовки поверхности электрода, можно модифицировать поверхность материала, тем самым изменяя его электроаналитические свойства и механизм электродных процессов.

Работа посвящена изучению электрохимического поведения анилина и взаимного влияния анилина и фенола при совместном присутствии с применением электрохимически модифицированного стеклоуглеродного электрода вольтамперометрическим методом.

Исследования проводили на полярографе ПУ–1 с двухкоординатным самописцем в трехэлектродной ячейке, состоящей из трех идентичных торцевых стеклоуглеродных электродов. Перед началом работы СУЭ подготавливали методом электрохимической обработки в течение нескольких секунд стабилизированным током от внешнего источника тока в водном растворе гидроксида калия с добавлением ацетона (19:1) и последующим промыванием электродов в воде.

Изучена зависимость величины аналитического сигнала анилина и вида вольтамперной кривой от скорости линейной развертки. Показано, что электрохимический процесс окисления анилина на электрохимически модифицированных СУЭ протекает обратимо. В качестве критериев обратимости использовали независимость потенциала пика анилина от заданной скорости развертки и пропорциональность  $I_p \sim v^{1/2}$  [1].

Влияние анилина и фенола при совместном присутствии изучали, задавая концентрацию одного из компонентов постоянной, увеличивая концентрацию другого. Потенциал пика анилина в присутствии фенола смещается в более положительную область. Показана возможность ВА-определения анилина и фенола при совместном присутствии, начиная с соотношения концентраций  $C_{Ph} : C_{An} = 1:3$ .

### Литература

1. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М: Химия, 1983. С. 135–139.

## Извлечение хлорофиллокаротиновой пасты из хвойной зелени Томской области

И.В. Фролова, О.А. Аврамчик

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

В лесах Сибири преобладают хвойные породы. Хвоя содержит целый ряд ценных биологически активных веществ и является витаминным кормом, а также служит источником фитонцидов. Однако наличие в ней дубильных, смолистых веществ, а также горечей, придающих ей специфический вкус и свойства, ограничивает ее использование в значительных количествах в исходном виде.

В последнее время остро поднимается вопрос о комплексном использовании всей биомассы, в том числе и кроны. Огромным потенциалом в этом может стать получение биологически активных веществ из древесной зелени хвойных пород.

Целью данной работы является выбор эффективного способа получения хлорофиллокаротиновой пасты из хвои кедра и ели Томской области, оп-

ределение процентного выхода готовой продукции от объема сырья и исследования ее биологической активности.

Объектами исследования служили образцы древесной зелени кедра и ели в исходном состоянии и измельченные до однородной консистенции.

Хвойная хлорофиллокаротиновая паста представляет собой фитонцидный поливитаминный препарат, содержащий хлорофилл, каротин, каротиноиды, витамин Е, стерины и другие биоактивные вещества, стимулирующие биологически активные процессы.

В результате эксперимента установлено, что максимальный выход хлорофиллокаротиновой пасты (4.5 %) и наибольшую биологическую активность имеют образцы кедра, измельченные до однород-

ной консистенции. Степень извлечения пасты у образцов в исходном состоянии невысокая. Вызвано это тем, что ценные компоненты находятся внутри растительных клеток и извлечение идет через полупроницаемые клеточные мембраны. Оставшаяся после экстрагирования масса может быть использована в качестве биокомпоста для садоводства либо в качестве субстрата для производства биогумуса.

Таким образом, производство комплекса биологически активных веществ из древесной зелени хвойных пород позволит решить вопрос комплексного использования биомассы кроны хвойных пород.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-08-00227-а.*

## **Аналитические возможности хроноамперометрии в условиях конвективной диффузии**

*Л.А. Хустенко, В.В. Мошкин*

*Томский политехнический университет, ООО «Техноаналит», 634034, г. Томск, пр. Ленина, 43*

Метод хроноамперометрии широко применяется не только для определения кинетических и транспортных параметров электрохимических реакций, но и имеет потенциальные возможности для более широкого применения в аналитической практике, так как позволяет достичь лучшего соотношения сигнал/шум, учесть вклад процессов заряжения двойного слоя у поверхности электрода в общий ток, уменьшить влияние растворенного кислорода. Существенным достоинством с точки зрения автоматизации рутинных анализов является простота обработки и интерпретации потенциостатического сигнала.

Измерительной информацией является результат той или иной обработки тока электрохимической реакции (интегрирование, гармонический анализ переменной составляющей и т.д.). Для повышения эффективности массопереноса, и, следовательно, чувствительности определения, нами применена принудительная конвекция в процессе регистрации сигнала. Устройством перемешивания служил

вибрирующий рабочий электрод. Постоянная амплитуда вибрации поддерживалась системой автоматической регулировки. Для исключения влияния дрейфа измерительной части схемы и сетевых наводок применялась импульсная модуляция измеряемого тока с последующим гармоническим анализом переменной составляющей. Период модуляции выбирался в интервале от 2 до 128 периодов вибрации. Определены границы применимости метода и факторы, ограничивающие чувствительность метода. Показано, что предложенный способ особенно эффективен для электрохимических реакций, протекающих без образования новой фазы. Найдены оптимальные условия определения Fe (III), Cr (III), Cr (VI) с использованием твердых электродов и разработаны методики анализа вод, биологических объектов и пищевых продуктов. Минимально определяемые концентрации составляют 0.5 мкг/дм<sup>3</sup>. Методики реализованы в автоматических анализаторах, в том числе проточных.

## **Применение 3,6-дизамещенных симм-тетразинол для определения меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II)**

*Е.В. Черданцева<sup>1</sup>, А.И. Матерн<sup>1</sup>, Л.Ю. Булдакова<sup>2</sup>, М.Ю. Янченко<sup>2</sup>, Р.И. Ишметова<sup>3</sup>, Г.Л. Русинов<sup>3</sup>*

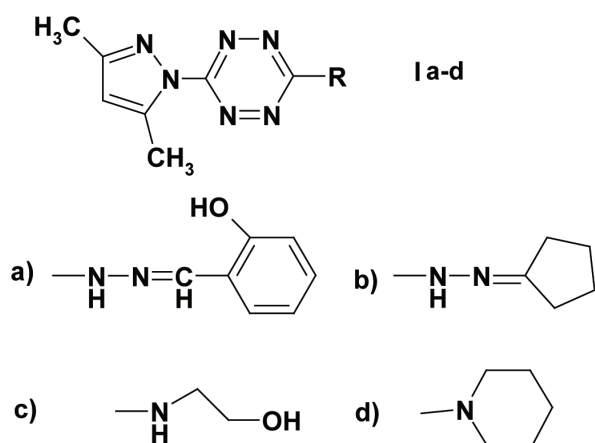
<sup>1</sup>ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, к-3

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН), 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

<sup>3</sup>Институт органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН), 620002, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22

Для определения меди, кобальта, никеля и марганца в растворах использован угольно-пастовый электрод, модифицированный 3,6-дизамещенными симм-тетразинами общей формулы (I). В со-

став электрода входят: графит, вазелиновое масло (связующее) и соответствующий симм-тетразин в соотношении 0.9г:0.3 мл:0.1 г соответственно. Оптимальное время накопления определяемых



элементов из раствора ( $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN} = 80:20 \%$ ) на МУПЭ 5 минут. После накопления определяемого металла на поверхности электрода регистрировали вольтамперограммы в фоновых водных растворах:  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.5\text{M NaOH}$ ,  $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0.5\text{M NH}_4\text{Cl}$ ,  $0.5\text{M NH}_4\text{OH}$ . На дифференциальных вольтамперограммах наблюдаются четко выраженные и воспроизводимые сигналы. Между величиной максимального тока восстановления и концентрацией иона металла в растворе существует прямая линейная зависимость в интервале концентраций  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  моль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 05–03–32094–а, 07–03–96112–р\_урал\_а и 07–03–96113–р\_урал\_а.

## Прогнозирование возможностей и практическое использование дигептилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов серебра, таллия и висмута

В.Д. Чигиринцев, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, В.К. Чеботарев, Н.Н. Аветисян, И.В. Воронкина,  
Р.А. Терентьев, И.Ю. Полякова

Алтайский государственный университет, 656049, г. Барнаул, Ленина, 61

Отличительной особенностью и преимуществом производных дитиофосфорной кислоты является их устойчивость в кислых средах в отличие от таких широко известных реагентов как дитиокарбаматы и ксантогенаты, которые используются в потенциометрическом титровании сульфидообразующих ионов. Производные дитиофосфорной кислоты начали использоваться нами для анализа легко гидролизующихся ионов, а также в тех случаях, когда по условиям анализа создается или получается кислая среда. До начала систематического изучения использования дитиофосфорной кислоты в потенциометрических титрованиях была опубликована одна работа по потенциометрическому определению меди.

По определенным нами ионным произведениям дигептилдитиофосфатных комплексов  $\text{ИП}_{\text{AgR}} = 8.32 \cdot 10^{-17}$ ,  $\text{ИП}_{\text{BiR}_3} = 5.37 \cdot 10^{-29}$ ,  $\text{ИП}_{\text{TlR}} = 2.24 \cdot 10^{-9}$  и рассчитанным индивидуальным степеням протекания реакций с образованием этих комплексов  $\text{СП}_{\text{AgR}} = 99.91 \%$ ,  $\text{СП}_{\text{BiR}_3} = 100.0 \%$ ,  $\text{СП}_{\text{TlR}} = 100.0 \%$  (пороговая степень протекания реакции, при которой скачок потенциала фиксируется  $\text{СП}_{\text{пор}} = 99.80 \%$ ) была спрогнозирована возмож-

ность их титрования, а по степеням протекания реакций в двухкомпонентных смесях — избирательность титрования каждого иона и возможность титрования их в смесях  $\text{AgR} — 100.0 \%$  —  $\text{BiR}_3$ ;  $\text{AgR} — 100.0 \%$  —  $\text{TlR}$ ;  $\text{BiR}_3 — 100.0 \%$  —  $\text{TlR}$  и  $\text{AgR} — 100.0 \%$  —  $\text{BiR}_3 — 100.0 \%$  —  $\text{TlR}$ , а также в других смесях. Определению ионов серебра из проверенных двадцати ионов мешают только ионы  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ .  $\text{Bi}^{3+}$  определяется специфично. Таллий (I) мешают  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ . Прогноз возможностей полностью подтвержден экспериментом. При этом определены оптимальные условия титрования каждого иона и их смесей. При потенциометрических титрованиях использовались индикаторный электрод из серебра, хлоридсеребряный электрод сравнения, рН-метр-милливольтметр рН–121. Индикаторный электрод из серебра до т. э. функционирует как электрод III рода  $\text{Me}^+$ ,  $\text{MeR}_n$ ,  $\text{AgR}/\text{Ag}$ , а за т. э. как электрод II рода  $\text{AgR}/\text{Ag}$ ,  $\text{R}^-$  ( $\text{R}^-$ ,  $\text{AgR}/\text{Ag}$ ). Погрешность определений не превышает 1 %. Разработанные методики определения могут использоваться для анализа различных объектов, в частности для контроля сливов электролитов.

## Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на определение ионов тяжелых металлов в присутствии ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии

Б.П. Шипунов, Т.А. Пельганчук

*Алтайский государственный университет, Барнаул*

При определении тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) присутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ), как правило, существенно снижает чувствительность метода, что объясняется адсорбцией ПАВ на поверхности рабочего электрода. Было исследовано влияние природы фонового электролита (растворы LiCl, NaCl, KCl, KI, KBr, KF, KClO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0.1 М) на величину аналитического сигнала свинца (в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  М)

Целью данной работы было изучение влияния низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ) на чувствительность определения тяжелых металлов в присутствии ПАВ. Были исследованы 0.1 М растворы KF, KCl, KBr, KI, KClO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавками ионов тяжелых металлов  $C(\text{Pb}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-7}$  М,  $C(\text{Cd}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6}$  М,  $C(\text{Zn}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-7}$  М при совместном присутствии. В качестве ПАВ использовался н-бутанол с концентрацией 1.2 М. Для облучения системы электрод–электролит использовался He–Ne лазер ЛГ–75 с мощностью излучения 4 мВт. Время облучения 1.5 часа. Площадь торцового ртутного пленочного электрода составляла 0.03 см<sup>2</sup>. При добавлении н-бутилового спирта для раство-

ров KF, KCl, KBr и KI аналитические сигналы всех указанных металлов уменьшаются, а для растворов KClO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> аналитические сигналы свинца и кадмия уменьшаются, а аналитический сигнал цинка несколько увеличивается. При облучении системы НИЛИ в растворах KF, KCl, и KI аналитические сигналы всех указанных металлов увеличиваются, а в некоторых случаях (для ионов Pb<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>) даже превышают исходную величину аналитического сигнала. Напротив, для растворов KBr и KClO<sub>4</sub> аналитические сигналы всех указанных элементов еще больше уменьшаются под действием НИЛИ. В растворе K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> под действием лазерного излучения аналитические сигналы Cd<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> увеличивается, аналитический сигнал Pb<sup>2+</sup> не изменяется при совместном присутствии указанных элементов. При прекращении облучения аналитические сигналы всех указанных ионов уменьшаются. На основании выше изложенного можно сделать вывод, что эффективность воздействия НИЛИ на чувствительность определения тяжелых металлов в присутствии ПАВ зависит от выбранного фонового электролита и, может, как уменьшить, так и увеличить чувствительность определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии.

## Анализ бинарной системы Ag–Cu дифференцированным потенциометрическим титрованием

С.В. Шумар, А.Г. Зарубин

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

Сплавы на основе Ag и Cu играют большую роль в развитии электротехники и электроники, их часто применяют в качестве припоев и электрических контактов. Существующие методики потенциометрического анализа серебряно-медных сплавов предполагают определение только серебра. Поэтому разработка методики определения меди и серебра при совместном присутствии из одного раствора является актуальной.

Методика анализа, предлагаемая в настоящей работе, основана на осадительном потенциометрическом титровании Ag (I) и Cu (II) раствором диэтилдитиокарбамината натрия с применением

индикаторного стеклоуглеродного электрода. При титровании в тартратной среде (рН 4–5) на кривых титрования хорошо выражены два скачка потенциала, отвечающих последовательному осаждению AgDDTC и Cu(DDTC)<sub>2</sub>. Для повышения точности и надежности результатов определения использовали компьютерную обработку потенциометрических кривых титрования по способу фрагментарной линеаризации [1, 2].

Результаты параллельных титрований модельных смесей Ag (I) и Cu (II) с различным содержанием компонентов на уровне  $n \cdot 10^{-4}$  М показывают, что величина  $s_t$  находится в пределах от 0.008 до



0.024, а относительная ошибка определений не превышает 6 %.

### 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.  
// Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1126–1132.

## Электроды для ионометрического определения фенола

*Н.В. Щеглова, Т.В. Щеглова*

*Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79*

Фенол и его производные относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды. Высокая токсичность фенола обуславливает низкие значения ПДК, которые составляют  $10^{-6}$  М для нехлорированной питьевой воды и  $10^{-8}$  М в случае использования хлорированной. Существующие методики фотометрического и экстракционно-фотометрического определения фенола трудоемки. Поэтому применение ионселективных электродов (ИСЭ) для контроля за содержанием фенола в водах представляет определенный интерес.

Нами было синтезировано 10 мембран, содержащих в качестве электроактивных веществ ассоциаты фенола с алифатическими, ароматическими аминами и катионом метилового фиолетового. В этих ассоциатах использовались катионы от тетраметиламмония до тетраоктиламмония, а также ассоциат с катионом декагексилтриметиламмония. Установлено, что использование в ассоциатах катионов тетраметиламмония и тетраэтиламмония не эффективно вследствие непродолжительного времени работы электродов предположительно из-за вымывания электроактивного вещества из мембран.

Методом кондуктометрического титрования установлен состав ассоциатов (1:1). Спектрофотомет-

рическим методом Яцимирского установлено, что по мере увеличения длины углеводородного радикала катиона увеличивается константа ассоциации и может составлять до  $10^3$ – $10^4$ . Исследованы аналитические характеристики электродов: чувствительность, диапазон определяемых концентраций, оптимальное значение pH исследуемых растворов и мешающее влияние производных фенола. Коэффициенты селективности определялись методом смешанных растворов. Установлено, что электродная функция исследованных электродов близка к нернстовской. Время отклика варьируется от 20 до 90 с. Оптимальной кислотностью является pH 9–10. Следует строго поддерживать выбранное значение pH, так как состояние фенола, а, следовательно, и потенциалы электродов сильно зависят от pH.

Электроды, содержащие ассоциаты тетраоктиламмония и декагексилтриметиламмония с фенолят-анионом позволяют проводить определение фенола в интервале  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  М. А если в состав мембраны входит катион метилового фиолетового, то нижняя граница определяемых содержаний снижается до  $10^{-8}$  М. Разработанные методики проверены методом «Введено»–«Найдено».

## Вольтамперометрическое определение Ir (IV) с использованием 5-(2-хлорфенил)-фуран-2-карбальдегид оксима

*О. Ярема, А. Тимошук*

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко, 79005 ул. Кирилла и Мефодия, 6*

Химико-аналитический контроль платиновых металлов в природном и промышленном сырье нуждается в разработке новых методик с улучшенными метрологическими характеристиками. При

разработке методик широкого применяются органические реагенты. Исследуемый нами органический реагент необратимо восстанавливался в одну либо две стадии зависимо от условий эксперимента. Ис-

следование природы полярографического тока и характера процесса восстановления с использованием критериев скорости указывает на восстановление оксимового производного до амида с промежуточной стадией образования катион-радикала.

Ожидание полярографического эффекта при введении в растворы Ir (IV) 5-(2-хлорфенил)-фуран-2-карбальдегид оксима было связано со способностью оксимовых производных к комплексообразованию с металлами VIII группы. При введении в растворы фураноксимового производного ионов Ir (IV) увеличивалась величина катодного тока во всем диапазоне исследуемой кислотности среды. Зависимость величины аналитического сигнала значительно отличается по характеру от зависимости величины катодного тока при условии отсутствия ионов металла. Максимальный рост катодного тока был при pH

3.5. Именно это значение pH было выбрано нами как оптимальное для исследования возможности определения ионов иридия. На основании полученных результатов мы разработали методику количественного вольтамперометрического определения Ir (IV) с помощью 5-(2-хлорфенил)-фуран-2-карбальдегид оксима с минимально определяемой концентрацией  $C_{\min} \sim 5.5 \cdot 10^{-7}$  М. Определению Ir (IV) не мешают ионы неплатиновых металлов. Ионы платиновых металлов мешают при концентрационных соотношениях  $> 0.1$  для Ru (IV),  $> 1.0$  для Rh (III),  $> 5.0$  для Pd (II) и  $> 10.0$  для Pt (IV). Разработанная методика характеризуется простотой выполнения, высокой чувствительностью и удовлетворительной селективностью и может быть рекомендована для использования в химических лабораториях различных учреждений.

## Определение некоторых органических веществ методом анодной вольтамперометрии на индикаторных электродах из углеродных материалов

Ю.А. Акенеев, Г.Б. Слепченко, Т.И. Шукина

Томский политехнический университет, г. Томск

Методы вольтамперометрического анализа (ВА) весьма перспективны при определении различных органических и неорганических веществ в объектах окружающей среды, биообъектах, технологических объектах ввиду высокой чувствительности, простоты и низкой стоимости аппаратуры, небольшой продолжительности анализа. Но наряду с этим, внедрение методик определения различных органических веществ в реальных объектах в практику лабораторного анализа сдерживается рядом причин. Среди них: низкие концентрации определяемых соединений, сложность матрицы и её мешающее влияние, низкая стабильность аналитического сигнала (АС). Кроме того, многие органические вещества проявляют низкую электрохимическую активность, что усложняет получение их АС.

Данная работа посвящена решению этих проблем для разработки методик количественного химического анализа с применением метода анодной вольтамперометрии на электродах из углеродных материалов. Для этого предложен комплекс аналитических приемов, включающих устранение мешающего влияния матрицы, выделение определяемых компонентов и предварительное модифицирование индикаторных электродов.

Выделение и предварительное концентрирование ароматических органических веществ (фенол,

анилин, тетрациклин) производится методом твердофазной экстракции на сорбентах из сверхсшитого полистирола.

Стабилизация АС определяемых веществ достигается путем предварительной электрохимической обработки индикаторных электродов из углеродных материалов (стеклоуглерод, импрегнированный графит). С помощью этого же приема понижается нижняя граница определяемых концентраций, то есть повышается чувствительность анализа. Для определения тиомочевины в электролитах рафинирования меди с целью устранения мешающего влияния матрицы и стабилизации АС предложено воздействие окислительной среды (реактива Фентона) при наложении ультразвукового поля.

В случае определения бензойной кислоты АС получается в результате её предварительного гидроксирования в системе Фентона в ультразвуковом поле. При этом, бензойная кислота определяется косвенно по сумме продуктов её гидроксирования.

Вышеизложенные аналитические приемы использованы при разработке ряда методик количественного химического анализа. Методики аттестованы и внедрены в аналитическую практику.

## HPLC determination of pKa of parabens and investigation on their lipophilicity parameters

*T. Angelov<sup>1</sup>, A. Vlasenko<sup>2</sup>, W. Tashkov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>"Unipharm", Bulgaria Department of Quality Control, "Traiko Stanoev" Str. 3; 1797 Sofia, Bulgaria

<sup>2</sup>V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv 61077, Ukraine

<sup>3</sup>University hospital "Losenetz", "Koziak" Str. 1; 1407 Sofia, Bulgaria

Understanding the relation between physicochemical and different structural properties and biological activity of preservatives is essential. If these relations are known that would contribute to the final determination of the optimal condition for application of preservatives. The lipophilicity of a compound plays an important role in its biological and environmental properties [1]. The distribution coefficient which described pH dependency of partitioning of the preservatives is strongly related to their *pKa* values [2]. Using HPLC method for determination of the most useful preservatives in drugs oral solution formulations, at different pH ranges, investigations on the behavior of these preservatives and their lipophilicity were carried out. Because of different protonation or deprotonation of preservatives at vari-

ous pH ranges, pH is one of the parameters, which has an important influence on the first step of antimicrobial action — penetration through cellular membrane [3]. Most important about these processes are *pKa* values of the compounds investigated. Higher retention times of the compounds correspond to higher lipophilicity which leads to better interactions between the compound and the cellular membrane.

### Литература

1. Ramos-Nino// J. Appl. Bacteriol. 1996. 80. p 303.
2. Brauman T// J. Chromatogr. 1986. 373. p 191.
3. Van de Waterbeemd H// Adv. Drug Res. 1987. 16. p 85.

---

## Расширение возможностей высокоэффективной жидкостной хроматографии при работе с базами данных «ВЭЖХ–УФ»

*И.Н. Азарова<sup>1</sup>, С.С. Барсегян<sup>2</sup>, Г.И. Барам<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», 630090, Новосибирск, ул. Николаева, 8

<sup>2</sup>ЭКО УФСКН РФ по Кемеровской области

Ранее нами показана возможность создания и межлабораторного использования базы данных (БД) «ВЭЖХ–УФ» для хроматографа «Миличром А–02» (ЗАО «ЭкоНова», Новосибирск), в основе которой лежит хроматографирование веществ методом градиентной обращенно-фазовой ВЭЖХ с детектированием при 8 длинах волн [1]. БД представляет собой набор хроматографических и спектральных параметров для каждого вещества, включенного в Базу. По этим параметрам проводится идентифика-

ция пика вещества на хроматограмме и определение его концентрации в пробе. Использование БД возможно только при условии «правильности» технических характеристик хроматографа в пределах установленных погрешностей. Для проверки пригодности хроматографической системы (валидация) предусмотрена специальная процедура.

К настоящему времени БД содержит параметры для более чем 500 веществ (лекарственные средства, примеси в фармацевтических субстанциях,

наркотики, взрывчатые вещества, пестициды, микотоксины, пищевые красители, консерванты, и т.д.).

Сфера применения БД не ограничивается определением индивидуальных веществ в исследуемых образцах. Наличие строгой процедуры валидации позволяет создавать и тиражировать специализированные БД для однотипных сложных по составу образцов (лекарственные фитопрепараты, биологически активные добавки к пище, ликеры и настойки и т.п.) с целью их сравнительного анализа. Для «паспортизации» образцов используются все параметры БД «ВЭЖХ–УФ», отнесенные как к известным, так и к неизвестным веществам образца.

Возможность создания таких БД для коллекций различных образцов иллюстрируется нами на примерах опия [2], бальзамов, коры осины. Такой подход представляется нам весьма продуктивным для стандартизации лекарственных препаратов из растительного сырья, БАДов, бальзамов, наркотических средств.

### Литература

1. Хроматография на благо России. Под ред. Курганова А.А. М: «Граница», 2007. С. 653.
2. Барсегян С.С., Барам Г.И. // Эксперт-криминалист. 2006. №3. С. 23–25.

---

## Определение содержания биогенных аминов в насекомых методом ВЭЖХ

А.А. Алексеев

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090*

У насекомых биогенные амины (БА) выполняют функции нейромедиаторов, нейромодуляторов, а также нейрогормонов. Кроме того, дофамин, являясь предшественником хинонов, необходим в процессах склеротизации и пигментации покровов. Изменения содержания ряда БА в гемолимфе и нервной ткани насекомых являются важными биохимическими маркерами в физиолого-биохимических исследованиях. Разработана методика определения ряда БА (дофамин, октопамин, тирозин, ДОФА, тирамин) в гомогенатах целых насекомых и гемолимфе методом ВЭЖХ–УФ. БА экстрагировали 0.1–0.2 М раствором хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ), центрифугировали, супернатант фильтровали через мембранные нейлоновые микрофильтры (0.45 мкм). Хроматографическое разделение проводили на колонке Диасфер С18 (2 · 150мм, 5мкм, «БиоХимМак СТ») в изократическом режиме. В ходе хроматографических экспериментов подобран оптималь-

ный состав элюента — 3 % ацетонитрила: 97 % калий-фосфатного буфера (0.025 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1 mM гептилсульфоната натрия, pH 3.5). В этих условиях хорошо разделялась смесь стандартов БА (норэпинефрин, эпинефрин, ДОФА, тирозин, октопамин, дофамин, тирамин, триптофан). Детектирование БА проводили с использованием спектрофотометрического детектора при длине волны 280нм. Пределы обнаружения для большинства перечисленных БА составляли 0.1–0.2 мкг/мл. С использованием данной методики получены данные по содержанию дофамина, тирозина и ДОФА при проведении физиолого-биохимических экспериментов на насекомых (*Drosophila melanogaster*, *Drosophila virilis*, *Galleria mellonella*, *Spodoptera littoralis*, *Loxostege sticticalis*).

*Работа поддержана грантами РФФИ 05–04–49131 и 07–04–00194*

---

## Структура и свойства углеродных молекулярных сит для хроматографии

А.В. Бервено, В.П. Бервено

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, КФ, Кемеровский государственный университет, 650099, Кемерово, пр. Советский, 18*

Углеродные молекулярно-ситовые сорбенты в сравнении с цеолитами не меняют свойств при вза-

имодействии с влажными, кислотосодержащими смесями газов, паров.

**Цель работы.** Для определения оптимальных условий получения УМС изучали зависимость адсорбционных и кинетических свойств от функционализации молекул арен в элементарных текстурных фрагментах УМС, связь их свойств с изменением межплоскостного расстояния между молекулами в нанофрагментах при увеличении размеров молекул в зависимости от температуры их получения.

**Объект исследования.** УМС из изотропного каменноугольного пека, активированное водой при 50 УМС 500), 600, 700, 800 °С, восстановленное в H<sub>2</sub> при 300 °С, и окисленное в естественных условиях.

**Методика работы.** Сорбционные свойства УМС анализировали по данным адсорбционной хроматографии H<sub>2</sub>, СО, Не. Полученные данные сопоставляли с шириной пор, размером входных окон в моделях нанофрагментов УМС, которые оценивали с помощью квантово-химического моделирования в полуэмпирической программе PM-3 в пакете MO-

РАС. Состав функциональных групп изучался по ИК-спектрам. Размеры элементарных текстурных фрагментов УМС оценивали по данным рассеяния и дифракции рентгеновских лучей.

**Результаты работы.**

1. Активация с частичным выгоранием средней молекулы арена в трехмолекулярных элементарных текстурных фрагментах УМС приводит к уменьшению межплоскостного расстояния между боковыми молекулами арен в нанофрагментах.

2. При окислении УМС при комнатной температуре ширина пор-щелей уменьшается. Объем пор снижается за счет образующихся объемных ОН-групп и сближения боковых арен в ассоциатах. Селективность разделения газов повышается.

3. Рост размера молекул арен в моделях нанофрагментов УМС сопровождается уменьшением межплоскостного расстояния УМС. Этим может объясняться рост селективности разделения газов в УМС с увеличением температуры их получения.

## Линейные градиенты рН внутри сульфокатионных колонок

*М.С. Вахитейн, А.В. Иванов, Д.В. Курек, А.П. Баюнов*

*Химический факультет МГУ; 119992, Москва, Ленинские горы*

Элюирование с градиентом рН применяют в ионообменной хроматографии для разделения и очистки биполярных биологически важных соединений (белков, ферментов, пептидов, аминокислот и т.д.). Биполярные соединения разделяются согласно значениям изоэлектрических точек, и чем более линейный и плавный градиент рН, тем лучше разделяются вещества с близкими значениями рI. Перспективным представляется метод хроматофокусирования (ХФ), в котором плавный градиент рН формируется при пропускании полибуферного элюента через ионообменную колонку, уравновешенную стартовым раствором. В слабоосновных колонках обычно формируют нисходящие, а в слабокислотных — восходящие градиенты рН. Буферирующая способность функциональных групп сорбента также способствует плавности градиента.

Одно из новых направлений — ХФ пептидов на сильнокислотных катионитах. Т.к. сульфокатиониты практически не обладают буферной емкостью, особая роль при формировании градиента отводится стартовому раствору и элюенту. Синтетические полибуферы затрудняют детектирование неароматических пептидов ниже 254 нм за счет собственного поглощения, что делает актуальным поиск более простых элюентов, не поглощающих в УФ-

области. Предложены простые подвижные фазы на основе Трис и фосфатного буфера, формирующие линейный градиент рН от 3 до 7 на сульфокатионообменном сорбенте Hamilton PRP-X200. Такие фазы обладают собственным низким поглощением в УФ-области, что позволяет детектировать низкие концентрации пептидов. Добавки сильного электролита (0.1–0.5 М NaCl) в подвижные фазы позволяют получить более плавный и протяженный градиент (до 15 мин). Для снижения гидрофобности в систему добавляли 10 % ацетонитрила. Варьируя концентрации компонентов в подвижных фазах — стартовом растворе и элюенте (от 3 мМ до 10 мМ для фосфатного буфера и от 6 мМ до 10 мМ для Трис) — получили ряд градиентов рН с различной протяженностью (от 5 до 25 мин, в отдельных случаях до 40 мин).

Предложенные системы применили для хроматофокусирования трипсиновых гидролизатов человеческого и бычьего сывороточного альбумина. Детектирование проводили в УФ-области при 206–254 нм. Получены хроматограммы с 10–14 хорошо разделенными пиками.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 33096 а).*

## Изучение биологически активных соединений промысловых видов рыб озера Байкал методами газо-жидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии

О.Ю. Глызина<sup>1</sup>, Г.А. Федорова<sup>1</sup>, Е.В. Дзюба<sup>1</sup>, Н.А. Латышев<sup>2</sup>, Т.Н. Башарина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

<sup>2</sup>Институт Биологии Моря ДВО РАН, Владивосток

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) и жирорастворимые витамины являются незаменимыми для человека. Недостаток их в диете, особенно ПНЖК n-3 серии, приводит ко многим системным заболеваниям. В связи с этим, работы по поиску пищевых источников биологически активных соединений имеют большое прикладное значение. В данном исследовании впервые определен состав жирных кислот и жирорастворимых витаминов в мышцах и печени основных промысловых видов рыб озера Байкал — байкальского омуля *Coregonus autumnalis migratorius* и черного байкальского хариуса *Thymallus arcticus baicalensis*.

Концентрацию витаминов в экстракте определяли разработанным нами методом микроколоночной ВЭЖХ на хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО «ЭкоНова», г. Новосибирск) в следующих условиях: колонка 2x75 мм с Silasorb C<sub>18</sub>, подвижные фазы: ацетонитрил: вода (75:15), ацетонитрил; градиентное элюирование от 75 до 100; скорость потока — 200 мкл/мин; температура колонки 35 °С; длины волн УФ-детектора 270 и 290 нм.

Определено содержание витамина А в тканях и органах рыб: в печени омуля и хариуса оно составляло 11–79 мкг/г от сырого веса, в мышцах 0.08–0.12 мкг/г соответственно.

Анализ метиловых эфиров жирных кислот проводили на газо-жидкостном хроматографе Shimadzu GC-9A с пламенно-ионизационным детектором, с базой обработки данных Chromatorac.

В составе жирных кислот омуля и хариуса преобладали полиненасыщенные 44.6 и 53.7 % от общей суммы жирных кислот и насыщенные 19.06 и 30.94 % соответственно. Из полиненасыщенных основными были эйкозапентаеновая и докозагексаеновая кислоты, которые в сумме составляли 39.1 % у хариуса и 33.3 % у омуля.

Несмотря на незначительную общую жирность (байкальский омуль — 4.2 %, черный байкальский хариус — 8.8 %) эти виды рыб являются источником не только эссенциальных ПНЖК, но и, прежде всего докозагексаеновой кислоты, что характеризует их как особо ценные диетические продукты питания.

## Количественный ВЭЖХ-контроль технологии получения октафторнафталина и его диаминопроизводных

А.Е. Гражданников, С.З. Кусов, О.П. Шеремет

Новосибирский институт органической химии им.Н.Н.Ворожцова  
СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

Синтетическая химия полифторпроизводных ряда нафталина постоянно развивается. Одно из перспективных направлений — производство мономеров — диаминогексафторнафталинов — важных компонентов полимерной химии. Создание системы аналитического контроля процесса — от производства октахлорнафталина (ОХН) до индивидуальных изомеров диаминогексафторнафталина — является актуальной задачей.

В контроле производства ОХН применен метод ВЭЖХ для определения содержания термически неустойчивых соединений. В продуктах исчерпывающего хлорирования нафталина обнаружены изомерные гекса- и гептахлорнафталины, ОХН, декахлор-

1,4-дигидронафталин (ДХДГН), декахлориндан и в незначительных количествах октахлоринден.

На стадии диаминирования октафторнафталина (ОФН) метод ВЭЖХ был использован для определения содержания 1,6-; 1,7-, 2,6- и 2,7- изомеров диаминогексафторнафталина.

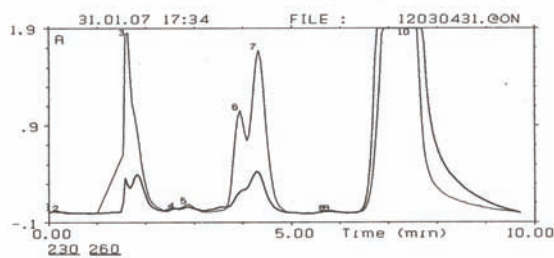
Контроль стадий хлорирования и диаминирования вели на приборах серии «Милихром»: колонки с обращенными фазами типа Nucleosil C-18; хроматографировали в градиентном режиме:

— метанол–изопропанол–0.1Н раствор трифторуксусной кислоты (76:1:4, v/v/v)–метанол–изопропанол (4:1, v/v), для определения гептахлорнафталинов и декахлориндана наряду с

ДХДГН в техническом ОХН, детекция на 230 и 260 нм;

- метанол–вода (3:2, v/v)–метанол–вода (2:1, v/v)–метанол, для определения диаминогексафторнафталинов на стадии диаминирования, детекция на 250 нм;

Для расчета содержания ДХДГН и декахлориндана на стадии хлорирования, а также содержания индивидуальных изомеров диаминогексафторнафталина на стадии ди-аминирования найдены коэффициенты чувствительности.



Хроматограмма технического ОХН: 6 — декахлориндан; 7 — ДХДГН; 10 — ОХН.

## Анализ газовых и аэрозольных продуктов атмосферного фотоокисления органических соединений

Г.Г. Дульцева, С.Н. Дубцов, Г.И. Скубневская

*Институт химической кинетики и горения СО РАН*

Атмосферное фотоокисление органических соединений антропогенного происхождения представляет собой многокомпонентный и многостадийный процесс, приводящий к образованию большого количества реакционноспособных промежуточных газообразных продуктов. Многие из них превосходят исходные соединения по своей токсичности. Кроме того, при фотоокислении происходит образование аэрозольных продуктов, которые по размеру частиц (несколько нанометров) относятся к вдыхаемой, наиболее опасной для человека фракции атмосферного аэрозоля. Знание химического состава всех продуктов необходимо для понимания механизмов трансформации органических соединений в атмосфере. Химический анализ всей совокупности образующихся веществ представляет собой чрезвычайно трудоемкую задачу, поскольку, во-первых, в продуктах присутствуют самые разнообразные

классы соединений, а во-вторых, выходы различных веществ различаются на несколько порядков, что заставляет применять нестандартные приемы отбора проб и их подготовки к анализу.

Разработаны методики отбора проб атмосферного воздуха и подготовки их для анализа следовых количеств газообразных и аэрозольных продуктов фотоокисления органических соединений — типичных загрязнителей в воздухе городов. Особое внимание уделено концентрированию и анализу соединений перекисной природы, которые вследствие своей токсичности для человека существенно ухудшают экологический статус атмосферы. Данные, полученные при применении методов микроанализа и ВЭЖХ, позволили скорректировать схемы превращений органических соединений под действием солнечного света и окислителей (кислорода, озона) для целей прогноза экологической ситуации.

## Системные пики в капиллярном электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием

С.Н. Калякин<sup>1</sup>, В.В. Сурсякова<sup>1</sup>, Г.В. Бурмакина<sup>1</sup>, Е.В. Курбатов<sup>1</sup>, А.Г. Сургутскова<sup>1</sup>, А.И. Рубайло<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИХХТ СО РАН 660049 г. Красноярск, ул. К. Маркса, 42

<sup>2</sup>СФУ 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) с косвенным спектрофотометрическим детектированием является наиболее универсальным при определении широкого круга ионных соединений.

В данном варианте метода существуют две проблемы — наличие электроосмотического потока (ЭОП) и возникновение системных пиков различного происхождения. Это приводит к сложности

идентификации пиков при анализе многокомпонентных смесей.

В представленной работе нами исследована возможность управления скоростью и направлением ЭОП за счет использования постоянного гидродинамического давления, устанавливаемого между концами капилляра в процессе электрофоретического разделения, с контролем скорости ЭОП за счет введения хромофорных электронейтральных соединений. В этом варианте управления ЭОП возможно предсказание положения системных пиков и условий, при которых они не мешают определению компонентов пробы.

Для оценки эффективности предложенного подхода исследовали разделение модельных смесей, содержащих ионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , на приборе для капиллярного электрофореза Agilent Capillary Electrophoresis G1600A с использованием в качестве фонового электролита

5–10 мМ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Для расчета положения системных пиков, формирующихся на выходном конце капилляра при прохождении ионов пробы, соответствующих образованию зоны разбавленного буфера и смещающихся ЭОП к детектору предложена следующая формула:

$$t_{\text{сист}} = t_x \frac{l}{l_{\text{эфф}}} + t_{\text{метки}},$$

где  $t_x$  — время миграции определяемого соединения, дающего системный пик;  $t_{\text{метки}}$  — время миграции нейтрального соединения;  $l$  — общая длина капилляра;  $l_{\text{эфф}}$  — расстояние от входного конца капилляра до детектора. Предложена математическая модель, позволяющая оценить соотношение площадей пиков определяемых ионов и соответствующих системных пиков.

## Применение метода ионной хроматографии для судебно-химических исследований при отравлениях минеральными кислотами

Т.С. Кандыба<sup>1</sup>, О.А. Дукова<sup>1</sup>, О.П. Калякина<sup>2</sup>, А.К. Ростовцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Красноярское краевое бюро судебно-медицинской экспертизы, 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 35

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

Типичная схема судебно-химического исследования при подозрении на отравления кислотами включает множество стадий пробоподготовки, которая занимает более двух суток. Непосредственно химический анализ основан на определении суммы свободных кислот методом кислотно-основного титрования. Сущность исследования на отдельные кислоты сводится к качественному обнаружению соответствующих анионов кислот, а так как последние являются составными частями организма, то реакция практически всегда положительная.

Цель работы — изучение возможности применения метода ионной хроматографии для судебно-химических исследований при отравлениях кислотами.

Ионохроматографический анализ проводили на хроматографе «Цвет-3006», снабженном разделяющей колонкой, заполненной биполярным центрально-локализованным сорбентом КанК-Аст (ГЕОХИ РАН, г. Москва).

Оптимизированы условия получения диализатов образцов стенок желудка человека. Для изучения

степени извлечения серной, азотной и хлороводородной кислот к контрольным образцам стенки желудка добавляли водные растворы кислот известной концентрации. Степень извлечения в оптимальных условиях составила 65 %. Проведено сравнительное исследование 30 образцов. Установлен качественный и количественный естественный (фоновый) ионный состав. Показано, что многократное превышение содержаний над фоновыми может служить доказательством отравления минеральными кислотами. Методика апробирована при судебно-химическом исследовании реального случая отравления серной кислотой.

Таблица. Фоновый ионный состав диализатов стенок желудка ( $n = 30$ ,  $P = 0.95$ )

Анион	C, мг/100 г объекта	Анион	C, мг/100 г объекта
Хлорид–	$38.2 \pm 0.6$	Сульфат	$5.2 \pm 0.3$
Фосфат–	$9.5 \pm 0.3$	Нитрат	$0.5 \pm 0.1$



## Фотоактивация в методах тонкослойной и газожидкостной хроматографии

И.В. Кожевников, Н.А. Толстова

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, 428015, г. Чебоксары, Московский пр. 19

Молекулы многих органических и комплексных соединений способны избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением, переходя в возбужденное (высокоэнергетическое) состояние. В ряде случаев возвращение вещества после облучения в исходное состояние может протекать довольно медленно, что позволяет наблюдать и использовать вещество в высокоэнергетическом состоянии.

На примере дитизонатов металлов и ряда лекарственных препаратов авторами доказано, что облучение видимым светом в методиках тонкослойной хроматографии приводит к селективному возбуждению молекул анализируемых веществ, изменению их строения в результате обратимых фотохимических реакций, коррекции взаимодействия вещества с

хроматографическим сорбентом, и, как следствие, к изменению хроматографических параметров (величин  $R_f$ , относительных времен удерживания).

Использование фотоактивации при хроматографировании в методе газожидкостной хроматографии дает менее выраженные результаты. Последнее связано с малым взаимодействием света с хроматографируемым веществом на колонке.

В качестве примера приведем данные исследования фотохромных свойств некоторых органических соединений методом газожидкостной хроматографии на хроматографе марки «Кристалл–2000 М».

Возможность широкого варьирования, как длины волны используемого света, так и интенсивности излучения, делает процесс хроматографирования управляемым.

Компоненты	Время удерживания без облучения	Время удерживания с облучением
Димедрол при 200 °С	3' 3" ± 1"	2' 57" ± 1"
Димедрол при 220 °С	1' 45" ± 0"	1' 42" ± 1"
Анестезин 220 °С	1' 22" ± 1"	1' 25" ± 0"
Анестезин 210 °С	1' 45" ± 1"	1' 50" ± 1"

## Количественный анализ $\alpha$ -аминокислот в моче нейрохирургических больных методом тонкослойной хроматографии

В.Н. Майстренко<sup>1</sup>, Р.Р. Ильясова<sup>1</sup>, Ф.Х. Кудашева<sup>1</sup>, М.А. Садретдинов<sup>2</sup>, Т.В. Майстренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, ул. Фрунзе, 32

<sup>2</sup>Больница скорой медицинской помощи г. Уфы, 450106, Уфа, ул. Батырская, 39/2

Известно, что аминокислоты являются не только строительным материалом биологически важных соединений, в том числе белков; но также регулируют множество физиологических функций живых организмов, в частности, непосредственно участвуют в регуляции основных нервных процессов у человека. Избыточное или недостаточное содержание в тканях, органах, биожидкостях  $\alpha$  — аминокислот является важным диагностическим признаком и может свидетельствовать о возникновении различных патологий, в том числе поражений нервной системы человека.

Благодаря высокой чувствительности, селективности, несложности аппаратуры, простоте, экспрессности и возможности определения микроколичеств веществ в сложных смесях тонкослойная хроматография не уступает известным методам аналитической химии.

Разработка способа анализа ряда аминокислот в условиях тонкослойной хроматографии, с учетом специфики биологических образцов, а именно мочи нейрохирургических больных и дальнейшее использование методики для биомедицинских исследований определяет актуальность данной работы.

Авторами изучены и оптимизированы условия количественного анализа 14 несвязанных аминокислот методом тонкослойной хроматографии (выбор пластинок, подбор систем подвижных фаз, условий проведения проявляющей реакции, условия пробоподготовки), а также применение этих методов для исследования динамики изменения аминокислотного состава мочи нейрохирургических больных.

Погрешность определений  $\approx 10\%$  при относительном стандартном отклонении  $S_r < 0.33$ .

## Мезопористые сорбенты с упорядоченной структурой — новые материалы для газовой хроматографии

*Ю.В. Патрушев, В.Н. Сидельников, М.С. Мельгунов, М.К. Ковалев*

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сиб.Отд. РАН, 630090, Новосибирск*

Традиционные сорбенты, применяемые в газодесорбционной хроматографии (ГДХ), представляют собой материалы, в которых пористое пространство состоит из беспорядочного лабиринта сужений–расширений. Такая структура сорбента приводит к неопределенности интегрального времени пребывания молекул в лабиринте пор, ограничивая площадь поверхности сорбента и увеличивая времена установления равновесия сорбент–газ. Однако, при использовании пористых материалов, поры которых не связаны друг с другом и строго одинаковы, неопределенность времени пребывания молекул в сорбенте уменьшается. Это приводит к уменьшению времени установления диффузионного равновесия, а так же к возможности создания мезопористого сорбента с рабочей поверхностью более 1000 м<sup>2</sup>/г, что дает возможность увеличения загрузки пробы в колонку без ее перегрузки.

Нами была разработана методика синтеза в капиллярной колонке слоя мезопористого мезофазного материала (МММ), то есть твердого пористого материала с регулярным расположением калиброванных пор нанометрового диапазона с единой геометрией. Методика основана на использовании

золь–гель технологии. В реакционную смесь, содержащую предшественник твердой фазы (ПТФ) добавляют поверхностно-активное вещество (ПАВ). При определенных условиях молекулы ПАВ самоорганизуются в устойчивые идентичные структуры (мицеллы). Вокруг мицелл в ходе температурной обработки происходит фиксация ПТФ в упорядоченную жесткую наноструктуру. После этого ПАВ удаляется экстракцией или термообработкой, в результате чего остается твердый мезопористый скелет. Полученный таким образом сорбент обладает узким (~ 1 нм) распределением пор по размерам с характерным диаметром пор 3–4 нм, что свидетельствует о том, что данный материал является мезопористым и структурированным.

Капиллярные колонки с пористым слоем МММ на основе оксида кремния вследствие высокой удельной площади поверхности позволяют вводить количество пробы на порядок больше, чем для уже известных капиллярных пористослойных колонок. В работе приведены примеры разделения легких углеводородов и соединений других химических классов. Обсуждаются свойства колонок с пористым слоем из МММ сорбента.

---

## Определение летучих компонентов виноградных вин методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии паровой фазы

*О.Н. Першина, Ю.Г. Слизов, М.А. Гавриленко*

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

Изучена возможность сорбционного концентрирования с использованием хелатсодержащих сорбентов, а также газохроматографического анализа равновесной паровой фазы сухих натуральных виноградных вин. Хроматографическое исследование образцов проводили на газовом хроматографе «Agilent Technologies — 6890 N» с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парового ввода пробы «Agilent — 7694 E Headspace Sampler» на кварцевой капиллярной колонке FFAP.

Для предварительного сорбционного концентрирования кислородсодержащих компонентов вина использованы сорбенты с хелатами металлов,

эффективные вследствие специфических межмолекулярных взаимодействий электронодонорных атомов кислорода в функциональных группах сорбатов и акцепторными ионами металла в хелатах.

Качественный и количественный состав летучих компонентов 16 образцов виноградных вин производства Франции, Болгарии и России изучен методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии с применением парового анализа.

Результаты определения компонентного состава вина отличаются при использовании вариантов парового и сорбционного концентрирования, что связано с преимущественной сорбцией летучих, в

частности сорбент на основе силикагеля с поверхностным слоем ацетилацетоната европия способен селективно сорбировать наиболее информативные компоненты паровой фазы вина.

Разработана методика и проведено определение яблочной, винной, молочной, янтарной и лимонной кислот, соотношение которых позволяет оценивать

качество виноградных вин и выявлять фальсифицированные образцы.

Методом двухстороннего объединенного кластерного анализа хроматограмм возможна одновременная обработка фонового и индивидуального компонентного состава вина с вероятным отношением к одной из ранее определенных групп сортов.

---

## **КЭФ-определение неорганических анионов с использованием необращенного электроосмотического потока**

*Е.В. Полякова, О.В. Шуваева*

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

В практике капиллярного электрофореза определение анионов традиционно проводят с использованием обращенного электроосмотического потока, причем пределы обнаружения аналитов ограничены объемом вводимой пробы. В работе применен метод «стэкинга большого объема» для определения галогенид-ионов, нитрит-, нитрат-, сульфат- и фосфат-ионов в низкоминерализованных водах на уровне от 10 мкг/л. Для разделения хлорид- и иодид-ионов в состав хроматного электролита добавлен гидроксид тетрабутиламмония, не вызывающий изменения потенциала поверхности капилляра.

Изучены возможности определения бромид- и иодид-ионов в пробах, содержащих макроколичества хлорид-иона. При этом использовали различные варианты ввода пробы (пневматический и электрокинетический) и добавление хлорид-иона в состав электролита. Показано отсутствие компенсации пика хлорид-иона и изменение его подвижности при добавлении его в электролит.

Предложен способ определения иодид-иона после перевода его в форму малоподвижного иодата действием перманганата калия на уровне от 1 мг/л, показано, что присутствие макроколичества хлорид-иона не мешает определению иодата.

---

## **Препаративная тонкослойная хроматография нефтей и нефтепродуктов**

*Е.Ф. Рохина, Д.А. Липовченко, А.В. Рохин*

*Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул.К.Маркса, 1, ИГУ*

Успех исследования нефтей и нефтепродуктов ввиду их поликомпонентного сложного состава зависит от продуманного сочетания и последовательности методов разделения и анализа.

Нами для изучения исходной нефти (сырья НПЗ Ангарской нефтехимической компании), промежуточных фракций и нефтепродуктов применена комплексная схема, включающая химические, хроматографические и спектральные методы.

Один из этапов — препаративная тонкослойная хроматография. Объект исследования наносили на пластины «Силуфол» в виде сплошной полосы. После хроматографирования проявляли в УФ-све-

те, намечали зоны разделившихся компонентов, которые затем методом нисходящей хроматографии элюировали, определяли их содержание, анализировали методом ЯМР  $^1\text{H}$  (таблица). Методика ЯМР-спектроскопии для нефтепродуктов разработана ранее сотрудниками Иркутского государственного университета [1].

Вакуумный дистиллят — ректификат из нефтяного сырья АНХК.

Анализ полученных результатов показал, что сочетание препаративной ТСХ и ЯМР-спектроскопии можно рекомендовать как экспресс-метод оценки качественного и количественного состава нефтей и нефтепродуктов, в том числе и высококипящих.

### Литература

1. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природно-

го органического сырья и продуктов его переработки. М: — Химия, 2001. 408 с.

Т а б л и ц а . Фрагментный состав хроматографических зон вакуумного дистиллята по данным ЯМР  $^1\text{H}$

Фрагмент	Содержание в хроматографической зоне, % масс.				
	I ( $R_f$ 1.00–0.85)	II ( $R_f$ 0.85–0.65)	III ( $R_f$ 0.65–0.40)	IV ( $R_f$ 0.40–0.10)	V ( $R_f$ 0.10–0.00)
$\text{H}_c$	23.7	23.6	12.1	17.0	14.9
$\text{H}_{e2}$	60.2	48.1	26.6	33.2	35.6
$\text{H}_{e1}$	8.9	12.5	9.7	10.2	10.8
$\text{H}_d$	2.2	9.5	15.3	5.6	6.0
$\text{H}_{gr}$	0.5	0.1	2.3	0.2	3.5
$\text{H}_{ap}$	2.3	6.4	17.6	8.0	2.4

## Газохроматографические свойства слоев хелатных комплексов металлов

*Ю.Г. Слизов, М.А. Гавриленко, Ж.В. Малышева*

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

Синтез новых хроматографических материалов невозможен без детального изучения физико-химических процессов на их поверхности. Для сорбентов, модифицированных соединениями металлов, особое значение имеет комплексообразование между ионами металла и органическими сорбатами [1]. Селективность разделения, полярность по отношению к различным классам органических соединений определяется в значительной мере вкладом хемосорбции в удерживание сорбатов [2]. Для прогнозирования свойств хроматографических сорбентов и целенаправленного изменения их характеристик актуальным являлось исследование вклада комплексообразования в зависимости от природы иона металла и лигандов.

Рассчитаны энергии адсорбции и комплексообразования на слоях комплексов никеля, меди, цинка, алюминия и др. в виде ацетилацетонатов, ализаринатов, диметилглиоксиматов и некоторых других хелатов. Поверхностно-привитые слои комплексов проявляют селективность в удерживании алкенов,

кетонов, ароматических соединений и спиртов, что связано с различным вкладом физической адсорбции и энергией донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию сорбции.

Способность к образованию нестойких комплексов снижается с повышением температуры, что характерно для внешнесферного комплексообразования. Установлено, что вклад комплексообразования в удерживание сопоставим с энергией адсорбции. Сорбенты на основе данных комплексов могут быть использованы также для селективного концентрирования и вычитания индивидуальных органических соединений из смесей сложного состава.

### Литература

1. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. // Журн. коорд. хим. 2002. Т.28. №.10. С. 783–800.
2. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб: СпецЛит, 2003. 140 с.

## Измерение констант ионной ассоциации методом капиллярного электрофореза по изменению площадей пиков

В.В. Сурякова, С.Н. Калякин, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло

ИХХТ СО РАН 660049 Красноярск, ул. К. Маркса, д.42

Исследован новый способ измерения констант ассоциации ионов с использованием метода капиллярного электрофореза с косвенным спектрофотометрическим детектированием по изменению площадей электрофоретических пиков.

Ранее нами было предложено уравнение, позволяющее проводить коррекцию площадей пиков с использованием иона — внутреннего стандарта для варианта капиллярного электрофореза с косвенным спектрофотометрическим детектированием и гидродинамическим подавлением электроосмотического потока:

$$S_i'' = \left( \frac{1 + \mu_M / \mu}{1 + \mu_M / \mu_t} \cdot \frac{z_{cm}}{z_i} \right) \cdot \frac{S_i / t_i}{S / t}, \quad (1)$$

где  $\mu_M$ ,  $\mu_{ct}$  и  $\mu_t$  — электрофоретические подвижности катиона фонового электролита, иона внутреннего стандарта и определяемого иона,  $z$  — заряды ионов,  $S$  — площадь пика на электрофореграмме,  $t$  — время миграции. При отсутствии ионной ассоциации для 2-х ионов с одинаковой концентрацией площади пиков, рассчитанные по уравнению (1) должны быть одинаковыми. При анализе природных проб и

модельных растворов относительное стандартное отклонение скорректированных площадей составило менее 2 %.

В работе в качестве модельной системы была исследована ассоциация ионов кальция с сульфат-ионами.

Разделение неорганических анионов  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  с использованием  $Cl^-$  и  $ClO_4^-$ -ионов в качестве внутренних стандартов проводилось на приборе для капиллярного электрофореза Agilent Capillary Electrophoresis G1600A с использованием в качестве фонового электролита 5–15 мМ  $Ca(NO_3)_2$ .

Константа ассоциации рассчитывалась по уравнению:

$$K_{ass} = \frac{1/S'' - 1}{[Ca^{2+}]} \cdot \frac{1}{\gamma_{\pm}^2}, \quad (2)$$

где  $\gamma_{\pm}$  — среднеионный коэффициент активности. Для ассоциата  $CaSO_4$   $\lg K_{ass}$  составил  $2.39 \pm 0.09$ , что сравнимо со значениями полученными другими методами, в частности методом капиллярного электрофореза по изменению электрофоретической подвижности.

## Применение микроколоночной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии для исследования антибиотической активности микроорганизмов озера Байкал

Г.А. Федорова<sup>1</sup>, О.Ю. Глызина<sup>1</sup>, И.А. Теркина<sup>1</sup>, О.П. Глызина<sup>1</sup>, В.В. Парфенова<sup>1</sup>,  
Е.П. Подольская<sup>2</sup>, Н.В. Краснов<sup>2</sup>, И.А. Краснов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

<sup>2</sup>Институт аналитического приборостроения СО РАН, г. Санкт-Петербург

Из воды, донных осадков и губок озера Байкал было выделено 275 штаммов микроорганизмов, обладающих антагонистической активностью. В данной работе исследовали бактериальный штамм *Streptomyces sp.* 128/1A, выделенный из воды озера Байкал с глубины 50 м и *Flavobacterium sp.* 28Bb-06, выделенный из байкальской губки *Baicalospongia bacillifera*. Эти культуры были способны значительно подавлять рост условно-патогенных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium* и *Bacillus subtilis*.

Хроматографическое разделение суммарного бактериального экстракта было выполнено на микроколоночном жидкостном хроматографе «Миличром А-02» с обращено-фазным сорбентом в режиме градиентного элюирования. Для идентификации соединений, обладающих антимикробной активностью, бактериальный экстракт был разделен на 12 фракций. Каждая из фракций была выделена в полупрепаративном режиме и исследована на антимикробную активность в отношении *E. faecium*. Результат оценивали по величине диаметра зоны

подавления роста вокруг лунки, измеренной в миллиметрах. Компоненты бактериального экстракта, обладающие антибактериальной активностью, были выделены в виде индивидуальных соединений методом полупрепаративной хроматографии. Каждое из соединений охарактеризовали УФ-спектрами и данными ЯМР и ПМР.

Для каждого из соединений был выполнен масс-спектрометрический анализ на приборе MX 5303,

оборудованном электрораспылительным источником ионизации с ортогональным вводом ионов и времяпролетным масс-анализатором (TOF) (ESI-o-TOF), разработанном в лаборатории экологической и биомедицинской масс-спектрометрии ИАНП РАН. Спектры были получены в режиме съемки положительных ионов. Были получены массы исследуемых соединений, предложены молекулярные и структурные формулы.

## Определение кофеина и теобромина в пищевых продуктах методом капиллярного электрофореза

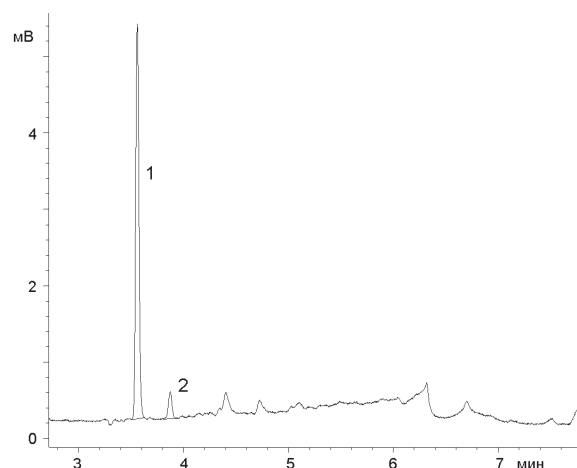
*В.В. Хасанов, Ю.Г. Слизов, Т.Т. Куряева, В.В. Хасанов*

*Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36*

Метод капиллярного электрофореза в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) был применен для анализа содержания кофеина и теобромина в пищевых продуктах и напитках (чай, кофе, порошок какао).

По сравнению с традиционно применяемой для определения кофеина высокоэффективной жидкостной хроматографией на обращенных фазах (ОФ ВЭЖХ), капиллярный электрофорез обладает рядом преимуществ. Так, отпадает необходимость применения дорогостоящих органических растворителей высокой очистки, таких как ацетонитрил или метанол, расходы которых исчисляются литрами в месяц. Время анализа одного образца существенно меньше, при этом эффективность разделения намного выше. Расходы буферных растворов составляют единицы миллилитров в день и также финансово не обременяют организацию. Существенно упрощена пробоподготовка, которая сводится фактически к фильтрованию растворов. При этом воспроизводимость и точность анализов находится на уровне, достаточном для надежного количественного определения.

Эффективность разделения родственно близких кофеина и теобромина достигается использованием буферных растворов состава, характерного для варианта МЭКХ.



На рисунке приведена электрофореграмма образца обезжиренного порошка какао, в котором наблюдаются пики теобромина (пик 1, содержание  $2.79 \pm 0.25$  % на сухую массу порошка) и кофеина (пик 2, содержание  $0.20 \pm 0.02$  %).

## Хроматографический анализ продуктов взаимодействия атмосферных альдегидов с компонентами тканей растений

Н.В. Цыбуля<sup>1</sup>, Г.Г. Дульцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центральный Сибирский ботанический сад СО РАН

<sup>2</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН

Растения в условиях антропогенного загрязнения окружающей среды подвержены воздействию множества химических соединений, не свойственных фоновой среде обитания. Ответ растения на воздействие ксенобиотиков включает в себя ряд физиологических и биохимических реакций. Наименее изученным остается вопрос о химических превращениях, инициируемых в тканях растений поглощением органических загрязнителей атмосферы, особенно таких реакционноспособных, как альдегиды. Исследование продуктов химического взаимодействия альдегидов атмосферы с компонентами растительных тканей представляет собой сложную аналитическую задачу, поскольку концентрации образующихся продуктов, как правило, слишком малы для обнаружения прямыми методами, а попытки выделения и концентрирования таких продуктов приводят к смещению равновесий и усложнению химической картины.

Разработаны методики пробоподготовки (экстракция, предварительная химическая фиксация) и подобраны оптимальные условия для хроматографического определения продуктов взаимодействия атмосферных альдегидов — формальдегида, ацетальдегида и бензальдегида — с тканями растений-фитофильтров, обладающих способностью поглощать альдегиды из воздуха и использовать их как элемент питания. Показано, что формальдегид в основном выполняет в тканях роль метилирующего агента, ацетальдегид участвует в реакциях окисления-восстановления, а бензальдегид вступает в реакции присоединения. Для идентификации продуктов, образующихся при этих взаимодействиях, был выполнен встречный синтез соединений. На основании полученных результатов составлены схемы превращений альдегидов в тканях растений. Эти схемы сопоставлены с физиологическими данными о реакции исследованных видов растений на действие альдегидов.

## Компонентный состав эфирного масла лиственницы сибирской в зависимости от фазы вегетации

Н.В. Шаталина, И.Д. Зыкова, Т.Г. Созонова, С.В. Качин, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79

Учитывая тот факт, что хвоя лиственницы сибирской формируется и развивается в течение летнего периода, а также то, что содержание эфирного масла в хвое непрерывно возрастает в течение всего периода вегетации, можно предположить, что состав эфирного масла будет изменяться по мере роста хвои.

В этой связи в данной работе с использованием хромато-масс-спектрометрии изучен компонентный состав хвои лиственницы сибирской в различные фазы вегетации. Для этого хвою лиственницы заготавливали в конце мая месяца 2007 года, в конце июля месяца и в конце сентября перед ее опадом. Собранная хвоя с 75 деревьев высушивалась при 20 °С до воздушно сухого состояния, определенная навеска которой (от 1.5 до 2.0 кг) загружалась на сетку металлического перегонного куба, на дне ко-

торого помещалась вода. Эфирное масло отгонялось в условиях гидродистилляции в течение 20 часов, количественно собиралось в насадке Клевенджера. Состав эфирного масла определяли на хроматографе Hewlett-Packard 5890/11 с квадрупольным масс-спектрометром HP MSD 5971 в качестве детектора. Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков, идентификация отдельных компонентов проводили сравнением времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений.

Установлено, что в течение всего периода вегетации компонентный состав эфирного масла лиственницы практически не изменяется, а содержание отдельных компонентов может изменяться в значительных пределах. Приводится количественное содержание всех основных компонентов



эфирного масла в разные периоды развития хвои лиственницы. Особо следует отметить увеличение содержания сесквитерпенов по мере роста и развития хвои: содержание  $\gamma$ -кадинена в мае — 1.80 %, в

июле — 8.64 %, в сентябре — 11.47 %, содержание хамазулена в майском масле равно нулю, в июльском — 1.32 %.

## Хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла лиственницы сибирской

*Н.В. Шаталина, И.Д. Зыкова, С.В. Качин, А.А. Ефремов*

*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79*

Учитывая тот факт, что высококипящая фракция эфирных масел хвойных (сосна, кедр, ель и лиственница) практически не представлена с точки зрения компонентного состава, в данной работе изучен выход, физико-химические характеристики и компонентный состав эфирного масла лиственницы сибирской Красноярского края с использованием хромато-масс-спектрометрии, который позволяет количественно определять и высококипящие компоненты эфирного масла.

Выход эфирного масла хвои лиственницы сибирской, собранной в сентябре месяце, в условиях гидродистилляции составил  $0.41 \pm 0.03$  % от навески сухого сырья. Плотность полученного эфирного масла, предварительно высушенного над щелочью, составляет  $0.883 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления — 1.4786.

Для более детального изучения компонентного состава эфирного масла лиственницы сибирской была исследована динамика отгонки масла с хроматографическим анализом получаемых фракций.

Первая фракция собиралась в течение 30 минут, последующие через 1.5 часа. Измерение показателя преломления отдельных фракций показало, что измеряемая величина увеличивается с увеличением времени отгона от 1.4712 до 1.4809. Это свидетельствует о том, что компонентный состав фракций получаемого масла изменяется по мере отгона.

Анализ полученных данных показывает, что эфирное масло лиственницы сибирской представлено в основном монотерпенами, содержание которых составляет 59 %. Основными компонентами среди монотерпенов являются  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен,  $\Delta^3$ -карен,  $\beta$ -фелландрен, терпинолен. Кроме того в эфирном масле лиственницы достаточно высокое содержание сесквитерпенов — 29 %, в составе которых доминируют кариофиллен,  $\gamma$ -кадинен,  $\beta$ -кадинен,  $\tau$ -муролол,  $\alpha$ -кадинол, хамазулен.

Следует отметить, что содержание борнилацетата в эфирном масле лиственницы сибирской в данном случае незначительное и составляет 1.26 %.

## Применение ионной хроматографии для изучения процессов хелатирования ионов марганца (II)

*Н.В. Щеглова, Т.В. Попова*

*Марийский государственный университет, 424001, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1*

Интенсивное развитие ионной хроматографии определяет лидирующие позиции этого метода в анализе вод при определении содержания ионов. Однако возможности этого метода не ограничиваются изучением ионного состава многочисленных объектов. Ионная хроматография может быть эффективно применена в физико-химических исследованиях для изучения равновесных процессов, в том числе и реакций комплексообразования. Любой

раствор, в котором происходит комплексообразование, представляет собой поликомпонентную систему с множеством конкурирующих равновесных реакций кислотно-основного и гидролитического характера. Метод ионной хроматографии позволяет выделить из этой системы комплексный ион строго определенного состава и по хроматографическим параметрам оценить термодинамическую константу устойчивости.



В нашей работе проведено исследование реакций комплексообразования марганца (II) с ЭДТА ( $H_4Y$ ). Образующийся ионами марганца (II) анионный ЭДТА-комплекс относится к среднеудерживаемым анионам и эффективно отделяется на сорбенте Serapton Nema S1000 QL от других анионов пробы, в том числе и несвязанных комплексообразованием ионов лиганда. Это позволило оценить соотношение компонентов в координационной сфере хелата по изменению высот хроматографических пиков комплексного иона и анионов лиганда при варьировании содержания марганца (II) и ЭДТА в пробе, а также заряд координационной сферы хелата по изменению параметров его удерживания при использовании подвижных фаз разного состава. Зависимость высоты хроматографического пика ком-

плексного иона от pH пробы при изучении влияния кислотности среды на полноту связывания марганца (II) комплексом была использована при расчете константы равновесия процесса хелатирования марганца (II) и расчете константы устойчивости этилендиаминтетраацетатного комплекса состава  $[MnY]^{2-}$ . Логарифм константы устойчивости депротонированного ЭДТА-комплекса марганца (II) составил 13.91, что хорошо согласуется с литературными данными и величинами, полученными нами спектрофотометрическим и потенциометрическим методами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант 07-03-96603)*

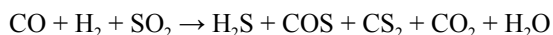
## Газохроматографическое определение компонентов каталитического восстановления диоксида серы метаном или синтез-газом

*Е.Ю. Яковлева, И.А. Якушина, О.В. Скрыпник*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 5*

Проблема защиты окружающей среды от загрязнений серосодержащих соединений остается одной из самых актуальных. Одним из способов защиты окружающей среды от серосодержащих соединений является их переработка.

Реакция прямого каталитического восстановления диоксида серы до элементарной серы оксидом углерода, метаном или синтез-газом — это наиболее эффективное решение проблем десульфуризации отходящих газов в химической промышленности. Одна из основных стадий данной реакции протекает по следующей схеме:



Изучение этой каталитической реакции включает и анализ реакционной матрицы. В работе усовершенствована методика газохроматографического анализа компонентов реакции восстановления диоксида серы метаном или синтез-газом: предложены схема и условия хроматографического разделения, позволяющие одновременно на трех колонках в течение 12 мин проводить полный анализ реакционной газовой матрицы с содержанием 1–10 % (об.) для  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$ ; 10–30 % (об.) —  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,

$CO_2$ ; 40 % (об.) —  $H_2O$  и применением детектора по теплопроводности (ДТП) и пламенно-фотометрического детектора (ПФД). Впервые исследована возможность нового адсорбента политриметилсилилпропина (ПТМСП), нанесенного на пористый полимер, для разделения данной реакционной смеси. Исследования показали, что при нанесении на пористый полимер Haye Sep Q вначале 0.7 %, а затем 0.9 % ПТМСП, пики компонентов приобрели симметричную форму, анализ сократился до 11 мин при 0.7 % ПТМСП и 9 мин. при 0.9 % ПТМСП. Эффективность колонки с Haye Sep Q + 0.7 % ПТМСП выше, чем это достигается с применением других пористых полимеров. Определен объем вводимой пробы серосодержащих газов 15–20 мкл, при котором величина отклика сигнала анализируемых соединений на ПФД имеет линейный диапазон.

### Литература

1. Яковлева Е.Ю., Якушина И.А., Скрыпник О.В. // Катализ в промышленности. 2006. № 6. С.28.

## Синтез, физико-химические и хроматографические свойства поли-(1-фенил-1-пропина)

*Е.Ю. Яковлева, В.Ю. Белоцерковская, В.А. Уткин*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 5*

В последние годы с целью расширения полимерных сорбентов исследуются хроматографические свойства политриметилсилилпропина (ПТМСП) для насадочных и капиллярных колонок. Большой интерес вызывают и другие представители класса полиацетиленов — полифенилацетилены.

В данной работе отработана методика синтеза поли-(1-фенил-1-пропина) (ПФП). Исследованы физико-химические свойства синтезированного полимера с применением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии, а так же термического анализа. По результатам термического анализа температура деградации ПФП, синтезированного в присутствии  $\text{NbCl}_5$ , составила 290 °С. По данным спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  образец ПФП содержит статически разделенные звенья цис- и транс- конфигурации в различных пропорциях, причем это соотношение изменяется в зависимости от типа катализатора, который используется в синтезе низкомолекулярного ( $\text{NbCl}_5$ ) и высокомолекулярного ( $\text{TaCl}_5$ ) полимера. Для изучения хроматографических и адсорбционных свойств ПФП были приготовлены различные типы колонок, заполненные диатомитовым носителем Хромосорб Р NAW и пористым полимером — Полисорб 1, на

которые наносили разные количества синтезированного полимера. Хроматографические свойства ПФП исследовали на примерах разделения углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ , спиртов, кетонов, ароматических, смеси воздуха, диоксида углерода и серосодержащих соединений. Результаты данных исследований показали, что при нанесении от 0.5 до 1 %. ПФП на Полисорб-1 времена удерживания углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ , спиртов, кетонов, ароматических соединений уменьшаются, при нанесении 1.5 % полимера — времена удерживания данных соединений увеличиваются. По порядку элюирования большинства соединений наблюдаем сходство хроматографических свойств ПФП с ПТМСП, но эффективность разделения на ПФП значительно ниже, чем на ПТМСП.

Для селективного разделения смеси воздуха, диоксида углерода и серосодержащих компонентов подобран оптимальный процент (8.6 % нанесения ПФП на Хромосорб Р NAW. Эффективность и селективность разделения на данной колонке не уступает колонке, заполненной 10 % ПТМСП на Хромосорбе Р.

## Политриметилсилилпропин как новый хроматографический адсорбент

*Е.Ю. Яковлева*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 5*

Пористые полимеры нашли широкое применение для решения различных аналитических и препаративных задач благодаря своей универсальности, возможности регулирования их геометрической и химической структуры в процессе синтеза. Одним из ограничений использования многих полимеров (например в качестве жидких фаз для насадочных колонок, адсорбентов для капиллярных колонок) является нерастворимость в органических растворителях. В последние годы с целью расширения полимерных адсорбентов для капиллярной газовой газовой хроматографии широко исследуются свойства политриметилсилилпропина (ПТМСП). ПТМСП

— пористый стеклообразный полимер, характеризующийся высокой долей свободного объема (до 20–26 %), который реализуется в форме открытых пор с бимодальным распределением (10–15 Е и 3–5 Е). Уникальные свойства ПТМСП наблюдали при использовании его в качестве адсорбента в капиллярных колонках и в качестве модифицирующей пленки на Chromosorb W (насадочные колонки) при разделении углеводородных газов группы  $\text{C}_2$ . Ацетилен элюируется ранее этилена и на капиллярной и на насадочной колонке, что представляет интерес при определении примеси ацетилена в этилене. ПТМСП, нанесенный на пористый полимер, позволяет

селективно разделять спирты C1–C4 и серосодержащие соединения ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ). Необычно высокая селективность этого полимера проявляется при разделении ароматических углеводородов и н-алканов  $C_6$ – $C_8$ . При этом ароматические углеводороды элюируются намного ранее соответствующего н-алкана (бензол элюируется ранее н-гексана, толуол — ранее н-гептана и т.д.). Высокая селективность ПТМСП проявляется также при разделении структурных изомеров неполярных ароматических углеводородов, так м-, п- и о-изомеры ксилола элюируются в указанном порядке, что представляет интерес при определении примесей м-ксилола в товарном п-ксилоле). Исследование применения ПТМСП на капиллярной колонке для анализа неорганических гидридов (фосфина, арсина, силана, германа) и сероводорода показали эффективность

разделения таких близких по свойствам соединений. Эффективность газохроматографического отделения сероводорода от арсина выше, чем это достигается с применением известного адсорбента Порапака Q. Поскольку ПТМСП растворяется в органических растворителях, то при его нанесении на хроматографические колонки можно использовать те же методы, что и для нанесения жидких фаз, что дает возможность использовать уже известные методики его нанесения. Были приготовлены поликапиллярные колонки (ПКК) с ПТМСП в качестве неподвижной фазы. Приведены примеры экспрессного разделения легких углеводородов C1–C4 на этих колонках. Типичные значения эффективности составляют 3500–4000 теоретических тарелок для ПКК длиной 30 см.

# АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ, МЕДИЦИНСКИХ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

---

## Removing of polychlorinated biphenils (PCBP) and salts of heavy metals from the surface of skin cosmetic cleansers. Method of determination

*M.G. Prodanchuk, A.N. Stroy, O.O. Khudaikulova*

*L.I. Medved's Institute of Ecohygiene and Toxicology, 03680, Kyiv-127, Heroiv oborony st., 6, Ukraine*

Negative ecological situation in the world is stipulated by contamination of environment by heavy and radioactive metals, stable organic compounds including (PCBP), and is the actual medicobiologic problem. The worsening of reproductive health of nations is marked in the whole world. One of the main reasons of that is the low dosage effect of chemical agents, which contaminate water, skin, hairs and general goods. In conditions of man-caused catastrophes and in harmful manufacture, which utilize salts of heavy metals and organic pollutants in the technological processes they are accumulated on a skin and hairs. For example, PCBP bioaccumulates due to their low solubility in water and high solubility in fats and lipids. Therefore, there the problem of creation of new highly effective two-phase makeup preparations for removal of ecological toxicants from skin and hairs has appeared. In the study we utilized low etherified pectin (LEP), which due to the presence of large amount of free carboxylic groups have high complexing ability to the ions of heavy and radioactive metals. Also at a combined presence with fatty phase and surfactants pectin promote practically

complete PCBP removal from the skin surface and hairs. We carried out tests on a biological model — heterodermic graft from the pig skin (Liophilized pig skin Xenografts). The residual amount of heavy metals on the skin was determined the atomic-absorption method. The PCBP residue was determined by the method of a gas chromatography. It was shown that radioactive nuclides, salts of plumbum, copper, cobalt, dichlorobiphenyls, trichlorobiphenyls and pentachlorobiphenyls were fully washed off pectin containing makeup preparation. In the control tests when the trace contaminant was flushed by liquid soap, the PCBP residue was 2 mkg for dichlorobiphenyls and 1 mkg for trichlorobiphenyls and pentachlorobiphenyls per 3 cm<sup>2</sup> of the skin. The lead, copper and cobalt salts residue was 12 %, 5 % and 10 % from the pollutant amount, which was deposited on the skin. Thus, the LEP as a component of cosmetic cleanser compositions is the powerful factor for removal of stable chemical pollutants from the skin surface. The phenomenon can be used in the preventive measures of pollutants incoming to the organism of the workers in harmful conditions.

---

## Количественное определение содержания экдистероидов в насекомых методом ВЭЖХ–МС

*А.А. Алексеев<sup>1</sup>, В.Г. Васильев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск, 630090*

<sup>2</sup>*Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090*

Экдистероиды являются одними из главных гормонов насекомых и участвуют в регуляции важнейших физиологических процессов. Главнейшим модельным видом насекомых, на котором проводятся исследования является дрозофила. По данным зарубежных авторов, исследовавших содержание экдизона (Э) и 20-гидроксиэкдизона (20Э) методом радиоиммунного анализа, содержание 20Э в имаго дрозофилы не превышает 10пкг/муху. Нами разработана методика определения пикограммовых

количеств экдистероидов в образцах из имаго дрозофилы методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. Для приготовления образцов мух гомогенизировали в метаноле; метанольные экстракты разбавляли водой и обезжиривали хлороформом. Экдистероиды из водно-метанольных экстрактов для последующего хроматографического анализа выделяли методом твердофазной экстракции с использованием концентрирующих патронов Диапак С16 («БиоХимМак СТ», Россия)

с последующим упариванием, что позволяло концентрировать образцы до 50–100 мкл. Разделение проводили на колонке Диасфер–С18 в изократическом режиме; элюировали смесью ацетонитрил: вода (15: 85 v/v). Детектирование экистероидов проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометрического детектора (Agilent 1100 Series LC/MSD, модификация VL) в режиме регистрации

индивидуальных ионов (SIM mode). Количество экистероидов в образцах определяли сравнением площадей пиков с площадями пиков стандартов. Пределы обнаружения составили 3 и 5 нг/мл для Э и 20Э соответственно.

*Работа поддержана грантами РФФИ 05–04–49131 и 07–04–00194*

## Электрохимический способ определения метаболической активности клеток

*А.П. Асташкина, А.А. Бакибаев, А.Ю. Яговкин*

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

В настоящее время во всем мире наблюдается рост интереса к биотехнологическим процессам, что делает необходимым и оправданным разработку методов и контрольно-измерительного оборудования, позволяющего регистрировать реакции живых клеток организмов и проводить контроль качества продуктов [1].

Электрические свойства субстратов и продуктов метаболизма отличаются, следовательно, суммарные электрические характеристики анализируемой культуральной среды изменяются. Это явление позволяет косвенно судить о метаболической активности клеток у микроорганизмов [2]. Внесение химического маркера в анализируемую среду приводит к изменениям электрических характеристик вследствие протекания метаболических процессов.

Степень метаболической активности клеток определяется в результате анализа временной зависимости электрохимического параметра и пропорциональна скорости изменения электрохимических параметров. При наличии сравнительного метода можно определять концентрацию клеток.

### Литература

1. Биотехнология: Учебник / И.В. Тихонов, Е.А. Рубан, Т.Н. Грязнева и др.; Под ред. Акад. РАСХН Е.С. Воронина. — СПб.: ГИОРД, 2005. 792с.
2. Кузнецов Б.А., Хлупова М.Е., Шлеев С.В., Кап-рельянец А.С., Ярополов А.И. // Прикл. биохимия и микробиология. 2006. Т.42. №5. С. 599–606.

## Разработка технологии получения косметического препарата на основе ферментированной сыворотки

*Ф.П. Балдынова*

*Восточно-Сибирский государственный технологический университет,  
г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40 «в», 670013*

Цель данной работы — разработать технологию получения косметических препаратов на основе ферментированной творожной сыворотки и бентонитовой глины.

Для реализации цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить оптимальную температуру ферментации.
2. Исследовать динамику роста культуры клеток

*Propionibacterium Sheermanii* при различных соотношениях творожной сыворотки и бентонитовой глины.

3. Исследовать физико-химические показатели роста культуры *P. Sheermanii* в творожной сыворотке в присутствии бентонитовой глины.
4. Определить концентрацию бентонитовой глины для стабилизации косметического средства.
5. Исследовать микробиологические и органолеп-

тические показатели готового ферментированного косметического средства.

Методы проведенных исследований: физико-химические, биохимические, микробиологические.

По результатам проведенных исследований было установлено:

- наиболее оптимальное соотношение бентонитовой глины и творожной сыворотки для максимального выхода биомассы составляет 2:1, что и использовали в дальнейшем для культивирования пропионовокислых бактерий с целью максимального прироста биомассы;
- наиболее оптимальная температура ферментации 30 °С. При этой температуре наблюдается

быстрое накопление биомассы, быстрее протекают биохимические реакции, и уменьшается продолжительность ферментации. При понижении температуры до 22 °С отмечается снижение биохимической активности, и процесс ферментации удлиняется;

- композиция на основе ферментированной творожной сыворотки и бентонитовой глины обладает улучшенными структурно-механическими свойствами (вязкость, эластичность, пластичность) и антибактериальным, антиму-тагенным, антиоксидантным эффектом благодаря присутствию пропионовокислых бактерий.

## Сравнительный анализ микроэлементного состава слюнных камней жителей Сибири и Дальнего Востока

*Л.В. Бельская<sup>1</sup>, О.А. Голованова<sup>1</sup>, Н.А. Пальчик<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, Проспект Мира 55а

<sup>2</sup>Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, пр. акад. Коптюга, д.3, к. 313

Слюнные камни — патогенные органоми-неральные образования челюстно-лицевой сферы, которые формируются из слюны чаще всего в под-нижнечелюстной железе и ее каналах. Среди при-чин возникновения слюнных камней выделяют на-рушение оттока слюны или обмена какого-либо из ее элементов и условия внешней среды, многие из которых еще предстоит выяснить.

Цель работы — исследование и сравнитель-ный анализ микроэлементного состава коллекции образцов слюнных камней пациентов из разных регионов для выявления возможных взаимосвязей полученных результатов с состоянием среды их проживания.

Объектами исследования служили 19 образцов слюнных камней пациентов г. Владивостока, 12 — г. Новосибирска и 11 — г. Омска. Элементный состав проб определялся на станции энергодиспер-сионного рентгено-флуоресцентного элементного анализа ВЭПП-3 Центра синхротронного излуче-ния ИЯФ СО РАН.

Анализ микроэлементного состава показал, что изучаемые элементы распределены по группам слюнных камней пациентов из разных регионов крайне неравномерно. Так, слюнные камни из Вла-дивостока имеют более высокие содержания селе-на, йода, ванадия, хрома и марганца, но в них реже обнаруживаются индий и кадмий по сравнению с образцами из Новосибирска и Омска. При этом в слюнных камнях пациентов из Омска содержится больше титана, меди и циркония, чем в образцах коллекций Новосибирска и Владивостока, в ряде образцов практически отсутствуют селен и йод, что обусловлено спецификой соответствующего региона.

Применение методов математической статис-тики (Statistica 6.0, StatSoft) подтвердило предпо-ложение о взаимосвязи между микроэлементным составом слюнных камней и регионом проживания пациентов.

## Микробиологический режим верхнего участка Братского водохранилища в летний период 2004–2007 гг.

Т.П. Виноградова, В.И. Гребенищикова, Н.Д. Судакова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Исследования, проведенные на акватории верхнего участка Братского водохранилища в летний период 2004–2007 гг., позволяют сделать следующие выводы. Временная динамика эколого-трофических групп бактериопланктона и бактериобентоса на обследуемом участке водохранилища не устойчива. Межгодовые колебания численности более выражены для донного сообщества микроорганизмов. Уровень их количественных спектров свидетельствует о значительной роли аллохтонного органического вещества во внутриводоемных процессах. По сравнению с периодом 1975–1977 гг. [Земская, 1981], в 2004–2007 гг. выявлено значительное увеличение численности гетеротрофных бактерий в донных отложениях: показатели средних величин возросли в 6 раз, максимальные — в гораздо большее число раз. Пространственное распределение микроорганизмов по акватории участка неоднородно, наибольшая плотность бактериопланктона и бактериобентоса отмечается в районе влияния стоков предприятия ООО «Усольехимпром», ниже по течению снижается в 2 и более раз, в зависимости от водного режима и объемов поступления загрязняющих веществ, в том числе и аллохтонной микрофлоры. В

силу этих причин площадь повышенной плотности микроорганизмов не стабильна и миграция пятна загрязнения может осуществляться вплоть до разделения русла Ангара островом Конный и ниже. Под влиянием непрерывного поступления органического вещества и сульфатов происходит нарушение динамического равновесия природных процессов образования и окисления сероводорода, и при низких значениях Eh, способствует активному развитию сульфатредукторов и появлению зон сероводородного заражения, особенно, в районе влияния сточных вод.

Санитарный режим вод обследованного участка оценивается III–V, но чаще IV–V классами качества с присутствием разнообразно представленной условно-патогенной микрофлоры: с *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Klebsiella ozaenae*, *Enterobacter agglomerans*, *Enterobacter aerogenes*, *Shigella sonnei*, *Salmonella sp.*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas sp.*

Отмечается несовпадение оценок качества воды по уровню развития автохтонного (II–III) и аллохтонного звена (III–V) бактериопланктона.

## Эколого-санитарная характеристика водных объектов Приангарья в открытый период 2007 г.

Т.П. Виноградова, В.И. Гребенищикова, Н.Д. Судакова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Количественные различия по содержанию эколого-трофических групп бактерий по длине рек Ушаковки, Иркута, Каи возрастали от верховий к приустьевой зоне в 4–9 раз в воде и в 1.5–15 раз в донных отложениях. Скоростной режим рек обеспечивает транзитный перенос вещества и его аккумуляцию в приустьевой зоне. Только на верхних и нижних участках р. Олхи плотность микроорганизмов была сопоставима. Выявленные колебания численности гетеротрофных бактерий в поверхностных водах обследованных объектов (р. Ангаре — до 0.5, прибрежной зоне Иркутского водохранилища, р. Ушаковке и р. Олхе — до 1.0, р. Иркуте — до 2.0, р. Кае — до 3.0 тыс. кл./мл) менялись в пределах разря-

дов II и III классов качества. Концентрации фенолоксилирующих бактерий были выше и находились в пределах: в р. Олхе — до 1.0, прибрежной зоне Иркутского водохранилища и р. Ангаре — до 2.0, р. Ушаковке — до 3.0, р. Кае — до 4.0, р. Иркуте — до 5.0 тыс. кл./мл. Показатели гетеротрофного бактериобентоса менялись в весенний период от 1–2 (на верхних участках Иркута и Каи, р. Олхе) до 5 (Ангара, верховья Ушаковки) — 8 (район устья Иркута и Ушаковки) и 13 млн. кл./см<sup>3</sup> (верховья Каи), а содержание фенолоксилирующих бактерий от 1–3 (верховья Иркута, Олха) до 9–15 млн. кл./см<sup>3</sup>. В донных отложениях всех исследованных объектов отмечалось количественное преобладание суль-

фатредуцирующих бактерий над тионовыми, особенно выраженное в приустьевых районах Иркутта, Ушаковки, Каи и в Ново-Ленинских болотах.

Санитарный режим приустьевых участков рек Ушаковки, Иркутта и Каи отличался наихудшим качеством воды, как весной, так и летом («сильно загрязненные» IV класса и «весьма грязные» V класса). На верхних участках притоков Ангары вода весеннего периода соответствовала III классу качества, а в летний период отмечалось снижение до разряда «умеренно загрязненные» IV класса. Для летнего

периода характерно обилие лактозоположительных форм кишечных бактерий в воде притоков. Под воздействием бактериального загрязнения вод притоков ухудшается и санитарный режим ангарских вод до разрядов «слабо загрязненные» III класса и «умеренно загрязненные» IV класса. Микробная загрязненность рек и потоки вещества, поступающие в Ангару, оказывают влияние на ее экологические и санитарные характеристики.

---

## Определение низких содержаний хлора, брома и йода в водных растворах и твердых образцах с органической матрицей методом ИСП–АЭС с применением газовой генерации

Э.А. Вторушина, А.И. Сапрыкин, Г. Кнапп<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Graz University of Technology

На сегодняшний день атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС) является одним из самых распространенных и доступных методов многоэлементного анализа. Однако возможности ИСП–АЭС в определении неметаллов, в частности галогенов, достаточно ограничены по причине того, что аналитические линии неметаллов характеризуются высокими энергиями возбуждения, что делает их определение на низких уровнях затруднительным.

Широко применяемым способом перевода галогенов в газообразное состояние для повышения эффективности распыления пробы является окислительная газовая генерация. Множество публикаций посвящено использованию этой техники в АЭС анализе с микроволновой плазмой, однако литературных данных по применению газовой генерации в ИСП–АЭС крайне мало.

Цель настоящего исследования — разработка высокочувствительной методики определения хлора, брома и йода в водных растворах и твердых образцах с органической матрицей методом ИСП–АЭС с применением газовой генерации.

Определение галогенов проводили на ИСП атомно-эмиссионном спектрометре в сочетании с газо-жидкостным сепаратором как системы для прямого ввода проб в плазму. Для пробоподготовки образцов с органической матрицей применяли методы микроволнового сжигания в потоке кислорода и микроволнового кислотного разложения.

В рамках проведенного исследования разработана высокочувствительная методика определения хлора, брома и йода в водных растворах и твердых образцах с органической матрицей методом ИСП–АЭС после окислительной газовой генерации галогенов из галогенид-ионов. Разработана также методика определения йода в биологических объектах после восстановительной генерации молекулярного йода из перйодата. Данный способ восстановительной генерации предложен впервые. Правильность методик подтверждена результатами анализа стандартных образцов состава, проверкой независимым методом анализа и способом «введено–найденно».



## Жирнокислотный состав липидов морских гидробионтов, используемых для производства биологически активных добавок

*А.И. Вялков, Е.И. Черняк, О.А. Рабина, С.В. Морозов*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
СО РАН г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9*

Жир гидробионтов является возобновляемым источником природных биологически активных веществ. Липиды морских гидробионтов, проявляя высокую физиологическую активность, широко используются для производства биологически активных добавок и являются одним из основных источников  $\omega$ -3 полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК). Установлено, что  $\omega$ -3 ПНЖК проявляют гормональный, антиатерогенный, гипотензивный, гиполипидемический, антиаритмический и тромболитический эффекты.

Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием детектирования по индивидуальным ионам и полному ионному току изучен детальный

жирнокислотный состав образцов тюленьего жира, жира глубоководных морских рыб и жира икры морских ежей. Анализ полученных данных показал, что содержание ПНЖК в исследованных образцах составляет 32.1, 37.4 и 43.4 % соответственно, соотношение  $\omega$ -3/ $\omega$ -6 составляет 13.8, 6.4 и 6.6 % соответственно. Идентифицированные  $\omega$ -3 ПНЖК и их содержание (%) в жире исследуемых образцов представлены в таблице.

Полученные данные могут быть использованы для разработки новых медицинских, сельскохозяйственных препаратов, биологически активных добавок и функционализированных пищевых продуктов, а так же при изучении гидробионтов.

$\omega$ -3 ПНЖК	Тюлений жир	Жир глубоководных морских рыб	Жир икры морских ежей
Октадекатриеновая C18:3	0.2	0.4	6.2
Октадекатетраеновая C18:4	1.6	3.7	—
Эйкозатриеновая C20:3	0.8	1.0	2.0
Эйкозапентаеновая C20:5	11.4	11.6	17.7
Докозапентаеновая C22:5	6.0	1.8	—
Докозагексаеновая C22:6	8.2	11.2	0.5
Итого	28.2	29.7	26.4

## Аттестация методик прямого анализа стали и чугуна методом ИСП–АЭС с устройством для искровой абляции по градуировочным графикам, построенным по металлическим образцам и по стандартным растворам

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

*ОАО «ЗСМК» 654043 г.Новокузнецк, Шоссе Космическое, д. 16*

Как сообщалось ранее, в ЦЗЛ ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» ведутся работы по исследованию возможностей и внедрению метода прямого анализа металлических образцов на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП) с устройством для искровой абляции. Кроме анализа по градуировочным графикам, построенным по металлическим стандартным образцам (СО), исследовалась возможность прямого анализа металлических образцов, по градуировочным графикам, построенным по синте-

тическим стандартным растворам, приготовленным на основе ГСО состава растворов ионов.

По результатам выполненных исследований, на данный момент прошли метрологическую экспертизу в ЗАО «ИСО» и внесены в отраслевой реестр методики:

НДП № 02.01.02.159–2008 «Сталь и чугун. Атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой с искровой абляцией металлических образцов. Определение массовой доли кремния, марганца, серы, фосфора, хрома, меди,

никеля, ванадия, титана, молибдена, кобальта, вольфрама, магния, ниобия, мышьяка, алюминия, бора, висмута, цинка, свинца, олова, сурьмы, кальция»;

НДП №02.01.160–2008 «Сталь. Атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой с искровой абляцией металлических образцов с использованием градуировочных графиков, построенных по растворам. Определение массовой доли кремния, марганца, хрома, меди, никеля, ванадия, титана, молибдена, кобальта, мышьяка, алюминия, олова, сурьмы.»

Методики аттестованы на контроль технологии и готовой продукции.

Таким образом, впервые в полном соответствии с требованиями нормативных документов, подтверждены возможности прямого анализа стали и чугуна на спектрометрах с ИСП с искровой абляцией. Это открывает дорогу широкому внедрению метода для решения новых, все более сложных аналитических задач. В том числе, для замены существующих трудоемких химических методик определения низких концентраций и при их отсутствии, как для выполнения рутинных анализов, так и при разработке СОП для спектрального анализа.

---

## Особенности патогенного кристаллогенезиса в организме человека

*О.А. Голованова, О.В. Франк-Каменецкая*

*ОмГУ, г. Омск, пр. Мира 55 А, СПбГУ, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7*

В настоящей работе исследование патогенного минералообразования в организме человека произведено с использованием комплексного подхода, включающего детальное изучение основных патогенных органоминеральных агрегатов (мочевых, желчных, зубных и слюнных камней) и соответствующих камнеобразующих сред с использованием широкого круга инструментальных методов.

Основные особенности патогенного минералообразования в организме человека, заключаются в следующем:

1. Экспериментально показано, что при переходе в патогенное состояние концентрация основных неорганических и органических компонентов в биологических жидкостях изменяется. В процессе камнеобразования состав физиологических растворов претерпевает существенные, часто периодические, изменения, что проявляется в многофазности камней и в переменном составе большинства патогенных биоминералов.
2. Установлено, что для камней, минеральная компонента которых состоит из органических соединений (оксалатные и мочекислые уролиты; холестериновые холелиты), характерна сферолитовая структура и прямой рост фаз из пере-

сыщенных растворов. Для фосфатных камней (фосфатные уролиты, дентолиты и саливолиты) характерно зернистое скрытокристаллическое строение и образование путем осаждения вещества (седиментации). Выявлено избирательное влияние неорганических (фосфат-, оксалат-, карбонат-анионы и катионы магния) и органических (аминокислоты) компонентов раствора на образование основных фаз уролитов.

3. Роль белковой компоненты в патогенном минералообразовании в организме человека изучали путем поиска связей между органической и минеральной компонентами ОМА и проведения экспериментов по влиянию аминокислот на кристаллизацию основных фаз уролитов (уевеллита и гидроксилapatита). Установлено, что белковая компонента (прежде всего аминокислоты) активно участвует в образовании кристаллических фаз мочевых, зубных и слюнных камней. Изучено адсорбционное ингибирование аминокислотами кристаллизации уевеллита и гидроксилapatита.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06–05–65165).*

## Элементный анализ проб волос человека методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

*Е.В. Еловский, Н.В. Зарубина*

В последнее время определение элементного состава биосред человека представляет существенный интерес для экологов, биологов и медиков. По результатам их элементного анализа можно судить о здоровье населения и, как следствие, о благополучии состояния окружающей среды того или иного региона.

Наиболее перспективными для оценки элементного статуса человека являются данные об элементном составе волос, поскольку известно, что содержание элементов в волосах человека наилучшим образом коррелирует с их содержанием в организме.

В настоящей работе предложена комплексная методика определения элементов в пробах волос человека методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Для разложения исследуемых образцов азотной кислотой использовалась система микроволнового разложения MARS 5 (CEM corp., USA). Предлагаемая процедура пробоподготовки позволяет избежать потерь таких летучих элементов как мышьяк, ртуть и селен — важного элемента для оценки иммунного статуса человека.

Масс-спектрометрическое определение концентраций элементов выполнялось на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500c (Agilent Technologies, Inc., USA) с октопольной реакционной системой удаления полиатомных интерференций. Измерения проводили по методу градуировочного графика с использованием мультиэлементных стандартных растворов.

Количественно определено содержание 31 элемента по соответствующим изотопам ( $^9\text{Be}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52,53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{56,57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{206,207,208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ). Такие элементы, как  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{78}\text{Se}$  были определены в режиме с газом-реактантом гелием, позволяющем устранить полиатомные интерференции, влияющие на величину аналитического сигнала.

Относительное стандартное отклонение определения концентраций не превышало 20 %. Правильность предлагаемой методики подтверждена анализом международных стандартных образцов волос человека NCS DC 73347 (Китай) и CRM №13 (Япония).

## Состав эфирного масла дягиля лекарственного сибирского региона

*А.А. Ефремов, О.С. Щипицына, С.В. Качин*

*Сибирский федеральный университет, 660079, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79*

В России дягиль (дудник) — традиционное средство народной медицины, усиливающее секреторную функцию кишечника, мочегонное и потогонное, отхаркивающее при бронхитах и ларингитах, тонизирующее и укрепляющее при нервном истощении, эпилепсии, истерии, бессоннице, спазмах желудка и кишечника. Особо надо отметить стимулирующее действие препаратов из сухого экстракта корней *A. Archangelica officinalis* на деятельность желудочных желез: увеличение отделения желудочного сока, кислотности и переваривающей силы. Кроме того, растения рода *Angelica*, именуемые в юго-восточной Азии «женским женьшенем» и используемые для лечения аменореи, дисменореи, климактерических расстройств, гипертонии, анемии, вегетативно-сосудистой дистонии, официально во многих странах.

Вместе с тем природа биологически активных веществ, содержащихся в данном растении, практически не изучена, в связи с чем в данной работе исследован качественный и количественный состав отдельных компонентов эфирного масла корней, семян и соцветий дягиля лекарственного.

С использованием метода гидродистилляции получено эфирное масло из корней, соцветий и семян дягиля с выходом: 0.51 %, 0.58 % и 1.85 % соответственно в расчета на абсолютно сухое сырье. Получены основные физико-химические характеристики масла различных частей дягиля, а с использованием хромато-масс-спектрометрии — количественный состав индивидуальных компонентов масла. Установлено, что содержание монотерпенов в масле закономерно возрастает при переходе от корня к соцветиям и к семенам и составляет 67.6 %, 81.0 % и

87.3 % соответственно. Идентифицированы основные компоненты эфирного масла всех частей дягиля, содержание которых составляло более 0.2 % от

цельного масла. Обсуждаются процессы метаболизма в различных частях дягиля лекарственного с образованием отдельных компонентов.

---

## **Состав эфирного масла листьев и стеблей Melissa лекарственной по данным хромато-масс-спектрометрии**

*А.А. Ефремов, Д.Г. Слащенин, Т.Г. Созонова, С.В. Качин*

*Сибирский федеральный университет, 660079, г.Красноярск, пр-т Свободный, 79*

Известно, что лечебные свойства Melissa обусловлены эфирным маслом, локализованным в эфирно-масличных железах. Первые исследования терпеновых соединений, содержащихся в масле Melissa, проведены в конце XIX в., в 1891–1894 годах. Из растения были выведены цитраль и цитронелаль, а со временем монотерпеновые соединения — гераниол, линалоол и цитронелол. Именно цитраль придает сырью приятный лимонный запах. В результате современных исследований в эфирном масле и листьях Melissa, произрастающей в южных климатических зонах, выявлено до 65 терпеноидов, основными из которых являются нераль (цитраль б) и гераниаль (цитраль а), а в эфирном масле старых листьев преобладает цитронелол. Некоторые ученые считают специфическим терпеном для Melissa кариофиленоксид, который может служить для идентификации сырья.

Учитывая тот факт, что Melissa лекарственная произрастает и в Красноярском крае, природно-климатические условия которого заметно отличаются от других мест ее обитания, можно полагать,

что состав эфирного масла Melissa лекарственной будет другой. В связи с этим в данной работе изучена природа биологически активных веществ эфирного масла Melissa лекарственной, собранной в Боготольском районе Красноярского края.

Масло из листьев и стеблей Melissa лекарственной получали методом гидроdistillation, а основные характеристики — современными физико-химическими методами.

Установлено, что эфирное масло из измельченных листьев Melissa лекарственной количественно отгоняется в течение 10–14 часов. Плотность цельного эфирного масла Melissa составила 0.8862 г/см<sup>3</sup>, а показатель преломления — 1.4718.

Выход эфирного масла из листьев составил 1.43 % от абсолютно сухой навески, из стеблей — 0.06 %. С использованием хромато-масс-спектрометрии идентифицированы основные компоненты эфирного масла из листьев и стеблей Melissa лекарственной. Исследован фракционный состав масел, получаемых по мере их выделения.

---

## **Определение микроэлементного состава биологических проб животного происхождения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с двухструйным дуговым плазмотроном**

*Н.П. Заксас, С.А. Хасанов, В.А. Герасимов*

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

Учение о патологических состояниях, вызванных дисбалансом минеральных веществ в организме человека, переживает новый этап своего развития. Поэтому интерес к микроэлементному составу органов животных, костной ткани, крови и ее фракций вполне понятен. В настоящее время для анализа биологических проб используется все современные спектральные методы анализа

— атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные и масс-спектральные с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС). Эти методы, как правило, требуют минерализации биологических проб и перевода их в раствор, что не всегда просто и нередко приводит к потере аналитов. Для прямого анализа биологических проб нашли применение такие методы как рентгенофлуоресцентный и ИСП–МС с лазер-

ной абляцией, однако их использование осложняется из-за проблемы образцов сравнения, матричный состав которых должен быть близок составу анализируемой пробы.

В настоящей работе показана перспективность использования двухструйного дугового плазматрона (ДДП) для прямого анализа самых разных по своему составу порошковых биологических проб. Разработаны методики прямого анализа высушенных и растертых в порошок органов животных, костной ткани, позволяющие проводить одновременное определение более десятка элементов. Методика прямого анализа позволяет определять основные биогенные элементы (Ca, Mg, Fe, P, Cu, Zn) в цельной крови и сыворотке. Для получения порошковой

пробы кровь и сыворотка предварительно подвергались лиофильной сушке. Для анализа всех перечисленных выше объектов использовали образцы сравнения на основе графитового порошка (ГП) с добавкой 15 % NaCl. Пробоподготовка заключалась в разбавлении мелкодисперсной порошковой пробы (размер частиц не более 30 мкм) спектроскопическим буфером (ГП + NaCl) в соотношении 1:3 (костная ткань), 1:9 (органы животных, кровь) и более, в зависимости от концентрации аналита. Пределы обнаружения микроэлементов находятся в диапазоне 0.01–10 мкг/г. Относительное стандартное отклонение результатов анализа составляет 0.05–0.15.

## Разработка методических подходов для элементного анализа мышечной ткани сердца методом РФА–СИ

*В.В. Зверева, В.А. Трунова*

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

Содержание одних и тех же элементов в биотканях зачастую варьирует на несколько порядков величины — в зависимости от типа ткани и ее состояния (патология). В этом случае для определения концентраций элементов используются разные стандарты, в которых содержание этих элементов близко к их содержанию в образце, биологическая матрица стандарта в этом случае может быть не идентичной исследуемому материалу. Возникает вопрос — правомерно ли использование стандарта с матрицей отличной от матрицы образца, и при каких условиях это возможно. С этой целью для каждого из используемых нами международных стандартных образцов: NIES № 6 (мягкие ткани моллюска, мышцы), NIST 1566 (мягкие ткани устрицы), NIST 1577 и NCS ZC 85005 (ткани бычьей печени) были рассчитаны коэффициенты относительной чувствительности для каждого из определяемых элементов, построены кривые относительной чувствительности. Измерения проводились на станции элементного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА–СИ, ВЭПП–3, ИЯФ СО РАН). Измерения проводились в 3-х режимах энергии возбуждения: 13, 18 и 20 кэВ. Коэффициенты относительной

чувствительности ( $R_{is}$ ) для каждого элемента были рассчитаны по формуле:

$$R_{is} = \frac{N_{is}}{N_{INC}} \cdot \frac{1}{C_{is}}$$

где  $N_{is}$  — интегральная площадь пика К $\alpha$ -линии элемента  $i$ ,  $N_{INC}$  — площадь пика комптоновского рассеяния,  $C_{is}$  — концентрация элемента  $i$  в стандарте. При сравнении кривых относительной чувствительности, например, для стандартных образцов Bovine liver NIST 1577 (ткань печени) и Mussel NIES №6 (мягкие ткани моллюска), было обнаружено, что они практически совпадают, а значимые отличия ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ) в величинах коэффициентов относительной чувствительности ( $R_{is}$ ) для этих двух стандартов наблюдаются только для К, Са и Fe, хотя содержание некоторых элементов в них отличается на порядок величины; матрица одного стандарта представляет собой органическую составляющую ткани печени быка, другого — мышечной ткани моллюска. Таким образом, использование стандарта ткани печени правомерно для определения содержания элементов в мышечных тканях, за исключением К, Са, Fe, наряду со стандартом Mussel.

## Исследование (экспертиза) качества меда физико-химическими методами

К.К. Кабдулкаримова, Н.М. Омарова

Семипалатинский Государственный университет имени Шакарима,  
Республика Казахстан, ВКО, г. Семей, ул. Глинки 20 а

Натуральный мед — сладкое, вязкое, ароматическое вещество, вырабатываемое пчелами из нектара растений. Продукты, получаемые при переработке пчелами скормливаемого им сахарного или другого сиропа, к натуральному меду не относятся. По ботаническому происхождению натуральный мед может быть цветочным, падевым и смешанным. По способу добывания мед может быть сотовым, секционным, прессованным и центробежным. Сотовый и секционный мед ценится особенно [1].

Настоящая работа посвящена определению физико-химических показателей меда, чтобы установить качества и его пищевую ценность.

Нами для определения стандартных физико-химических показателей качества меда определены влажность, наличие сухих веществ, кислотность, диастазное число, наличие оксиметилфурфурола.

Содержание воды в меде не должно превышать 21 %. Влажность меда определяли рефрактометром. Поскольку показатель кислотности меда при оценке качества меда имеет большое значение, при исследовании его выражают в традиционных (по муравьиной и по яблочной кислоте) единицах и градусах

Тернера. Кислотность доброкачественного пчелиного меда по яблочной кислоте — 0.04–0.33, по муравьиной кислоте в пределах 0.03–0.21, а в градусах Тернера — 0.6–4.5. Повышение кислотности характеризует начало брожения меда, а понижения кислотности может быть следствием фальсификации меда [1, 2].

Фальсификацию меда можно также обнаружить по диастазному числу и по наличию оксиметилфурфурола.

Если мед не фальсифицирован инвертированным сахаром, то это означает об отсутствии оксиметилфурфурола, а диастазное число не менее 10. При фальсификации меда искусственно инвертированным сахаром в большом количестве отсутствует фермент диастоза.

### Литература

1. Кривцов Н.И., Лебедев В.И. Получение и использование продуктов пчеловодства. С: Земиздат, 1985. 227с.
2. Реховский В.И. Мед, воск, прополис. А: Кайнар, 1977. 96с.

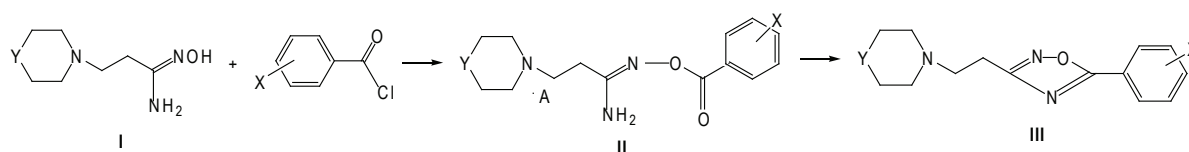
## Оптимизация противотуберкулезной активности «хитов» из ряда β-аминопропиоамидоксимов

Л.А. Каюкова, М.А. Оразбаева, В.Л. Бисмилда, У.А. Кожамкулов

Нами установлено, что структура β-аминопропиоамидоксимов может служить ключевой при разработке новых нетоксичных противотуберкулезных средств [1]. Известно, что включение тиоморфолинового и пиперазинового фрагментов в молекулу придает ей противотуберкулезную активность [2]. С целью синтеза препаратов с улучшенными противотуберкулезными свойствами впервые получены производные β-аминопропиоамидоксимов, содер-

жащие β-тиоморфолиновый и β-фенилпиперазиновый заместители (I и II), и проведен их *in vitro* противотуберкулезный скрининг.

Синтез оснований и гидрохлоридов О-ароил-β-аминопропиоамидоксимов (II) выполнен при взаимодействии амидоксимов (I) с хлорангидридами замещенных бензойных кислот в CHCl<sub>3</sub> при комнатной температуре с выходами 61–93 %. Дегидратация оснований (II) при нагревании в DMF с выхо-



A = ноль, HCl; X = p-CH<sub>3</sub>O, p-CH<sub>3</sub>, H, p-Br, m-Cl; Y = S, PhN

дами 63–95 % приводит к 3-( $\beta$ -амино)этил-5-арил-1,2,4-оксадиазолам (III). Уровень минимальной бактерицидной концентрации на чувствительных и устойчивых штаммах *M. tuberculosis* некоторых образцов из групп I и II позволяет рассматривать их в качестве кандидатов для дальнейшего исследования токсических свойств и *in vivo* противотуберкулезной активности.

### Литература

1. Жумадильдаева И.С. Дисс. ... канд. хим. наук. г. Алматы: Институт химических наук МОН РК, 2003. 25 с.; Ахелова А.Л. Дисс. ... канд. хим. наук. г. Алматы: Институт химических наук МОН РК, 2005. 26 с.
2. Tangallapally R.P., Lee R.E.B., Lenaerts A.J.M., Lee R.E. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2006. № 16. P. 2584–2589.

## Особенности анализа продуктов взаимодействия антиоксидантов с биологически важными кислородсодержащими свободными радикалами

Т.В. Кобзева, Г.Г. Дульцева, Г.И. Скубневская

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Антиоксиданты применяются в медицине для защиты организма от свободных радикалов, один из разрушительных эффектов которых заключается в повреждении двойного липидного слоя клеточных оболочек. Химический механизм взаимодействия антиоксидантов с кислородсодержащими свободными радикалами включает стадии, приводящие к образованию соединений перекисной природы. Для терапевтического применения антиокислительных препаратов необходимо предварительно исследовать содержание и состав возможных перекисных продуктов.

В настоящей работе взаимодействие биологически активных соединений, обладающих восстановительными свойствами (глюкоза, аскорбиновая кислота, витамины А, Е, К, селеносодержащие

соединения), со свободными радикалами изучено методом ЭПР, который дает информацию об изменении содержания парамагнитных продуктов. Для изучения состава и содержания диамагнитных продуктов, в частности перекисей, подобраны условия хроматографического разделения этих продуктов с последующим исследованием при помощи ЯМР-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии. Предположения о наличии различных функциональных групп в предполагаемых продуктах проверены при помощи методов качественного химического анализа. Для аскорбиновой кислоты установлены концентрационные границы перехода антиоксидантных свойств в про-оксидантные. Предложена методика общей оценки окислительных свойств продуктов превращений антиоксидантов.

## Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа биологических жидкостей

Л.А. Кожанова<sup>1</sup>, Г.А. Федорова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», 630090, г. Новосибирск, ул. Николаева, 8

<sup>2</sup>Лимнологический институт, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является одним из самых мощных методов аналитической химии, применяемых во всем мире для проведения фармакокинетических исследований с целью определения индивидуаль-

ной схемы дозировки лекарственных препаратов, а также для определения эндогенных метаболитов в биологических жидкостях с целью диагностики ряда заболеваний.

Однако активное использование ВЭЖХ в повседневной клинической практике ограничено необходимостью применения дорогостоящих расходных материалов и аппаратуры и отсутствием унифицированных методик анализа.

Микроколоночный жидкостный хроматограф «Милюхром А-02» с возможностями многоволнового детектирования и градиентного режима элюирования позволяет повысить уровень унификации методического обеспечения и определять большие группы лекарственных веществ и метаболитов в биологических жидкостях по унифицированным методикам с применением одного бинарного элюента и колонки с одним и тем же сорбентом. Преимущества определяются высокой селективностью разделения при градиентном режиме элюирования и надежной идентификацией веществ по спектраль-

ным отношениям при использовании многоволнового детектирования.

Переход к микроколоне размером 2x75 мм, позволяет значительно снизить стоимость расходных материалов (дорогостоящих сорбентов для колонок и элюентов), уменьшить время анализа в 3 раза, расход растворителей в 10–20 раз, повысить чувствительность определения в 10–20 раз.

Приведены примеры унифицированных методик ВЭЖХ-анализа и подготовки образцов, пригодные для рутинной клинической практики, для следующих лекарств и метаболитов: противосудорожные препараты, метотрексат, противотуберкулезные препараты и их метаболиты в сыворотке крови, сахара в моче. Показано, что метрологические характеристики разработанных методик соответствуют требованиям, принятым для биоаналитических методов анализа.

---

## Исследование лигносульфоната и бурового реагента на изменения соотношения функциональных групп в процессе окисления

*К.Н. Константинов, Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадинова, Ф.Х. Кудашева*

*Башкирский государственный университет г. Уфа, ул. Фрунзе, 32, 450007*

Основой получения одного из видов бурового реагента служит лигносульфонат натрия. Качественные характеристики целевого продукта связаны с глубиной окисления лигносульфоната. При этом меняется состав и соотношение функциональных групп. Увеличение числа фенольных гидроксильных групп отмечается еще в процессе получения самого лигносульфоната в результате кислых сульфитных варок лигнина. Этими варками обуславливаются гидрофильность лигносульфоната и увеличивающаяся способность лигносульфоната к окислению анионными соединениями хрома в процессе получения бурового реагента. Результатом окисления является изменение соотношения фенольных гидроксильных и метоксильных функциональных групп, а также появление новых функциональных групп: карбонильных, кето- и карбоксильных. Таким образом, целью работы являлось исследование лигно-

сульфоната на присутствие фенольных гидроксильных групп методом тонкослойной хроматографии и УФ-спектроскопии и изменения соотношения функциональных групп в целевом продукте. В качестве стандартных образцов использовались растворы пирокатехина и фенола. Идентификация производилась при  $R_f = 0.46$ . В результате экспериментов было установлено наличие фенольных гидроксильных групп в лигносульфонате наряду с другими функциональными группами. В целевом же продукте соотношение окисленных карбонилсодержащих групп к гидроксильным меняется в сторону резкого снижения присутствия фенольных гидроксильных групп. Это дает возможность оценить глубину окислительных процессов и регулировать качественные характеристики получаемого бурового реагента согласно требованиям ТО.



## Комплексное исследование фазового состава костной ткани человека при патологиях

С.А. Лемешева<sup>1</sup>, О.А. Голованова<sup>1</sup>, Р.В. Городилов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55-А

<sup>2</sup>Омская государственная медицинская академия, 644099, г. Омск, ул. Партизанская, 20

Актуальным направлением биоминералогических исследований является изучение патогенной минерализации в организме человека. Данные о структурных особенностях, фазовых составляющих костной ткани, их изменениях позволяют установить причины и динамику многих костно-суставных заболеваний, таких как коксартроз.

Материал исследования — костная ткань разной степени поражения суставных головок бедренных костей больных коксартрозом (оба пола, 40–80 лет). Для изучения химического состава костных образцов использовался комплекс физико-химических методов: рентгенофазовый анализ (РФА, ДРОН-3), ИК-спектроскопия (Spectrum One FT-IR, Perkin Elmer), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС, ААФ-1), фотометрия (определение содержания общего азота и фосфора, автолиния «Contiflo»).

Анализ рентгенограмм и количественная интерпретация ИК-спектров поврежденных образцов показала, что по мере развития заболевания наблю-

дается уменьшение окристаллизованности, стехиометрии гидроксилapatита неорганической фазы и увеличение содержания органических веществ аморфной фазы. На спектрограммах повышается интенсивность полос поглощения колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$ , воды и органических групп (N–H, C–H, C=O) и уменьшение —  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Статистическая обработка данных ААС и фотометрического метода, результаты дискриминантного анализа также указывают на достоверное отличие образцов разной степени поражения по величине Ca/P и содержанию общего азота, воды. В более поврежденной ткани их значение максимальное.

Изучение химического состава кист, образующихся на третьей стадии заболевания, свидетельствует о разрушении фаз составляющих костную ткань, т.к. соотношение Ca/P, количество общего азота, уменьшается.

Отмечена корреляция химического состава костной ткани по половому и возрастным признакам.

## Контроль технологических процессов уранового производства на энергодисперсионном спектрометре СРВ-1В

Е.О. Маджара, А.А. Веригин, А.И. Наумик, А.В. Фурсов, К.В. Виттих

ТОО ТехноАналит, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Крылова, 85, корпус 1

В настоящее время одним из основных и перспективных способов добычи урана является подземное выщелачивание горной породы кислотой без предварительного обогащения. При данном способе добычи концентратом урана является раствор урана в кислоте. В получаемом растворе в больших количествах содержатся такие примеси, как железо, кальций, магний и др.

Традиционные методы анализа данных объектов требуют высокой квалификации исполнителей, значительных затрат времени и имеют высокую себестоимость.

Альтернативой традиционным методам становится энергодисперсионный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Основными проблемами применения классического рентгеноспектрального анализа являются: недостаточно низкие пороги

обнаружения, влияние состава пробы на результат анализа, физическое и аппаратное влияние мешающих элементов.

Нами были исследованы возможности прямого определения урана в технологических растворах на рентгеновском спектрометре СРВ-1В.

В качестве источника излучения была использована рентгеновская трубка с родиевым анодом. Режим работы рентгеновской трубки — напряжение 47 кВ, ток 200 мкА. Для регистрации характеристического излучения применен электроохлаждаемый Si-PIN- детектор с энергетическим разрешением 180 эВ.

Для снижения различных компонент фона использована геометрия измерений со вторичной мишенью. Спектрометр стандартно оснащен вторичными мишенями из C, Ti, Mo, Cd и Ba. Для опреде-

ления урана оптимальным является молибденовая мишень.

При данных условиях порог обнаружения урана составил 1.2 мг/л при времени экспозиции 600 с. Для больших содержаний время измерения снижается до 60 с.

Таким образом, результаты данной работы показывают возможность применения спектрометра СРВ-1В для решения аналитических задач контроля технологических процессов уранового производства.

---

## Анализ архивных биологических проб

*А.А. Мамонтов, Е.Н. Тарасова, Е.А. Мамонтова*

*ГУ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033 г. Иркутск, ул. Фафоровского 1а*

Анализ музейных образцов в настоящее время является единственным способом получения современной информации о стойких органических загрязнителях (СОЗ) в биологических объектах окружающей среды прошлого столетия.

Наиболее приемлемыми для исследований СОЗ являются биопробы, фиксированные формалином или спиртом. При этом необходимо учитывать при анализе таких проб, что и формалин, и спирт способны в разной степени растворять жиры и, таким образом, влиять на результаты анализа. И если в этом аспекте более предпочтителен формалин (нередко капли липидов для анализа можно собирать с поверхности фиксатора), то в отношении трудностей пробоподготовки и анализа предпочтителен спирт.

При долгом хранении формалин подвержен разложению с образованием органических соединений, повреждающих капиллярные колонки. У спирта нет такого отрицательного эффекта, но будучи

более способным растворять липиды, со временем способен полностью перемешивать и выравнивать концентрации СОЗ в емкости, где хранится проба. К тому же для анализа следует выбирать пробы, не стоявшие на выставке и не подвергавшиеся воздействию солнечных лучей. Еще одним и очень важным аспектом работы с архивными пробами является сверка с музейными архивами и установлением факта отсутствия замены фиксатора.

Последним этапом работы с архивными пробами перед анализом является установление биометрических характеристик пробы по музейным записям, реальным пробам, идентичным по времени и месту отбора пробы. Повторение условий хранения было бы в этом случае идеально и дало бы со временем точную, по современным меркам картину временных трендов, что позволило бы более точно предсказывать дальнейшее развитие ситуации в области биогеохимии СОЗ.

---

## СОЗ в зоопланктоне Южного Байкала с 1979 по 2004 гг.

*А.А. Мамонтов, Е.Н. Тарасова, Е.А. Мамонтова*

*ГУ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033 г. Иркутск, ул. Фафоровского 1а*

Выполнены определения содержания стойких органических загрязнителей (СОЗ) в архивных (любезно предоставлены Л.Р. Измestьевой) и свежес пойманных пробах зоопланктона из Южного Байкала с 1979 по 2004 гг.

Определение СОЗ производилось на газовом хроматографе HP 5890, оборудованном детектором электронного захвата и 60 м капиллярной колонкой DB 5.

В пробах надежно определялись: полихлорированные бифенилы (от 30 до 79 индивидуальных соединений и групп конгенов, в зависимости от пробы), р.р.ДДТ, о.р. ДДТ, р.р.ДДЕ, р.р.ДДД, а-ГХЦГ, g-ГХЦГ, трансноахлор, гексахлорбензол.

Было найдено что:

1. С 1979 по 2004 гг содержание СОЗ в зоопланктоне Южного Байкала сильно менялось от года к году и от компонента к компоненту. Имелись

- годы (1982, 1984, 1988, 1993, 1997) высоких значений СОЗ по отдельным компонентам.
2. Концентрации ДДТ и его метаболитов в Южном Байкале к 2004 году уменьшились в 20–100 раз по сравнению с периодом от 1979 г до 1993г
  3. Заметного изменения концентраций транс хлора и ПХБ не наблюдается.
  4. Имеется некоторое увеличение содержания гексахорбензола и ГХЦГ.
  5. Отбор проб в течении года показал общее изменение концентраций СОЗ по сезонам года, свя-

- занное с широко известным эффектом разбавления в периоды массового развития планктона.
6. Рассчитаны ФИПС факторы для всех значений. Происходящие изменения состава и концентраций СОЗ достаточно логично согласуются с хозяйственной деятельностью человека в регионе. Увеличение содержания ГХЦГ и ГХБ вероятно может быть следствием и некоего глобального переноса из южных регионов планеты.

*Работа была выполнена благодаря поддержки ИНТАС 2000–00140, гранта РФФИ № 07–05–00697, ГФЕН № 07–05–92116*

---

## ФИПС-фактор в биогеохимии СОЗ

*А.А. Мамонтов*

*ГУ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033 г. Иркутск, ул Фафоровского 1а*

В практике всех работ, связанных с исследованием распределения в водных экосистемах различных химических соединений, традиционно принято определять такие параметры, как биоконцентрационный и биоседиментационный факторы, а также степень концентрирования при движении токсикантов по пищевым сетям. По соотношениям и величине этих коэффициентов судят о направленности концентрирования, степени загрязненности экосистем, свойствах самих соединений.

Предлагается ввести в использование новый коэффициент, который бы характеризовал состояние определенного токсиканта в экосистеме как едином целом.

Формула расчета ФИПС фактора имеет вид:

ФИПС фактор =  $X/Z$

Где: «X» процентное содержание исследуемого конгенера «Н» в общей сумме конгенеров ПХБ исследуемой пробы.

«Z» — процентное содержание этого же исследуемого конгенера «Н» в общей сумме (тех же, что и найдены в пробе) конгенеров ПХБ исходной технической смеси (Совола).

Правомочность использования этого коэффициента определяется тем, что на большей территории бывшего СССР мы имеем преимущественно один первоначальный состав — совол, а не целый ряд исходных составов, как, например арохлоры, канехлоры или другие составы с различным процентным составом хлора в большинстве зарубежных стран. Исследуя величины ФИПС факторов отдельных конгенеров ПХБ в различных частях экосистем, мы можем составить единую схему их поступления и распределения в экосистемах.

*Работа была выполнена благодаря поддержки грантов ИНТАС 2000–00140, РФФИ № 07–05–00697, ГФЕН № 07–05–92116*

## Разделение и идентификация хинолизидиновых алкалоидов методом хромато-масс-спектрометрии

А.И. Молчанова, Л.И. Соколова, П.Г. Горовой

Дальневосточный государственный университет, 690950, Владивосток, ул. Октябрьская, 27  
Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, Владивосток

При разработке новых лекарственных препаратов особое внимание уделяется соединениям, которые в небольших количествах оказывают эффективное фармакологическое действие. Такими соединениями являются хинолизидиновые алкалоиды, содержащиеся в растениях сем. Бобовые (Leguminosae = Fabaceae), разнообразие которых очень велико. Маакия амурская единственный древесный представитель сем. бобовых, произрастающий на территории материковой части юга российского Дальнего Востока.

Нами исследован качественный состав и относительное содержание хинолизидиновых алкалоидов ствола М. амурской возрастом 25 лет, на высоте 30–90 см, 90–150 см, 150–210 см, 210–280 см, 280–350 см, 350–440 см, 440–510 см и 510–600 см от земли и разделены на кору «общую», корку — кору «наружную», кору «внутреннюю» и белую древесину.

По данным ГХ-МС качественный состав ствола по всей высоте в коре «общей», «наружной», «внутренней» и белой древесине практически одинаков и представлен 5 основными алкалоидами: аммондарином, N-метилцитизином, цитизином, N-ацетилцитизином и камонзидин, который является преобладающим.

Массовая доля хинолизидиновых алкалоидов увеличивается по высоте ствола и составляет 0.09 %; 0.10 %; 0.12 %; 0.16 % и 0.23 % на высоте 280–350 см, 350–440 см — 0.15 %, 440–510 см — 0.21 % и на высоте 510–600 см — 0.16 %. Следовательно, наиболее богатой по суммарному содержанию алкалоидов является растущая часть ствола.

Таким образом использование метода ГХ-МС позволило доказать биологическую ценность стволовой части *Maackia amurensis* Rupr. et Maxim.

## Феномен взаимодействия ДНК-специфических реагентов с кремнистыми панцирями диатомей

А.В. Натяганова

Лимнологический институт СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

По устоявшимся представлениям, диатомей (Bacillariophyceae) — низшие одноклеточные водоросли (0.00075–1.5 мм), имеющие клеточные покровы в виде кремнеземных панцирей. Описаны тысячи видов этих организмов, обитающих в самых разнообразных экологических условиях, однако особенности их биологии, многие из которых, нетипичны для клеток эукариотных организмов, остаются малопонятными. Диатомовые водоросли — важное биологическое звено водных экосистем, представляют собой перспективный объект для изучения механизмов биоминерализации. Морфогенез панцирей диатомей, сопровождающийся силификацией и приводящий к появлению сложных орнаментированных микроскопических структур с регулярно повторяющимися элементами, вызывает большой интерес у нанотехнологов.

В ходе работы, цель которой состояла в идентификации и описании хромосомных наборов двух культивируемых видов диатомовых водорослей *Asterionella formosa* Hass и *Synedra acus* Kütz, были выявлены некоторые их важные цитохимические особенности. Исследование показало, что панцири этих микроводорослей интенсивно окрашиваются агентами, используемыми при окраске хромосомных препаратов: реактивом Шиффа в реакции Фельгена (широко применяющийся тест на ДНК), красителем Гимза при выявлении структурного гетерохроматина, а также красителями для прижизненного окрашивания ДНК: метиловым зеленым и флуоресцентным красителем DAPI. Кроме того, при обработке клеточных суспензий диатомей реагентами, специфически связывающимися с молекулами ДНК (ферментом дезоксирибонуклеаза I и этидиумом бромидом) показано, что оба агента вы-

зывают существенные деформации панцирей, проявляющиеся как в частичном изменении их морфологии, так и в полном их разрушении. На основе выявленных фактов сделано заключение о наличии ДНК в составе кремнистых покровов диатомовых

водорослей. Для объяснения полученных результатов предложена оригинальная модель биологической организации диатомовых водорослей. (Натягина, 2006).

*Работа поддержана грантом Президиума РАН № 10.3.*

## **Анализ минерального состава почечных камней человека *in vivo* с использованием дифракции синхротронного излучения**

**А.И. Низовский<sup>1</sup>, А.И. Анчаров<sup>2</sup>, С.С. Потапов<sup>3</sup>, Т.Н. Моисеенко<sup>4</sup>, И.В. Феофилов<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

<sup>3</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

<sup>4</sup>Новосибирская государственная областная клиническая больница, г. Новосибирск

Исследована возможность использования синхротронного излучения для рентгеновского дифракционного анализа почечных камней непосредственно в организме пациента. Эксперименты проводились с использованием специального модельного объекта, имитирующего человеческое тело.

Исследования проводились на станции дифракционных исследований, установленной на 4-ом канале синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3М Синхротронного центра Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск (ИЯФ СО РАН). Для съемки использовалась схема на прохождение. Монохроматизированный пучок синхротронного излучения (энергия квантов 33.7 кэВ) формировался выходным коллиматором (размер пучка 0.5 · 0.5 мм) и проходил через образец. Время накопления дифрактограммы составляло 2–5 минут.

В настоящее время выбор оптимального режима литотрипсии основывается только на плотности камня, являющейся интегральной характеристикой

уролита. Особенности минерального состава камня при этом никак не учитываются. Развиваемая методика направлена на получение исходной достоверной информации о минеральном составе уrolита для выбора оптимального пути лечения больного.

Эксперимент, моделирующий дыхание пациента, в котором почечный камень смещался в вертикальной плоскости  $\pm 2$  мм и вращался в пределах  $15^\circ$  во время записи дифрактограммы, показал, что поворот и смещение существенно не искажают картину.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что значительная толщина исследуемых объектов, наличие жидкости, биологических полимеров принципиально не ограничивают возможность дифракционного анализа почечных камней человека *in vivo* с помощью синхротронного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06–02–17277).

## **Сравнение результатов определения микрокомпонентов в золе биологических материалов методами ИНАА и ИСП–МС**

**Н.Н. Пахомова<sup>2</sup>, А.Ф. Судыко<sup>1</sup>, Л.П. Рихванов<sup>1</sup>, Н.В. Барановская<sup>1</sup>, Г.П. Сандимирова<sup>2</sup>, Е.В. Смирнова<sup>2</sup>, И.Н. Мысовская<sup>2</sup>, В.И. Ложкин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>2</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Получение новых данных о содержании элементов в сложных по составу биологических материалов, содержащих широкую гамму элементов

при их чрезвычайно высоких вариациях (от  $n\%$  до  $10^{-7}$ – $10^{-8}\%$ ), имеет важное и актуальное значение.

Цель работы состояла в получении достоверной информации об элементном составе образцов золы биологического материала с помощью двух принципиально различающихся аналитических методов: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС) и сравнении полученных результатов анализов.

Методом ИНАА определялось содержание 24 элементов в пробе. Источником тепловых нейтронов являлся исследовательский ядерный реактор Института ядерной физики Томского политехнического университета. Время облучения составляло 13 часов, плотность потока тепловых нейтронов  $22 \cdot 10^{13}$  нейтрон  $\cdot$  см<sup>2</sup>/с. В качестве контроля использовался стандартный образец Байкальского ила БИЛ–1. Определение элементов проводилось с применением гамма-спектрометра с Ge (Li)-детектором. Правильность результатов анализа оценивалась при сравнении с данными стандарта МАГАТЭ.

Определение массовых долей 56 элементов выполнено на масс-спектрометре с магнитным сектором ELEMENT–2 (Finnigan MAT), обладающем двойной фокусировкой и позволяющем регистрировать сигнал в трех разрешениях. Для градуирования при расчетах содержаний использованы сертифицированные мультиэлементные растворы CLMS 1–4 (SPEX, USA). Правильность результатов ИСП–МС анализа контролировалась с помощью стандартного образца Байкальского окуня БОК–2, который в настоящее время находится на стадии аттестации в ИГХ СО РАН.

Сопоставление результатов ИНАА и ИСП–МС производилось по элементам Zn, Fe, Co, Rb, аналитические линии которых достоверно фиксировались во всех пробах. Сравнение показало, что сходимость результатов определения является достаточно высокой.

## Сорбционно-каталитический метод определения гистамина в слюне

Ю.Ю. Петрова, Г.В. Розенберг

ГОУ ВПО «Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа — Югры», 628412, г. Сургут, ул. Энергетиков 14

В клинической диагностике актуальна проблема создания простых, чувствительных и экспрессных методов определения биогенных аминов, в т.ч. гистамина, в различных биологических объектах. Сорбционно-каталитический метод, отличающийся от других методов высокой чувствительностью, простотой исполнения, возможностью к миниатюризации анализа и доступностью, уже нашел применение для определения азотсодержащих гетероциклических соединений по их активирующему действию на скорость индикаторной реакции [1]. Для разработки методики определения гистамина в качестве индикаторной выбрали широко используемую в каталитических методах реакцию окисления гидрохинона пероксидом водорода в присутствии малонитрила, катализируемую медью (II) [2]. В качестве носителей для проведения индикаторной реакции использовали медьсодержащие бумажные фильтры с химически привитыми гексаметилендиаминогруппами (Cu-ГМДА-фильтры) [3].

В оптимизированных условиях предложена методика, которая позволяет определять гистамин по его активирующему действию в интервале концентраций  $3 \cdot 10^{-13}$ – $9 \cdot 10^{-13}$  М из 1 мкл анализируемого

раствора,  $c_{\min} 5.1 \cdot 10^{-14}$  М. Методика достаточно селективна. Наибольшее мешающее влияние оказывают первичные амины с объемным неразветвленным радикалом (*n*-октадециламин), вторичные и третичные амины (диэтиламин и триэтиламин), а также соединения, образующие устойчивые хелаты с медью (II) (фенантролин, гистидин, метионин). Правильность методики изучена методом введено–найдено: введено  $5 \cdot 10^{-13}$  М, найдено  $(5.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-13}$  М. Методика определения гистамина применена при анализе слюны. В анализируемом образце слюны, разбавленной в  $10^4$  раз, найдено  $(3.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-13}$  М гистамина при норме  $2.2 \cdot 10^{-13}$  М.

## Литература

1. Беклемишев М.К., Петрова Ю.Ю., Абрамова О.М., Долманова И.Ф. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2003. Т.44. № 2. С.115–122.
2. Петрова Ю.Ю., Беклемишев М.К., Бажанова Н.А., Дружинин А.А., Долманова И.Ф. // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55. №3. С.318–325.
3. Beklemishev M.K., Petrova Yu.Yu., Dolmanova I.F. // Analyst. 1999. V.124. №10. P.1523–1527.

## Исследование физико-химических свойств канифоли методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Н.И. Полежаева, Л.С. Тарасова

ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», Красноярск

Канифоль и продукты на ее основе используются в целлюлозно-бумажной и химической промышленности, производстве синтетического каучука, в радиоэлектронной промышленности. В связи с этим научное исследование и физико-химический анализ канифоли продолжает оставаться актуальным.

Физико-химическое исследование сосновой живичной канифоли (**СЖК**) проводили с помощью синхронного термоанализатора STA 449 *Jupiter* (фирмы NETZSCH), сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия) и совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 *Aeolos* (фирмы NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов. Использовался платина/платино-родиевый держатель (TG–DSC сенсор типа S) в сочетании с корундовыми ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) тиглями с проколотыми крышками. Образец массой 0.01 г подвергался нагреванию от температуры 40 °С до 600 °С по температурной программе со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup> в динамической атмосфере аргона (скорость потока газа: 30 мл/мин).

Кривая ДСК канифоли показала, что начиная от 50 °С начинается размягчение канифоли, т. е. переход ее из стеклообразного в высокоэластичное состояние, ширина интервала размягчения  $\Delta T_p$  составила 50–90 °С. При этом ряд макроскопических параметров меняется скачкообразно, что объясняет появление эндотермического пика при  $T_p = 73.2$  °С с энтальпией перехода  $\Delta H = 11.27$  Дж/г. Дальнейшее нагревание канифоли приводит к появлению еще одного важного перехода в неупорядоченной структуре, которым считается переход «жидкость 1 — жидкость 2» или  $T_{II}$  — переход, проявляющийся выше  $T_c$ , который предопределяет физическую границу между высокоэластичным и вязкотекучим состояниями. На ДСК канифоли этому переходу соответствует эндотермический минимум при  $T = 149.3$  °С с энтальпией перехода  $\Delta H = 4.35$  Дж/г и шириной интервала  $\Delta T = 120$ –200 °С. При 200–220 °С начинается деструкция канифоли, о чем свидетельствует глубокий эндотермический пик с максимумом при 359.7 °С и энтальпией деструкции  $\Delta H = 130.9$  Дж/г.

## Об использовании сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа в Институте геохимии СО РАН

С.И. Прокопчук, И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова

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

Подробное описание сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа (**СЭСА**) приведено в [1]. С тех пор сцинтилляционная установка работает и по настоящее время с теми же техническими параметрами. Область применения СЭСА — приближенно-количественные определения золота, серебра, платины и палладия с оценкой размеров соответствующих частиц в интервале 1–30 мкм и валовой концентрации серебра в золотых частицах. Пределы обнаружения (**ПрО**) для Au и Ag — 0.01, Pt и Pd — 0.1 и 0.005 г/т. Метод прямой, экспрессный и достаточно дешевый. Определение золота выполнено в большой партии геологических проб экстракционно-атомно-абсорбционным (**ААА**) (0.03 и 0.0005 г/т — **ПрО** для пламенной и элект-

ротермической атомизации) [2], атомно-эмиссионным по способу вдувания–просыпки (**АЭА**) (**ПрО** 0.3 г/т) [3] и сцинтилляционным методами анализа, а также серебра сцинтилляционным и **АЭА** по способу вдувания–просыпки (**ПрО** 0.02 г/т) методами. Приведены результаты контроля правильности определений по стандартным образцам методикой [3] для золота и серебра, соответствующие IV категории точности по Классификации методов лабораторного анализа Министерства природных ресурсов РФ [ОСТ 41–08–212–04]. Коэффициенты корреляции результатов для содержаний золота 0.01–10 г/т (СЭСА–ААА, ААА–АЭА, СЭСА–АЭА) составили 0.47; 0.68; 0.71; для серебра с содержаниями 0.01–10 г/т (СЭСА–АЭА) — 0.73. В областях

содержаний близких к пределам обнаружения воспроизводимости превышает 100 % отн.

Сравнение результатов позволяет сделать основной вывод: сцинтилляционный способ анализа в предложенном виде остается до сих пор пригодным для массового определения золота, серебра, платины и палладия при геохимических методах поисков месторождений благородных металлов.

## Литература

1. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.
2. В.Г. Торгов, А.А. Хлебникова // ЖАХ. 1977. Т. 32. № 5. С. 960–964.
3. СТП ИГХ–020–2007. Методика КХА «Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания–просыпки». Иркутск: ИГХ СО РАН, 2007.

## Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в растительных маслах методом ГХ/МС

О.А. Рабина<sup>1</sup>, А.И. Вялков<sup>1</sup>, Е.И. Черняк<sup>1</sup>, Е.Н. Степанова<sup>2</sup>, С.В. Морозов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

<sup>2</sup>Сибирский университет потребительской кооперации, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 26

Масложировые продукты являются ценнейшими компонентами питания и широко используются в различных отраслях пищевой промышленности, включая производство БАД, продуктов функционального и лечебно-профилактического назначения. В связи с этим к ним предъявляются определенные требования по физико-химическим характеристикам и показателям безопасности. Одним из таких показателей является содержание полициклических ароматических углеводородов, широко распространенных в окружающей среде и обладающих канцерогенной активностью. К наиболее активным канцерогенам относятся бенз(а)пирен и дибенз(а,h)антрацен. Канцерогенная активность ПАУ на 70–80 % обусловлена Б(а)П, поэтому по содержанию Б(а)П в растительных маслах и др. продуктах питания можно судить об уровнях их загрязнения ПАУ и степени онкогенной опасности для человека. Источниками попадания ПАУ в продукты питания являются окружающая среда, технологические процессы и упаковочные материалы. По соотношениям характерных ПАУ можно в ряде случаев выявлять источники загрязнения. Согласно Директиве ЕС 208/2005/ЕЕС содержание Б(а)П

в пищевых маслах и жирах не должно превышать 2,0 мкг/кг.

Нами была разработана ГХ/МС методика и определено содержание основных ПАУ в коммерческих образцах растительных масел четырех групп: 1 — подсолнечные масла, 2 — разработанные нами функционализированные растительные масложировые продукты, сбалансированные по жирнокислотному составу, 3 — облепиховые масла, 4 — тыквенное, рыжиковое, зародышей пшеницы, рапсовое и кедровое масла. Полученные данные приведены в таблице.

Определяемые ПАУ, мкг/кг	1 группа (n = 6)	2 группа (n = 9)	3 группа (n = 6)	4 группа (n = 5)
Сумма ПАУ	289.0–509.2	296.1–312.1	78.6–106.3	21.1–69.3
Б(а)П	2.0–5.3	0.5–0.6	0.2–0.9	н/о–3.9

В результате исследования определено содержание основных ПАУ и их профили в различных растительных маслах. Показано, что подсолнечные масла в наибольшей степени загрязнены ПАУ, что, по-видимому, обусловлено технологией их получения.



## Исследование стабильности к окислению функциональных пищевых продуктов на основе растительных масел

*О.А. Рабина<sup>1</sup>, Е.И. Черняк<sup>1</sup>, Н.И. Ткачева<sup>1</sup>, Е.Н. Степанова<sup>2</sup>, С.В. Морозов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,  
г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

<sup>2</sup>Сибирский университет потребительской кооперации, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 26

Значительное место в рационе питания населения занимают растительные масла, которые содержат незаменимые жирные кислоты, витамины, стерины и другие биоактивные соединения.

Все масложировые продукты подвержены окислительной порче. Образующиеся при этом продукты окисления приводят к изменению основных органолептических характеристик продукта (вкус, запах) и снижению их пищевой ценности. Кроме того, продукты окисления могут представлять опасность для здоровья человека. В результате окислительных процессов в маслах наряду с первичными неустойчивыми гидроперекисями накапливаются вторичные более устойчивые продукты окисления — карбонильные и др. соединения, что снижает их биологическую ценность и стабильность при хранении. Поэтому характеристика степени окисленности масел определяется не только показателем «перекисное число», отражающем содержание в масле первичных продуктов окисления, но и целым комплексом других показателей.

Нами исследована стабильность к окислению разработанных оригинальных салатных раститель-

ных масел с оптимизированным жирнокислотным составом на основе подсолнечного масла с добавлением растительных масел (льняное, кедровое, зародышей пшеницы) и вкусоароматических эфирных масел (укропа, сельдерея, лимона, кориандра, лавра, тмина).

Для оценки стабильности новых продуктов проведены измерения перекисного числа в зависимости от условий хранения, исследованы их спектральные характеристики при 232 и 270 нм, характеризующие первичные и вторичные продукты окисления и изучено накопление гидроперекисей методом ВЭЖХ.

В результате исследований получены хорошие корреляции между перекисным числом, относительным количеством гидроперекисей триглицеридов и удельным поглощением при 232 нм при различных условиях хранения. Показано, что разработанные новые функциональные растительные продукты более устойчивы к окислению, что обусловлено обогащением их природными антиоксидантами.

## Нейтронно-активационный анализ минерального сырья с использованием Cf-252

*С.А. Сарин, А.Ю. Метелев, В.В. Иваненко*

*Институт химии ДВО РАН, 690022, г.Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159*

В докладе представлены результаты применения метода нейтронно-активационного анализа (НАА) с калифорнийским источником нейтронов с выходом  $10^9$  нейтрон/с. Исследованы аналитические возможности НАА применительно к задачам технологического контроля процессов переработки золотосодержащих проб с месторождений Дальнего востока. При стандартном времени анализа (2 суток — облучение, 1 сутки — остывание, 10–30 мин — измерение) достигнут предел обнаружения золота 0.1 г/т. С использованием Государственных стандартных образцов и контрольных проб определена правильность и повторяемость методики НАА определения золота.

Для определения содержания золота в углеродсодержащих объектах создана коллекция проб с содержанием углерода от 2 % до 80 %. Показано, что углеродсодержащая матрица с содержанием углерода до 80 % не оказывает существенного влияния на распределение нейтронных полей в зоне активации, следовательно, не искажаются результаты НАА золота.

Применение НАА для анализа объектов с мелкодисперсным золотом (частицы нанозолота 0.6–600 нм) особенно привлекательно ввиду того, что в процессе анализа пробы не подвергаются термическому влиянию. Что существенно уменьшает вероятность образования летучих продуктов.

В результате исследования экспериментально получены поправочные коэффициенты самоэкранирования золота, что позволило устранить систематические погрешности определения высоких (500–1500 г/т) концентраций золота в концентратах полученных при переработке золотосодержащего сырья.

Перспективными сферами применения метода НАА является определение элементов с высоким

сечением тепловой и резонансной нейтронной активации ядер (Mn, Co, As, In, Ir, Au, редкоземельные и др. элементы). Нами определены основные характеристики потока нейтронов в зоне активации образцов, позволяющие проводить безэталонный многоэлементный НАА с использованием  $k_0$  факторов.

---

## Оптимизация метода анализа остаточных количеств антибиотика левомецетина (хлорамфеникола) в пищевых продуктах

*Е.А. Сигида, Л.И. Соколова*

*Дальневосточный государственный университет, 690950, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27*

Антибиотик левомецетин широко используется в ветеринарии при лечении различных заболеваний у животных, а так же в качестве добавки к кормам. Известно, что при систематическом поступлении антибиотика в организм он способен накапливаться в тканях. Наиболее полно антибиотик депонируется в эмбриональных тканях. Поэтому в качестве объекта исследования нами выбраны яйца кур.

Известны методы извлечения антибиотика из биологических материалов экстракцией органическими растворителями. Однако экстрактивные методы не позволяют достаточно полно выделять антибиотик из исследуемого объекта.

Нами предложен метод гомогенизации белковой матрицы с кварцевым песком и последующим отделением антибиотика экстракцией ацетонитрилом. Полученный экстракт очищали от примесей, пропуская через колонку с силикагелем. Такая очистка была вызвана необходимостью удаления опалесцирующих примесей из экстракта. Очищенный раствор анализировали методом УФ-спектроскопии. На УФ-спектре исследуемого раствора наблюдались три пика ( $\lambda_1$  223 нм,  $\lambda_2$  258 нм,  $\lambda_3$  274 нм). По-

ложение максимумов не изменяется при изменении pH раствора. Максимум значения оптической плотности для пика с  $\lambda_1$  (отвечающему поглощению янтарной кислоты) находится в диапазоне pH 3.5–5. Значение оптической плотности для пика с  $\lambda_2$  (отвечающему поглощению хлорамфеникола) растет с увеличением pH. Значение оптической плотности для пика с  $\lambda_3$  (отвечающему поглощению хлорамфеникола сукцината) уменьшается с увеличением pH.

Правильность методики определяли методом «введено–найдено». В качестве матрицы использован яичный альбумин.

Предложенная методика выделения и концентрирования антибиотиков из белоксодержащих объектов использована для определения содержания антибиотика левомецетина в образцах куриных яиц птицефабрик Приморского края. Во всех исследованных образцах содержание левомецетина 2–5 мкг/кг. Содержание левомецетина в яйцах домашних кур, получавших комбикорм в рационе питания, составляет 2 мкг/кг. В яйцах кур, не получавших комбикорм, антибиотик не обнаружен.

---

## Количественный анализ токоферолов в объектах растительного происхождения

*Н.В. Сизова*

*Институт химии нефти СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 3*

Методом микрокалориметрии определено содержание антиоксидантов-токоферолов в натуральных растительных маслах и экстрактах, получен-

ных по технологии сверхкритической флюидной экстракции. Метод относится к кинетическим методам определения антиоксидантов, основываясь на

способности биологически активных соединений (токоферолы, полифенолы, флавоноиды, убихиноны, и др.) ингибировать реакции жидкофазного радикального окисления. На модельной реакции инициированного окисления кумола показано, что жирные масла тормозят радикальную реакцию с четко выраженным периодом индукции, пропорциональным содержанию токоферолов в масле. Для экстрактов, полученных по сверхкритической экстракции, экспериментальная кривая, отражающая механизм торможения окисления, может быть различной, что зависит от состава экстрактов.

Для жирных масел определенные в работе количества антиоксидантов соответствуют содержанию токоферолов, полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. По экспериментальным кривым вычислены константы ско-

рости ингибирования окисления, которые для всех масел (рыжиковое, подсолнечное, сурепное, рапсовое, кедровое) отличаются незначительно и составляют  $k_7 = (1.4-6.8) \cdot 10^4$  моль/л с.

Показано, что исследованные сверхкритические экстракты по антиокислительной активности можно разделить на две группы, первая — содержащие сильные антиоксиданты с высокой константой скорости ингибирования, вторая — содержащие слабые антиоксиданты и тормозящие окисление без периода индукции. Для экстрактов, содержащих сильные ингибиторы, была рассчитана константа скорости ингибирования. Величина константы позволяет отнести присутствующие растительные антиоксиданты к гомологам токоферола.

## Об определении антиоксидантов в пищевых продуктах

*Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, С.Н. Карбаинова*

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

Антиоксиданты (антиокислители) — ингибиторы окисления, природные или синтетические вещества, способные тормозить окисление, которые приводит к порче ценных пищевых продуктов (прогорканию жиров, разрушению витаминов). Для увеличения стойкости пищевых продуктов, содержащих жиры и витамины, используют природные антиоксиданты (токоферолы, нордигидрогваяретовую кислоту и др.) и синтетические антиоксиданты (пропиловый и додециловый эфиры галловой кислоты, бутилгидрокситолуол и др.).

Недостаток антиоксидантов в организме человека приводит к росту числа свободных радикалов, что влечет за собой ухудшение зрения, возникновение опухолей, развитие сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний. Антиоксидантами являются витамины (А, Е, С, В1, В2, В6 и никотиновая кислота), минеральные вещества (магний, медь, селен, цинк), а также некоторые аминокислоты.

К таким веществам относятся также и антиоксиданты, используемые как пищевые добавки: пектин, лимонная кислота, бутилгидроксанизол,

бутилгидрокситолуол, антоцианины, дигидрокверцетин. Антиоксиданты-кофакторы включают селен, медь, рибофлавин, глутатион, коэнзим Q10, цистеин, марганец и биофлавоноиды.

Кроме хорошо известных появились и новые: ликопен, кофермет Q10, п-ацетилцистеин, альфа-липоиновая кислота, флавоноиды, полифенолы, проантоцианиды и куркуминоиды.

Авторами предлагаются подходы к классификации веществ-антиоксидантов, основанный на их электрохимической активности.

Обобщены литературные данные по различным методам количественного определения веществ антиоксидантов, а так же антиоксидантной активности этих соединений.

На основе этого авторы предлагают алгоритм оценивания количественного содержания как органических, так и неорганических веществ — антиоксидантов электрохимическими и, в частности, вольтамперометрическими методами для корреляции суммарной антиоксидантной активности.

## Применение методов ГХ-МС и ВЭЖХ-МС для идентификации дитерпеновых алкалоидов в *Aconitum kirinense* Nakai

Н.А. Сонкина<sup>1</sup>, Л.И. Соколова<sup>1</sup>, П.Г. Горовой<sup>2</sup>, И.Г. Гавриленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный государственный университет, 690090, Октябрьская, 27

<sup>2</sup>Тихоокеанский институт биоорганической химии, ДВО РАН, 690022, пр-т 100-летия, 49

Одним из представителей флоры дальневосточного региона является *Aconitum kirinense* Nakai. В китайской народной медицине его использовали для лечения ревматоидных артритов, ревматизма и т.д. Медицинское применение растений рода *Aconitum* обусловлено наличием в них дитерпеновых алкалоидов.

Цель нашей работы — изучение состава дитерпеновых алкалоидов в *Aconitum kirinense*, произрастающего на территории Приморского края.

Разделение отдельных фракций алкалоидов проводили методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ГХ и ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием разделенных пиков и фрагментацией в режимах APCI, API-ES, EI на масс-спектрометрах Agilent 1100 Series LC/MSD (колонок Hypersil ODS 4м · 125.5 мкм) and HP 68900 GC Plus (колонок HP-5MS, 30м · 0.32мм).

Методом ВЭЖХ-МС с фрагментацией в режиме APCI и API-ES в *Aconitum kirinense* идентифициро-

вано 6 дитерпеновых алкалоидов: 8-ацетилэкскельзин, акирамин, тугиаконитин, киринин А, киринин В, лепенин. Эти же соединения идентифицированы и при использовании метода ГХ-МС. Однако при разделении смеси алкалоидов газохроматографическому соединению с m/z 437, идентифицированному как тугиаконитин, соответствовало три — пять пиков в различных пробах. По-видимому, в исследуемом объекте присутствуют изомеры этого алкалоида, что подтверждается растнутой температурой плавления 186–240 °С. На хроматограмме, полученной методом ВЭЖХ-МС, обнаружены не полностью разделенные пики, идентифицированные как изомеры тугиаконитина.

Таким образом, в результате проведенных исследований в надземной части *Aconitum kirinense* идентифицировано 6 дитерпеновых алкалоидов. Доказано наличие нескольких изомеров тугиаконитина, ранее не описанных в литературе.

## Опыт химико-аналитического контроля безопасности табачных изделий для здоровья человека

А.Н. Строй, А.Е. Подрушняк, О.А. Худайкулова

Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя МЗ Украины (ЭКОГИНТОКС), г. Киев, Украина

Известно, что табачный дым содержит более чем 4000 химических веществ, которые поступают в организм курильщика и в окружающий его воздух в виде частиц или газов. Регламентируемыми показателями безопасности табачных изделий, по которым нами осуществляется контроль, являются: содержание смолы и никотина (< 15.0 и < 1.3 мг/сигарету соответственно); уровни содержания пестицидов в табаке сигарет (не больше, в мг/кг табака): гидразида малеиновой кислоты — 8.0; дециса — 0.01; дурсбана, метатиона, стомпа и тилама — 0.1; дифенамида — 0.15; фозалона — 0.2; фосфамида — 0.4; паторана, базудина и трефлана — 0.5; ГХЦГ, гамма-изомера ГХЦГ, трихлорметафоса — 3, ДДТ и его метаболитов — 0.7; актеллика, сайфоса, кар-

бофоса, вернама 6Е, апрона, паарлана, нортрона, девринола и дуала — 1.0; тербуфоса — 0.05; алдри-на, дилдрина, гептахлора, афугана, метафоса, 2.4-Д, 2.4-ДМ, линурона и ДНОК — не допускаются, а также цезия-137 и стронция-90 — < 120 и < 50 Бк/кг соответственно. В течение последнего десятилетия ЭКОГИНТОКС осуществляет мониторинг содержания угарного газа в табачном дыме, для определения которого используется стандартизированный метод ISO 8454. В последние годы одним из направлений нашей работы также является изучение уровней поступления токсичных элементов в организм в процессе курения путем исследований содержания тяжелых металлов в табачном сырье и конденсате сигаретного дыма, а также оценки риска при этом

хронического отравления человека токсичными элементами. Целью этих исследований является гигиеническая регламентация содержания тяжелых металлов в табаке, материалах и веществах, которые используются в производстве сигарет. Для этого нами разработан спектрофотометрический метод определения массовой доли токсичных элементов (Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, Ni, Co и Mn) в табачном сырье

и конденсате сигаретного дыма. При определении фактических доз возможного поступления тяжелых металлов в организм в процессе курения нами исследовано содержание токсичных элементов в табаке сигарет и конденсате дыма, полученного в результате выкуривания сигарет известных марок на курительной машине «Borgwaldt — 200».

## Контроль электропроводности и pH в системах вода–органоминеральный композит медицинского назначения

Т.В. Судакова<sup>1</sup>, С.Д. Литвинов<sup>2</sup>, О.Н. Краснобаева<sup>3</sup>, Т.А. Носова<sup>3</sup>

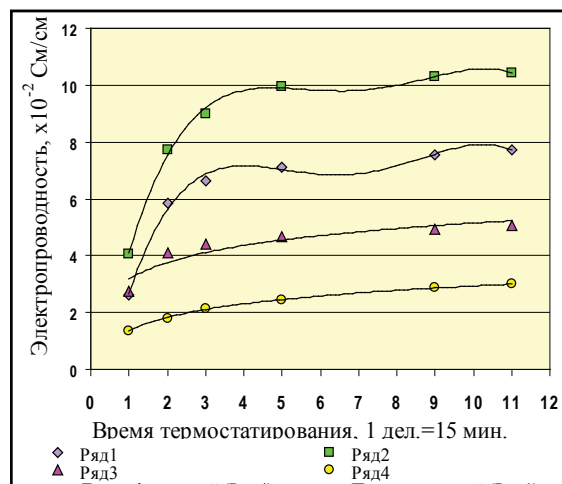
<sup>1</sup>ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, 443100, Самара, Молодогвардейская, 244

<sup>2</sup>ЗАО «ЛитАр»

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Предшествующими исследованиями была показана возможность применения смеси коллагена и двойного гидроксофосфата алюминия и магния (ДГАМ) в качестве заместителя дефекта костной ткани. Для сравнения применения ДГАМ в имплантационных материалах с уже используемыми («ЛитАр») исследовали изменение электропроводности и значения pH водной среды при контакте с образцами. Для анализа использовали ДГАМ с различным соотношением  $Al^{3+}:Mg^{2+}$ , равным 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3; смесь ДГАМ с коллагеном (ряд 1,  $Al^{3+}:Mg^{2+} = 1:3$ ); ДГАМ на коллагене (ряд 4), синтезированный направленной диффузией; гидроксилapatит синтезированный на альгинате (ряд 2) и коллагене (ряд 3). Образцы помещали в дистиллированную воду и термостатировали при 37 °С. Через 15, 30, 60, 120 и 150 минут измеряли электропроводность и pH водной фазы с помощью электродов InLab 730, InLab 415 и измерительного преобразователя фирмы Mettler Toledo. Для разных образцов значение pH уже в первый момент растворения было различным, но в процессе термостатирования оно менялось незначительно ( $pH \pm 0.5$ ). Электропроводность изменялась в широком диапазоне. Наименьшая растворимость характерна для ДГАМ, синтезированного обычным способом, а также для смеси ДГАМ с коллагеном, что вероятнее всего объясняется до-

статочно большим размером частиц и хорошей степенью кристалличности образцов. Растворимость гидроксилapatита на альгинате оказалась меньше, чем растворимость апатит-коллагенового материала, что делает возможным применение альгината натрия и кальция в качестве матрицы для синтеза композита.



Изменение электропроводности водной среды при термостатировании образцов

## Исследование распределения макро- и микроэлементов в образцах миокарда и сосудов у кардиохирургических больных, метод РФА–СИ

*В.А. Трунова<sup>1</sup>, В.В. Зверева<sup>1</sup>, Г.Н. Окунева<sup>2</sup>, Е.Н. Левичева<sup>2</sup>, И.Ю. Логинова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3

<sup>2</sup>Институт патологии кровообращения им. Е.Н.Мешалкина  
ФГУ, 630055 Новосибирск, ул. Речкуновская, 15

Эффективность хирургического лечения аневризмы и других патологий аорты во многом зависит от знания патогенеза этих заболеваний. Одной из причин развития патологии аорты является дисбаланс микроэлементов. Исследования в этом направлении немногочисленны, а результаты противоречивы.

Данная работа выполнялась на экспериментальной станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа с использованием синхротронного излучения (ВЭПП–3, ИЯФ СО РАН). Основное преимущество метода РФА–СИ заключается в возможности анализа образцов массой (от 0.5 мг на сухой вес) без вскрытия образца. Были определены следующие элементы: S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr.

Исследовался операционный материал кардиохирургических больных (стенки сосудов). Параллельно определению концентраций элементов

в образцах проводилось их морфологическое исследование. При выраженных морфологических изменениях отмечалось значительное утолщение стенки аорты и усиление процесса липидоза. По полученным нами данным снижение концентрации Ni, Cr, Sr, Mn у больных с аневризмой восходящего отдела аорты, по-видимому, связано с дисплазией стенки аорты, а повышенное содержание Se, K, Rb — с кистозными изменениями мышечной оболочки аорты. Повышенное содержание As при аневризме аорты и, особенно, при расслоении ее стенки свидетельствует о воспалительном процессе, что и подтверждается морфологическими данными. По-видимому, можно заключить, что Ni, Cr, Sr, Mn, Co обеспечивают структурную целостность аорты, так как развитие аневризмы аорты сопровождается снижением их концентрации, а микросомальные элементы, такие как Se, As, K, Rb, являются маркерами аневризмы аорты.

## Анализ различных способов оценки величины антиоксидантной активности пищевых продуктов

*Т.Г. Цюпко, О.Б. Воронова, З.А. Темердашев, Н.В. Храпко*

*Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

Пищевые продукты, изготовленные на основе растительного сырья (вина, пиво, соки, а также мед, чай и др.) являются источником таких биологически активных веществ как дубильные вещества, флавоноиды, катехины, антоцианы, витамины, танин, сахара и некоторые органические кислоты. Эти вещества имеют сходные фрагменты в структуре своих молекул, которые служат своего рода ловушками для свободных радикалов, что и обеспечивает их антиоксидантную активность (АОА). Исследованию этих свойств уделяется большое внимание.

В настоящее время нет единой системы измерения АОА, например, эту величину некоторые авторы предлагают выражать в ммоль-экв/дм<sup>3</sup>, Кл/100г продукта, мг вещества-стандарта/г, где в качестве вещества-стандарта используют характерный для продукта восстановитель органической природы (кверцетин, галловая кислота и др.). Это затрудняет сравнение величин АОА, полученных разными методами.

В работе проведено обоснование возможности использования в качестве вещества-стандарта аскорбиновой кислоты при определении АОА пищевых продуктов и доказан интегральный характер получаемой величины.

Рассмотрена возможность пересчета величин АОА, полученных относительно различных веществ-стандартов при спектрофотометрическом детектировании с использованием индикаторной системы Fe (III) — органический реагент.

Проведено сопоставление результатов определения АОА ряда пищевых продуктов, полученных спектрофотометрическим и потенциометрическим методами, т. е. когда формирующийся аналитический сигнал имеет близкую природу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 06–03–96616, 06–03–96660.*

## Спектральные характеристики винодельческой продукции как показатели ее качества

Т.Г. Цюпко, В.В. Перекотий, О.Б. Воронова, И.Н. Гунькин

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Контроль качества винодельческой продукции является определяющим звеном в предотвращении изготовления и поставок фальсифицированного товара. Существующие стандартные физико-химические методы по определению показателей качества продукции, будучи надежными и точными, тем не менее, не дают возможности экспрессной проверки. Спектрофотометрия в диапазоне УФ и видимой области позволяет экспрессно оценить содержание фенольных и полифенольных веществ в алкогольной продукции и тем самым использовать систему этих характеристик в качестве интегрального показателя качества.

Были проведены спектрофотометрические исследования выдержанных коньяков и показано, что в видимой и ультрафиолетовой области наблюдаются устойчивые полосы поглощения в диапазоне 405–680 нм и при 280 нм. По результатам комплексного анализа спектрофотометрических измерений с помощью статистических методов были изучены полиномиальные зависимости с целью дифференцирования коньяков, в зависимости от срока их выдержки.

Для всей совокупности исследуемых образцов построено уравнение множественной регрессии, описывающее качество различных видов коньячной продукции.

Качество вина можно характеризовать такими суммарными показателями как антиоксидантная активность, сумма фенольных соединений, лейкоантоцианов и связанным с ними параметром — «цветовые характеристики» (интенсивность и оттенок). Важная роль в окраске принадлежит таким органическим восстановителям, как антоцианы, флавонолы и танины. Так как каждый из рассматриваемых показателей связан с АОА, представлялось интересным рассмотреть значимость этих показателей для величины АОА. Установлено, что показатель «цветовые характеристики» — интенсивность, не значим. Полученное уравнение связывает АОА и значимые показатели: цветовые характеристики — оттенок, суммарные концентрации лейкоантоцианов и фенольных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 06–03–96616, 06–03–96660.

## Состав эфирного масла сосны обыкновенной по данным хромато-масс-спектрометрии

Н.В. Чекушкина, Н.В. Шаталина, С.В. Качин, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79

В данной работе исследован состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной, произрастающей в Емельяновском районе Красноярского края, изучена динамика отгонки масла и компонентный состав отдельных фракций, выделяющихся в разный временной интервал.

Выход эфирного масла, определенный в пяти параллельных опытах составил  $1.77 \pm 0.06$  % в расчете на абсолютно сухое сырье. Полученное эфирное масло хвои сосны обыкновенной имело плотность  $0.8772 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления — 1.4790.

Для более полного описания процесса выделения эфирного масла сосны обыкновенной собирали отдельные фракции по мере его выделения и анализировали показатель преломления и фракционный

состав. Оказалось, что показатель преломления отдельных фракций изменяется по мере выделения масла, что свидетельствует об изменении состава масла. Анализ отдельных фракций эфирного масла, полученных в динамике отгонки показал, что состав эфирного масла сосновой хвои изменяется по мере отгонки: содержание легких фракций, таких как пинен, камфен, карен, лимонен уменьшается со временем отгонки, содержание труднотлетучих соединений таких как гермакрен, муrolен, кадинен увеличивается с течением времени отгонки.

Полученные данные свидетельствуют о том, что основными компонентами масла среди монотерпенов являются  $\alpha$ -пинен, камфен,  $\Delta^3$ -карен, лимонен. Среди сесквитерпенов основными являются: кари-

офиллен, селинен, муролен, кадинен, спатуленол, кадинол и некоторые другие. Следует отметить, что содержание монотерпенов в эфирном масле сосны

обыкновенной в этом случае составляет менее половины — 49.4 %.

## Смола лиственницы сибирской — природный комплекс биологически активных веществ

*Е.И. Черняк, А.И. Вялков, С.В. Морозов*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
СО РАН г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9*

Лиственница — основная лесообразующая порода Сибири и Дальнего Востока, является уникальным возобновляемым сырьем для получения биологически активных соединений, например дигидрокверцетина и арабиногалактана. Из древесины лиственницы получен ряд препаратов для сельского хозяйства. Активно ведутся исследования по химической переработке древесины, коры и живицы лиственницы. Смола лиственницы нейтральная обладает ранозаживляющим, противовоспалительным и антимикробным действием, что делает ее перспективной для применения в косметической и медицинской промышленности.

В настоящей работе получены результаты исследования индивидуально-группового состава нативной смолы лиственницы сибирской *Larix Sibirica*, собранной в республике Тыва:

Групповой состав смолы лиственницы сибирской	Содержание, %
Дитерпеновые кислоты	58
Окисленные дитерпеновые кислоты	4
Сескви- и дитерпеновые нейтральные соединения (углеводороды, спирты, альдегиды)	18
Фенилпропаноиды: Лигнаны	11
Гидроксикоричные кислоты	9

Методами хромато-масс-спектрометрии, газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии в группе дитерпеновых кислот идентифицированы девять соединений, основные из которых — абиетиновая, изопимаровая, дегидроабиетиновая, сандаракопимаровая и неоабиетиновая; в группе нейтральных веществ — цембрен, изоцембрен, абиетадиен, эпиманоол, эпитурулозол, абиетиналь, лариксацетат; в группе гидроксикоричных кислот основные — кофейная, цис- и транс-феруловая, п-кумаровая. Группа лигнанов представлена пятью соединениями с преобладанием ларицирезинола и пинорезинола.

Идентифицированные соединения обладают широким спектром биологической активности (например, фотозащитной, бактерицидной, противовоспалительной, фунгицидной и рострегулирующей), благодаря которым смола может быть использована для создания новых продуктов и препаратов для медицины, косметологии, пищевой промышленности и сельского хозяйства.

## Минеральный состав дягиля лекарственного сибирского региона

*О.С. Щипицына, С.В. Качин, А.А. Ефремов*

*Сибирский федеральный университет, 660079, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79*

Поступление микро- и макроэлементов в организм человека осуществляется с пищей, которая представлена продуктами животного и растительного происхождения. Известно, что некоторые растения способны накапливать определенные элемен-

ты, а использование этого растения в пищу требует оценки эколого-химической безопасности продуктов на его основе. Сибирь занимает около 43 % всей территории России и характеризуется богатым растительным покровом. Только в Западной Сибири



насчитывается более 3400 видов растений, из них не менее 600 видов — лекарственные, из них около 120 видов перспективны для официальной медицины, остальные виды либо изучены на присутствие отдельных веществ, либо совсем не исследованы.

В данной работе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой исследован состав макро- и микроэлементов дягиля лекарственного, произрастающего на территории Западной Сибири, а именно в окрестностях г. Новокузнецка в 2007 году. Учитывая тот факт, что различные части одного и того же растения могут накапливать разные элементы, нами исследованы корни, семена, соцветия и листья дягиля лекарственного. Зольность исследуемых частей растения составила: корень —  $5.67 \pm 0.03$  %, семена —  $7.03 \pm 0.04$  %, листья —  $8.46 \pm 0.05$  % и соцветия —  $8.96 \pm 0.07$  % от абсолютно сухой навески сырья.

Во всех частях растения обнаружены элементы «кроветворного комплекса» — Fe, Mn, Cu, Co, а также Cr, Ni, Zn, Ca, K, Na. Определены количественные характеристики содержания отдельных элементов во всех частях растения. Приведены оценки в содержании наиболее опасных тяжелых металлов, таких как ртуть, кадмий, мышьяк и свинец. Исследован процесс перехода отдельных микро- и макроэлементов из отдельных частей растения в водную фазу и водно-спиртовую фазу при настаивании и экстракции при температурах кипения растворителей. Получены количественные характеристики коэффициентов перехода элементов из растения в жидкую фазу. Оценена эколого-химическая безопасность водных и спиртовых экстрактов на основе отдельных частей дягиля лекарственного.

---

## Анализ группового состава и содержания флавоноидов в плодовых оболочках гречихи посевной (*Fagopyrum Mills*)

Э.Т. Ямансарова, О.С. Куковинец, Э.Р. Каримова, Л.А. Балтина, М.И. Абдуллин

Рутин и его агликон — кверцетин обладают способностью снижать ломкость капиллярных сосудов, предотвращая подкожные кровоизлияния, и находят применение в медицине для профилактики и лечения подобных заболеваний. Однако хорошо известно, что присутствие других флавоноидов оказывает синергический терапевтический эффект при применении рутина. В настоящий момент сырьевым источником рутина является зеленая масса гречихи посевной. Однако он содержится и в других вегетативных частях растения.

Нами установлено, что плодовые оболочки гречихи по содержанию рутина близки к ее зеленой массе, и подобраны оптимальные условия его извлечения из лузги, заключающиеся в исчерпывающей экстракции измельченного воздушно-сухого сырья кипящим 70 %-м водным этанолом и последующей доэкстракцией хлороформом при настаивании. Это позволило повысить выход фенольной фракции до 5.6 %. Содержание флавоноидов в извлечении определяли фотометрическим методом Мури по реакции комплексообразования флавоноидов с хлористым алюминием при  $\lambda_{\max} = 440$  нм. Количество флавоноидов в экстракте составило

3.49 % в пересчете на рутин. Количественное содержание полифенольных соединений определяли по методу Фолина — Дениса, основанному на образовании голубых комплексов при восстановлении вольфрамовой кислоты под действием полифенолов с реагентом в щелочной среде ( $\lambda_{\max} = 730$  нм). Оно составило 9.1 % от массы экстракта.

Обработкой экстракта горячей водой извлекали рутин. Далее с помощью избирательной экстракции растворителями с увеличивающейся полярностью проведено фракционирование компонентов остатка. Во всех фракциях обнаруживались флавоноиды. Наибольшее их количество установлено в этилацетатном извлечении (0.57 %), а полифенолы в основном извлекались хлороформом, этанолом и водой (1.9, 2.3, 2.0 % соответственно). С помощью аналитической тонкослойной хроматографии в экстракте из лузги гречихи обнаружены 5-оксифлавоны и 5-оксифлавонолы, имеющие гидроксильные группы в 3 и 4 положении второго ароматического кольца (хлороформенный, этанольный и водный экстракты).

## Оценка ртутной загрязненности по биосубстратам человека

*Л.Д. Андрулайтис<sup>1</sup>, О.С. Рязанцева<sup>1</sup>, Н.В. Ефимова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а*

<sup>2</sup>*НИИ медицины труда и экологии человека ГУНЦ МЭ ВСНЦ СО РАН, 665827, г. Ангарск-27*

Данная работа посвящена проблеме ртутного техногенного загрязнения Братского водохранилища и его антропогенного воздействия на человека. В результате многолетних исследований установлено, что наибольший уровень загрязнения донных осадков и рыбы отмечается в районе от Усоля до Балаганска.

Проведенное анкетирование детей Балаганска позволило выявить, что 30 % употребляют рыбу ежедневно, еще 30 % регулярно едят рыбу в сезон активного лова (весна — лето).

Эффективными индикаторами вредного воздействия окружающей среды являются биосубстраты человека. В данной работе экологические исследования проводились на основе анализа мочи детей.

Определение концентраций ртути проводили на современном атомно-абсорбционном фотометре «РА-915+» («Люмекс», Санкт-Петербург), обладающий высокой чувствительностью, селективностью и оперативностью анализа. Сложность прямого анализа мочи — это наличие мешающего влияния присутствующих азотистых соединений,

приводящих к сильному вспениванию проб. Нами предложен оригинальный способ подготовки пробы к атомно-абсорбционному анализу, который заключается в постадийном окислении и отделении мешающей матрицы.

Для выявления изменения здоровья у школьников, подвергавшихся воздействию ртути, были проведены анализы мочи. В результате, установлено, что допустимая концентрация ртути была только у 10.5 % обследованных детей, 77.9 % — превышала фоновые.

При строгом врачебном наблюдении у 20 детей были проведены антидотная терапия и лечение, способствующие выведению ртути из организма. Ежедневный аналитический контроль ртути в моче показал, что введение антидота увеличило экскрецию металла в 3–10 раз, и через 7 дней содержание ртути сократилось до фонового уровня.

Полученные результаты позволили сделать некоторые принципиально важные выводы при проведении реабилитационных мероприятий у детей, проживающих в зоне влияния техногенной ртути.

---

## Влияние присутствия органических соединений на определение нефтепродуктов в природных водах Пуровского района

*Н.К. Бабенко<sup>1</sup>, Д.Л. Котова<sup>1</sup>, Т.А. Крысанова<sup>1</sup>, С.Н. Николаева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899, г. Москва, Ленинские горы*

При проведении анализа на содержание нефтепродуктов в природных водах следует учитывать наличие органических веществ природного происхождения. Основными органическими соединениями, присутствующими в водах Пуровского района, являются фульво- и гуминовые кислоты (от 30 до 60 мг/л), что придает воде желто-коричневый цвет и значительно затрудняет ее очистку. Кроме того, методом хромато-масс-спектрометрии установлено наличие в воде большого количества природных

органических соединений (около 200 наименований, общее содержание которых не превышает 0.3 мг/л), включающих: фталаты (дибутилфталат, диизобутилфталат, бис(2)этилгексилфталат), нафтены, алканы, жирные кислоты (пальмитиновая, гексановая, тетрадекановая) и ряд ароматических соединений, в том числе фенольные и ПАУ (фенантрен и нафталин), что обусловлено природными и климатическими условиями региона.

Для определения нефтепродуктов в природных водах используются методы анализа: гравиметрический (ПНД Ф 14.1:2.116–97), ИК-спектроскопии (РД 52.24.476–95, ПНД Ф 14.1:2.2.5–95) и люминесцентный (ПНД Ф 1:2:4128–98, МУ к 4.1068–96).

Показано, что присутствие в воде нафтен, алканов и гуминовых веществ оказывает завышенное влияние на определение нефтепродуктов методами гравиметрии и ИК-спектроскопии. Установлено, что данные по определению нефтепродуктов, полу-

ченные гравиметрическим и методом ИК-спектроскопии, могут быть завышены соответственно в 200 и 20 раз.

Выявлено, что наиболее достоверными результатами по определению нефтепродуктов являются данные, полученные методом люминесцентного анализа. Обнаружено, что содержание нефтепродуктов в природных водах региона обычно не более  $0.05 \text{ мг/дм}^3$ , что не превышает нормативного показателя (ПДК) для рыбного хозяйства.

## Определение галогенид-ионов в оборотных и сточных водах

*Т.А. Бабкина, Т.В. Исакова*

*Исследовательский и проектный центр ЗАО «ПОЛЮС», Красноярск*

Для аналитического контроля оборотных и сточных вод производства разработана методика потенциометрического определения ионов хлора и брома на автитраторе DL55 фирмы «Mettler Toledo» с фиксированием точек эквивалентности по двум скачкам потенциала серебряного электрода.

Традиционные методы титриметрического определения галогенидов не всегда достоверны из-за сложного солевого состава растворов и наличия ряда анионов, мешающих определению.

На модельных растворах и реальных пробах выбраны способы устранения мешающих ионов и оптимальные условия потенциометрического титрования галогенид-ионов: постоянная ионная сила —  $0.1 \text{ М KNO}_3$ , pH 4–5, скачок потенциала для Cl-иона — в области  $120 \pm 10 \text{ мВ}$ , для Br-иона — от  $-10$  до  $+60 \text{ мВ}$ . В связи с большой крутизной кривой титрования Br-иона (для Br<sup>-</sup> первая производная  $dE/dV = 500\text{--}4000$ , для Cl<sup>-</sup>  $dE/dV = 150\text{--}400$ ) скачок потенциала при титровании Br<sup>-</sup> лежит в более широком диапазоне значений. Рекомендован способ обработки данных по первой производной кривой

титрования и установка порогового значения  $dE/dV_{\text{(порог)}} = 80 \text{ мВ}$ . Скорость прибавления, объем порций титранта, параметры для определения времени ожидания также влияют на скорость титрования и прецизионность измерений.

Методика позволяет определять хлорид-ионы от  $5 \text{ мг/дм}^3$  и выше, бромид-ионы — от  $1 \text{ мг/дм}^3$  и выше; при содержаниях галогенидов более  $1000 \text{ мг/дм}^3$  допускается разбавление пробы, коэффициент разбавления может принимать значения от 2 до 100 без изменения условий измерения.

Выполнена предварительная оценка метрологических характеристик методики в соответствии с требованиями РМГ 61–2003. Характеристики погрешности методики не уступают погрешностям методов классического титрования.

Методика потенциометрического титрования позволяет одновременно определять Cl- и Br-ионы при их совместном присутствии, исключает субъективность визуального установления точки эквивалентности, подключение автосамплера позволяет снизить трудоемкость выполнения измерений.

## Контроль уровня загрязнения атмосферы с помощью мхов-биоиндикаторов

*А.Л. Борисенко<sup>1</sup>, В.Г. Меркулов, Н.К. Рыжакова*

*НИИ ядерной физики ГОУ ВПО «ТПУ», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а*

*<sup>1</sup>Томский госуниверситет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

Рост выбросов вредных веществ в атмосферу в результате процессов индустриализации ведет к уве-

личению содержания примесей в атмосфере и, как следствие, ко многим нежелательным последствиям.

В настоящее время существует достаточно значительное количество методов контроля степени загрязнения атмосферы, в том числе дистанционные (лазерное сканирование), принудительное осаждение на фильтры с последующим их анализом на содержание различных элементов, а также использование растений-биоиндикаторов (торф, мхи).

В 2005–2008 гг. коллективом авторов разрабатывается биофизический метод мониторинга состояния атмосферы с использованием эпифитного мха вида *Пилейизелла* многоцветковая, произрастающего на коре деревьев. Данный вид мха имеет широкое распространение повсеместную встречаемость, продолжительный жизненный цикл и характеризуется высокими аккумуляционными способностями.

Для определения концентрации элементов в объектах исследования нами использован нейтронно-активационный метод анализа, обеспечивающего низкие пределы обнаружения и, следовательно,

высокий запас точности. Анализу подвергались образцы мха собранные на высоте 1.5–2 м от поверхности, что примерно соответствует слою вдыхаемого человеком воздуха.

Критерием оценки уровня заражения приземного слоя атмосферы являлось сравнение полученных данных о содержании тех или иных элементов с соответствующими средними результатами фоновых образцов.

Установлено влияние территорий на состав отобранных фоновых проб, что связано с различными климатическими условиями. Статистический анализ показал, что результаты для проб, отобранных на одной территории, подчиняются нормальному закону распределения.

На основе данных анализа более 400 проб из регионов Алтайского края, Кузбасса, Томской области и г. Томска были выявлены территории с высоким уровнем заражения атмосферы.

## Электрохимические модели мониторинга биоты ртутного загрязнения Байкало-Ангарского бассейна

*Н.Д. Вертинская, А.П. Вертинский*

*Иркутский государственный технический университет, 664084, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 73*

В Иркутской области длительное поступление ртутьсодержащих сточных вод крупных химических производств в Братское водохранилище, р. Ангару и ее притоки привело к накоплению ртути в донных отложениях. Решение проблемы ртутного загрязнения Братского водохранилища можно представить в виде комплекса организационно — технологических мероприятий, модели которых основаны на исследованных и разработанных авторами электрохимических способах обработки электролитов [1] и др. Прежде всего, представляется важным провести мониторинг концентрации ртути в донных отложениях по всей площади водохранилища, выявить места с наиболее высокой концентрацией ртутных соединений и скоплений металлической ртути. Как известно, ПДК промышленных выбросов в окружающую природную среду по своим численным значениям находятся на границе или даже ниже порогов чувствительности методов современного химического анализа. Указанное замечание относится прежде всего к высокотоксичным веществам, например, ионам тяжелых металлов (Hg, Pb, Zn и др.), содержащихся в стоках химических промышленных предприятий. Поэтому на практике оценку загрязнения среды осуществляют по анали-

зу конечных звеньев трофических цепей экосистем, то есть по анализам мочи, крови, волос и др. Ясно, что подобный контроль загрязнения окружающей природной среды значительно снижает его оперативность и информативность. Авторы предлагают систему спектрофотометров создать на основе активизации водной среды с помощью индукционных токов, в результате чего селективными фотоэлементами можно выявить локализованные скопления ртути.

Для работы датчика спектрофотометра его выносят за борт речного судна, на борту которого установлен спектрофотометр и энергоустановка.

### Литература

1. Вертинская Н.Д., Вертинский А.П., Герасимова Н.П. Многомерное математическое моделирование многофакторных и многопараметрических процессов в многокомпонентных системах на базе конструктивной геометрии. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. 176 с., илл.
2. Патент № 2077954 РФ, В 03 С 5/00, С02 F 1/45. Многофазный индукционный электрокоагулятор, Бюл. № 12/97.

## Сорбционная очистка воды от солей Cr (III), Cr (VI), Cd (II)

А.Р. Гимаева, Э.Р. Валинурова, А.Д. Кадырова

Башкирский государственный университет, Уфа, Фрунзе 32

Соединения хрома и кадмия оказывают негативное влияние на окружающую среду и живые организмы даже в следовых количествах. Поэтому необходимо не только жесткий контроль за их содержанием, но и проведение дальнейших исследований способов их удаления из объектов окружающей среды.

Целью данной работы явилось исследование сорбционной активности активированной углеродной ткани (АУТ) и окисленного его образца (ОАУТ) к солям Cr (III), Cr (VI), Cd (II).

Сорбционную активность сорбентов определяли в статических условиях из водных растворов дихромата калия, сульфата хрома, хлорида кадмия в интервале концентраций 5–50 мг/л. Равновесную концентрацию ионов хрома определяли фотоколориметрически с помощью дифенилкарбазида персульфатным методом, а кадмия — с помощью дитизона. Было исследовано влияние времени контакта сорбата с сорбентом, pH, температуры, присутствие хелатообразующего реагента в исходном растворе на сорбцию ионов металлов.

Установлено, что адсорбция ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  на активированной углеродной ткани имеет некоторые особенности. Так, при адсорбции  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  наблю-

дается их восстановление до  $\text{Cr}^{3+}$ , причем, процесс восстановления ускоряется и происходит полнее с уменьшением pH. Окисленная углеродная ткань сорбирует дихромат ионы хуже, чем неокисленная. Степень очистки воды от дихромат ионов достигает 60 и 70 % для ОАУТ и АУТ соответственно.

Адсорбция  $\text{Cr}^{3+}$  зависит от содержания карбоксильных групп на поверхности адсорбента. При окислении АУТ концентрация карбоксильных групп возрастает в 2.5 раза, что способствует повышению степени извлечения  $\text{Cr}^{3+}$  из воды с 21 до 100 %.

Сравнение свойств изучаемых сорбентов и зерненого активированного угля БАУ–А показало, что последний проявляет меньшую сорбционную активность к катионам хрома. Степень извлечения  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с помощью БАУ–А составила 31 и 25 % соответственно. Кадмий извлекается АУТ на 50–60 %, а углем БАУ–А — на 16 %.

Таким образом, модифицированная активированная ткань эффективно поглощает Cr (III), Cr (VI), Cd (II) из воды. Возможность использования углеродной ткани в виде лент, дисков, пластин обеспечивает ее преимущество перед зерненными углями.

## Анализ природных аккумулярующих матриц как мониторов стойких органических загрязнителей

А.Г. Горшков

Лимнологический институт Сибирского Отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Предложен оригинальный методологический подход комплексного мониторинга стойких органических загрязнителей (СОЗ) для Байкальской природной территории (БПТ), основанный на применении природных аккумулярующих матриц как тест-объектов распределения СОЗ на контролируемой территории. В качестве матриц исследованы снежный покров, почва, хвоя сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), донные отложения в озере Байкал и в его притоках, байкальский омуль (*Coregonus autumnalis migratorius* G.). Выбор матриц определялся возможностью измерения СОЗ, накапливаемых из различных каналов в течение фиксированных интервалов времени.

Расширение методологической базы мониторинга БПТ за счет включения в нее аккумулярующих матриц стало возможным в результате развития

методов хроматографии (ГХ-МС и ВЭЖХ) путем разработки новых и апробации известных хроматографических решений. В число таковых вошли стандартизация и оптимизация стадий отбора и подготовки проб для серийного анализа, обоснование выбора внутренних стандартов, поиск оптимальных режимов детектирования, разработка алгоритмов количественных измерений и оценки точности получаемых результатов. Полученные результаты позволили: 1) проводить определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), полихлорированных бифенилов (ПХБ), эфиров о-фталевой кислоты в широком интервале уровней их накопления — от фонового до экстремального; 2) снизить вероятность вторичного загрязнения пробы на стадиях транспортировки, хранения проб и их анализа; 3) предложить эффективные методики

контроля приоритетных СОЗ в объектах окружающей среды.

По данным комплексного мониторинга СОЗ в природных объектах показано отсутствие значимого вклада в загрязнение южной части БПТ регио-

нального переноса воздушных масс из промышленной зоны Прибайкалья и установлен локальный характер накопления СОЗ в природных объектах, соответствующий фоновому уровню в незаселенных районах.

## **Эколого-геохимическая оценка степени загрязнения основных водотоков г. Иркутска и окружающей его территории**

*В.И. Гребенищикова, Н.Д. Судакова, В.И. Алиева*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН*

Иркутск — областной, индустриальный центр Восточной Сибири. На территории города и вокруг него располагаются крупные промышленные предприятия (нефтеперерабатывающие, химические, топливно-энергетические и др.). Воздействие антропогенных факторов оказывает свое негативное влияние на экологическое состояние компонентов окружающей среды.

Для оценки степени загрязнения рек г. Иркутска и прилегающей к нему территории в 2007 г. были отобраны пробы воды Иркутского водохранилища (здесь находится городской водозабор), р. Ангары и основных ее 4 притоков: Иркут, Олха, Ушаковка и Кая. Пробы по рекам отбирались выше и ниже зоны техногенного влияния города. Опробование было проведено 3 раза в год: апрель, август и октябрь. Наиболее чистой является вода истока Ангары и Иркутского водохранилища. Наиболее загрязненной, как и в предыдущие годы, является вода р. Кая. Минерализация здесь достигает 160 мг/дм<sup>3</sup>. Наибольшее загрязнение фиксируется повышенными содержаниями Mn, Fe, Zn, а также уменьшением растворенного кислорода и увеличением показателем загрязненности ХПК к ПО. Это характерно для рек Ангара и Иркут.

В верховьях рек содержание биогенных элементов и макрокомпонентов: кремния, фосфатов, нитритов, аммония, фторидов, сульфатов, натрия, кальция, магния, мышьяка на 10–50 % ниже, чем в пробах воды, отобранных в черте города. Концентрации таких компонентов как кадмий, кобальт, олово, медь, свинец, держатся на одном уровне, кроме р. Ангары. Однако, содержания всех компонентов соответствуют санитарным нормам и не превышают предельно допустимые концентрации для питьевой воды. Остальные микро и макрокомпоненты, а также Ph и растворенные газы не претерпевают значительных изменений в зависимости от места взятия пробы (в городе или за пределами города). Величины перманганатной окисляемости (ПО), характеризующие легко окисляемое органическое вещество и величины БПК–5 (биохимическое потребление кислорода) также не имеют существенных различий и не зависят от отбора проб. Этого нельзя сказать о величине бихроматной окисляемости, характеризующей валовое органическое вещество. Количество органического вещества в черте города по сравнению с вышележащими водными пробами увеличивается на 20 до 50 %.

## **Методика прямого определения химических форм ртути (Hg<sup>2+</sup>, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, HgS) с помощью термического анализа с атомно-абсорбционным детектированием в твердых пробах**

*М.А. Густайтис, О.В. Шуваева<sup>1</sup>, Г.Н. Аношин*

*Институт Геологии геофизики и минералогии СО РАН 630090 г. Новосибирск, пр. Коптюга, 3*

*<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3*

Ртуть и ее соединения отличаются высокой токсичностью, причем наибольшую опасность для окружающей среды и живых организмов представляют органические производные ртути, а именно метилртуть, которая характеризуется высо-

кой стабильностью и выраженным кумулятивным эффектом. Принимая во внимание тот факт, что различные химические формы ртути имеют различную токсичность и миграционную способность в природе, очевидно, что для оценки реального со-

стояния окружающей среды информация о содержании форм ртути является, безусловно, более важной, чем о ее суммарном содержании.

В мировой практике для определения химических форм ртути применяют комбинированные методы анализа, сочетающие газовую или жидкостную хроматографию с различными методами детектирования (атомно-флуоресцентной, абсорбционной, эмиссионной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и т. п.).

Альтернативным подходом к определению химических форм ртути в твердых пробах является метод термического анализа. В работе использовали анализатор ртути RA915<sup>+</sup> («Льюэкс», Санкт-Петербург) с пиролизической приставкой РП 91С. Термоконтроль осуществляли с применением термпары (ТХА (К)) и регулятора-измерителя ТРМ1А–Щ2.ТП.Р.

В рамках настоящей работы изучено термическое поведение ртути (II), монометил- и сульфида ртути. Оптимизированы условия анализа относительно скорости потока газа-носителя (воздух) и скорости нагрева пробы. С целью унификации ана-

литической процедуры пробу разбавляли инертной матрицей, в качестве которой использовали оксид алюминия. Использование данного приема позволило устранить влияние матрицы на величину и время выхода термопика.

Разработанная методика позволяет проводить прямое определение химических форм ртути в твердых образцах в диапазоне концентраций 0.10–0.35 мкг/г. Правильность полученных результатов подтверждена анализом стандартных образцов состава почвы СДПС–3, донных отложений BCR–320, тканей рыбы DORM–2 и DOLT–2, а также сопоставлением с данными, полученными независимым методом (метод «холодного пара»).

Основные достоинства разработанной методики: селективность, низкие пределы обнаружения, простота аналитической процедуры, доступность серийно производимого оборудования. Следует отметить, что методика прямого определения химических форм ртути в твердых образцах с применением термического анализа в мировой практике предложена впервые.

## Эффективный подход в анализе хвои — биоаккумулятора стойких органических загрязнителей

*В.В. Дмитриева<sup>1</sup>, А.А. Никонова<sup>2</sup>, А.Г. Горшков<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132

<sup>2</sup>Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Хвоя древесных пород является мощным биоаккумулятором органических веществ, поступающих из атмосферы. Внедрение в систему мониторинга хвои как индикатора загрязнения атмосферы стойкими органическими загрязнителями (СОЗ) сдерживается отсутствием методик определения СОЗ, адаптированных для серийного анализа. Данное положение является следствием сложности определения СОЗ в многокомпонентных пробах на уровне  $\leq \text{млн}^{-1}$  и, главным образом, наличия в данных объектах соединений, которые по своему строению и физико-химическим свойствам подобны органическим загрязнителям.

Авторами разработана методика определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), полихлорированных бифенилов (ПХБ), аккумулярованных на хвое сосны, лиственницы, ели, кедра. Оптимизированное решение отличается легко унифицируемыми способами подготовки пробы и включает стадии: экстракции СОЗ *n*-гексаном при облучении ультразвуком, осаждения сопутствующих воскоподобных компонентов из экстракта при

его охлаждении, очистки фракции аналитов на картридже с силикагелем (0.5 г). Для количественного определения ПАУ и ПХБ предложен метод хромато-масс-спектрометрии в режиме СИМ (хромато-масс-спектрометр «Agilent, GC 6890, MSD 5973»).

Установлено, что качественный состав аккумулярованных ПАУ соответствует техногенным выбросам. Содержание фенантрена, флуорантена и пирена отличается интервалом от 9 до 20 % от суммы приоритетных ПАУ, причем количество нафталина и фенантрена преобладает над их метилзамещенными производными (от 2 до 6 раз), соотношения флуорантен/пирен = 1.0 и пирен/бенз[а]пирен = 2.8–6.3. Уровень аккумуляции приоритетных ПАУ на хвое первого года жизни, собранной на территории г. Иркутска, характеризуется диапазоном от 200 до 2000 нг/г. Количество ПХБ, аккумулярованных на хвое, не превышает 40 нг/г при максимальном содержании пентахлорированных бифенилов. Среди обнаруженных ПХБ идентифицированы конгенеры, которые отнесены к числу индикаторных (52, 101, 118, 138, 153 и 180).

## Вольтамперометрическое определение двухвалентных ионов в природных объектах

*Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко, А.В. Хаданович*

*Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Советская, 108*

При рассмотрении многих описанных методов количественного определения микроэлементов большинство из них разработано для отдельных ионов, и во многих случаях не учитывается мешающее действие сопутствующих элементов в сложных природных объектах (в почвах и растениях). Нами выполнены исследования по совершенствованию методики группового количественного определения ионов меди, свинца, цинка, кадмия и никеля без их предварительного разделения в почвенных вытяжках и растительных образцах. В качестве индифферентного электролита использовали раствор 0.1 М хлороводородной кислоты с добавлением водного раствора аммиака при различных значениях pH. Учитывая мешающее действие ионов железа при определении микроэлементов в природных объектах, найдены условия количественного определения компонентов с использованием в качестве маскирующего реагента для ионов железа 0.1 М раствора аскорбиновой кислоты. Применение комплексообразующего реагента не влияло на чувствительность определения элементов, но исключало возможность их соосаждения до pH 5.1. Исследуемые катионы

определяли без предварительного концентрирования на 0.1 М хлоридно-аммиачном фоне в интервале pH 3–9. Потенциал полуволны для меди — –0.25 В; для кадмия — –0.65 В; для никеля — –1.05 В; для цинка — –1.18 В (относительно донной ртути). Ионы свинца определяли на фоне 0.1 М раствора хлороводородной кислоты (потенциал полуволны — –0.6 В). На основании полученных данных был разработан проект методики вольтамперометрического определения исследуемых элементов. Методика была апробирована для определения содержания тяжелых металлов в почвах и растительных образцах. Относительная ошибка вольтамперометрического определения в растительных образцах по меди составила 6.4 %; по цинку — 5.7 %; по никелю — 6 %. Путем применения хлоридно-аммиачного фона при различных значениях pH растворов, маскировки ионов железа аскорбиновой кислотой, без предварительного отделения компонентов при совместном присутствии в природных объектах, исключающих использование приемов экстракции органическими растворителями.

## Применение хромато-масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии в анализе объектов окружающей среды

*Н.В. Журавлева, Т.А. Бобкова*

*ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», 654006 г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9*

В работе исследованы промышленные отходы и сточные воды предприятий черной и цветной металлургии, горной промышленности, химико-фармацевтического производства юга Кузбасса на присутствие 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), летучих ароматических углеводородов, фенолов и других соединений методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС).

Методом ГХ/МС в отходах и сточных водах коксохимического производства идентифицированы замещенные нафталины, фенантроны, пирены, которые дополняют перечень ПАУ, определенных

количественно методом ВЭЖХ. Полярные соединения представлены замещенными фенолами, азот-, кислород-, серосодержащими соединениями. Метод статического парового анализа в сочетании с ГХ/МС использован при анализе летучих органических веществ в отходах химико-фармацевтического производства ОАО «Органика». В иловых отложениях из коллектора сточных вод данного предприятия содержатся летучие органические соединения: алкил- и галогензамещенные ароматические углеводороды, алкил- и галогензамещенные алифатические углеводороды, алкилзамещенные фенолы. Во всех шламовых отходах хлорбензол является основным компонентом. При исследовании вскрышных пород угольных разрезов на присутствие ПАУ



и фенолов идентифицирован дополнительно 2,4,6-тринитротолуол. Этот компонент присутствует также в шламах, воде рудных карьеров, поверхностных водах. Методом ГХ/МС обнаружено, что отработанные автомобильные покрышки выделяют в атмосферу ароматические углеводороды (толуол, этилбензол, о-, м-, п-ксилолы, триметилбензолы и др.), а водные вытяжки отходов содержат бензотиазол и дифениламин.

Таким образом, показана эффективность применения методов ГХ/МС и ВЭЖХ для экологического анализа сложных, многокомпонентных проб. Полученная аналитическая информация использована для разработки программ по контролю потенциальных органических загрязнителей в геоэкологических объектах.

---

## Стратегические и тактические вопросы экоаналитического контроля

*М.М. Залетина<sup>1</sup>, Л.С. Пономарева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика», Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия  
(ФГУ ФЦАО) Ростехнадзора, Москва, Россия*

Первичные данные являются основой всех принимаемых экологических решений. Если эти данные недостоверны, получены с опозданием или их недостаточно принимаемые решения по поводу сложившейся экологической ситуации могут оказаться неадекватными. Подтверждение и оценка соответствия требованиям, предъявляемым к объекту, предполагает существование определенных критериев для сравнения с фактическими величинами нормированных параметров. ПДК — один из видов нормативов, определяющих допустимое содержание веществ. Законодательство Российской Федерации не ограничивает количество разрабатываемых ПДК, делая этот процесс бесконечным и запрещая сброс веществ и продуктов их трансформации, ПДК для которых не установлены. Высокоэффективная аналитическая техника позволяет идентифицировать тысячи таких веществ. Однако, учитывая, что к 2006 году было известно более 7 000 000 химических веществ, 70 000 из которых применяются в повседневной жизни, 13 000 потенциально токсичных веществ содержится в воде и 500–1000 новых веществ появляются ежегодно, перспектива тотального количественного экоаналитического контроля не представляется блестящей.

С другой стороны применение ПДК на показатели, свойственные природному составу, на разных территориях часто приводит к неправомерно жестким или неправомерно мягким требованиям к природопользователям, включая плату за загрязнение.

В докладе рассматриваются стратегические проблемы экологического нормирования, обоснования перечня и необходимости экоаналитического контроля загрязнителей на территориях. Обсуждаются тактические вопросы выбора методологии контроля в применении к различным экологическим или аналитическим задачам — определение или обнаружение, анализ или скрининг. В области массового анализа возможно использование методологии скрининга на стадии первичной оценки. Это позволило бы во много раз сократить объем анализируемых проб в лабораториях, упростить и удешевить процедуры анализа. Во многих случаях целесообразно определение обобщенных показателей качества среды, при оценке которых мы имеем дело со становлением еще одной парадигмы химического анализа и аналитического контроля.

## Комплексное использование физико-химических методов анализа в оценке токсичности промышленных отходов

*О.В. Иваницина, Н.В. Журавлева*

*ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», 654006, г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9*

Большинство промышленных отходов являются сложными объектами для химического анализа, поэтому для оценки их токсичности используются различные химические, физико-химические и биологические методы исследования. Применимость какого-либо одного или группы методов для изучения конкретного вида отходов определяется составом пробы и задачами исследования.

На сегодняшний день в Кемеровской области принята следующая схема анализа отходов: определяется только основной компонентный состав (с выходом на 100 %), который представлен в основном породообразующими элементами — Si, Fe, Al, Ca, Mg, S, O и т.д. Микроколичества токсичных элементов и органических веществ не определяются вовсе или определяются в недостаточном объеме, что приводит к необъективным данным о токсичности.

Программа изучения отходов, разработанная в Западно-Сибирском испытательном центре включает исследования по следующим направлениям: определение токсичных органических веществ (полициклических ароматических углеводородов, фенолов, хлорорганических пестицидов, летучих ароматических углеводородов, нефтепродуктов, СПАВ,

формальдегида); определение валовых, подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов (V, Cd, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Hg, Pb, Cr, Zn, Sb, фторид-, цианид-ионы); определение биотоксичности. Распределение органических соединений в отходах исследовано методами газовой, жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Содержание тяжелых металлов определено методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. По данной схеме изучен широкий перечень промышленных отходов предприятий черной и цветной металлургии, горной промышленности, теплоэнергетики, химико-фармацевтического и других производств юга Кузбасса.

Накопленный многолетний опыт исследований может быть использован для разработки методических рекомендаций по следующим направлениям: по определению какого-либо одного загрязнителя в разных видах отходов, по номенклатуре обязательных к изучению показателей для конкретных видов отходов, по возможностям аналитических методов в изучении групп отходов.

---

## Применение цветометрической сканер-технологии для определения активного хлора в водопроводной воде с использованием иодкрахмальной индикаторной бумаги

*Д.С. Калякин, Н.А. Козель*

*Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79*

Существующие методы определения активного хлора в водопроводной воде либо трудоемки (титриметрия), либо недостаточно точны (потенциометрия, визуальная колориметрия). Для экспрессного обнаружения хлора в растворах удобно пользоваться иодкрахмальной индикаторной бумагой, однако чувствительность недостаточна, чтобы определять хлор на уровне ПДК. Целью данной работы являлось повышение чувствительности и точности определения хлора в водопроводной воде иодкрахмальной индикаторной бумагой за счет использования цветометрических сканер-технологий.

Разработана новая методика определения активного хлора в воде с использованием иодкрах-

мальной индикаторной бумаги. Для повышения чувствительности определения используется специальный режим экспонирования индикаторной бумаги, заключающийся в накоплении окрашенных продуктов аналитической реакции в отдельной зоне индикаторной полоски за счет эффекта фильтрации. Однако при этом окраска зоны распределена неравномерно, что практически исключает визуальное колориметрическое определение с использованием цветowych шкал. Поэтому для измерения цветометрических характеристик индикаторных бумаг использована цветометрическая сканер-технология с применением офисного сканера. Разработаны специальные программы для обработки изображения,

позволяющие по значениям интенсивности окраски отдельных пикселей, составляющих изображение окрашенной зоны, рассчитывать суммарную функцию спектроскопии диффузного отражения (функцию Гуревича — Кубелки — Мунка) с учетом фоновой окраски индикаторной бумаги. Установлено, что для измерения лучше использовать цветовой G-канал.

Методика позволяет на порядок повысить чувствительность определения активного хлора по сравнению со стандартной визуально-колориметрической методикой. Минимум определяемых содержаний составляет 0.07 мг/л, погрешность измерения концентрации активного хлора при содержании порядка 1 мг/л составляет 10 %.

## Оценка токсичности ионов тяжелых металлов вод озер подтаежного Приишимья

*В.Г. Катанаева, А.В. Селянин*

На основании предложенного нами ранее подхода [1] установлено, что доминирующими процессами являются токсификация вод всех обследуемых озер и эвтрофикация вод оз. М.Чуртан и Варзанка. Приоритетные загрязнители — медь и цинк, ухудшают качество воды до класса «весьма загрязненной» и «предельно грязной».

Для оценки токсичности меди и цинка была изучена степень связывания металлов в комплексы в зависимости от природы и количества растворенного органического вещества (РОВ).

Содержание РОВ оценено по величине бихроматной окисляемости (БО), а по величине соотношения перманганатной окисляемости (ПО) и БО-ПО/БО выявлена природа органического вещества. Поскольку соотношение ПО/БО не превышает 25 %, преобладающим в озерах является автохтонный гумус. Содержание легкоокисляемого органического вещества не велико (ПО не превышает 6.4 мгО/дм<sup>3</sup>).

Методом инверсионной вольтамперометрии в комбинации с мембранной фильтрацией и ионообменной хроматографией было определено распределение меди и цинка среди различных форм

металлов и степень их связывания в анионные и нейтральные комплексы.

Степень связывания металлов коррелирует с содержанием стойкого органического вещества и не зависит от содержания легкоокисляемого.

Водоемы можно разделить на две группы: в одной преобладают анионные комплексы меди и нейтральные цинка, а в другой — анионные комплексы цинка и нейтральные меди. Корреляция степени связывания металлов в комплекс от количества органического вещества проводится в рамках преобладающих комплексов.

Наиболее токсичны воды оз.Б.Моховое (степень связывания цинка — 18 %, меди — 46 %) и оз. Домашнее (30 и 36 % соответственно). Наименее токсичны воды оз. М. Чуртан (94 % и 74 %), Варзанка (61 % и 74 %). Снижение токсичности ионов меди и цинка обусловлено образованием прочных анионных и нейтральных комплексов.

### Литература

1. Катанаева В.Г., Селянин А.В.//Вестник Тюменского государственного университета. 2007. №3. с.104–109.

## Растворенное органическое вещество и физико-химические формы меди в озерах южной тайги и подтаежной зоны Тюменской области

*В.Г. Катанаева, А.В. Селянин*

Для характеристики суммарного содержания органических веществ в обследованных озерах использовали бихроматную окисляемость (БО), а для оценки легкоокисляемого органического вещества — перманганатную окисляемость (ПО). Значения

величин БО варьируют от 17.8 до 56 мг О/дм<sup>3</sup>. В оз. Кучак ПО составляет 8–13.2 мг О/дм<sup>3</sup>, в отличие от озер подтаежной зоны, где ПО не превышает 4.3–7.0 мг О/дм<sup>3</sup>.

Величина отношения ПО/БО позволяет судить о природе органического вещества. Выявлены зоны преобладания терригенного и автохтонного гумуса (соотношение составляет 35–43 % и 12.5–24 % соответственно). РОВ образуется главным образом в результате внутриводоемных биохимических процессов.

О природе органического вещества водоема также можно судить по отношению цветности (ЦВ) и БО. Для озер Домашнее, Ближнее Моховое 1 и Ближнее Моховое 2 и центральной части оз. Кучук отношение ЦВ/БО составляет 1.42–1.68, что подтверждает преобладание терригенного гумуса. Для остальных озер и зон оз. Кучук отношение ЦВ/БО, равное 0.42–1.15, указывает на наличие автохтонного гумуса.

Авторами было определено распределение и соотношение физико-химических форм растворенной меди (свободно-ионной, связанной в анионные,

нейтральные и катионные комплексы) в зависимости от природы и количества РОВ.

Разделение растворенных (фильтрат) и взвешенных (взвесь на фильтре) форм меди осуществлялось мембранной фильтрацией. Разделение комплексов по знаку заряда проводили с помощью ионитов. Содержание меди определяли методом ИВА.

В озерах подтаежной зоны при преобладании автохтонного гумуса достигается высокая степень связывания меди (79–93 %) за счет образования анионных и нейтральных комплексов. Катионных комплексов образуется не более 5 %. В случае преобладания терригенного гумуса степень связывания снижается до 36–46 %. В оз. Кучук в зонах терригенного гумуса степень связывания меди высокая — 81–86 %. С увеличением БО (42–52 %) доля анионных и нейтральных комплексов уменьшается (23–35 %), а катионных — увеличивается (42–50 %), степень связывания уменьшается (73–75 %).

---

## Оценка роли биогенные углеводородов в оценке нефтяного загрязнения водных экосистем на примере Азовского моря

*А.А. Клёнкин, Л.Ф. Павленко, И.Г. Корпакова*

*ФГУП «Азовский НИИ рыбного хозяйства», 344002, г.Ростов-на-Дону, ул. Береговая 21/2*

Присутствие углеводородов (УВ) в морских и пресных водоемах связано не только с антропогенной деятельностью, но и с процессами прижизненного и посмертного выделения их водными организмами.

Вклад биогенных УВ в общей оценке нефтяного загрязнения водных объектов зависит от биопродуктивности водоема и от объема сбрасываемых или уже накопленных в элементах водных экосистем нефтепродуктов. В последние годы этот вопрос для Азовского моря становится все более актуальным в связи с уменьшением сброса нефтесодержащих сточных вод и увеличением биомассы фитопланктона и бактерий, которым, согласно литературным данным, отводится основная роль в накоплении биогенных УВ. Поскольку многие индивидуальные углеводороды, найденные в тканях гидробионтов, имеют тот же состав и строение, что и входящие в различные нефтяные фракции, провести дифференциацию их происхождения достаточно сложно, но с помощью специальных критериев все же возможно.

Почти 20-летний опыт показал, что наиболее эффективным является критерий СРІ, который учитывает вклад УВ с четным и нечетным числом атомов углерода. Усредненные данные за 1985–2006 гг. подтверждают увеличение доли биогенных углеводородов в последние годы.

Имеющаяся в ФГУП «АзНИИРХ» база данных по содержанию углеводородов и гидробиологических данных позволила впервые дать ориентировочную количественную оценку доли биогенных УВ в общем их содержании, определяемом при мониторинге нефтяного загрязнения Азовского моря. Основную долю в общую массу биогенных УВ вносит, как и следовало ожидать, фитопланктон. Остальные организмы по уменьшению вклада располагаются в следующем порядке: бактериобентос > бактериопланктон > зоопланктон. Доля биогенных УВ от общей массы нефтепродуктов, обнаруженных в водной толще и двухсантиметровом слое донных осадков в период 1985–2006 гг. может составлять от 0.3 % до 5 %.

## Применение пламенных и беспламенных вариантов атомно-абсорбционного метода при проведении комплексного мониторинга морских экосистем

*Л.Т. Ковековдова, М.В. Симоков*

*Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр  
690950, г. Владивосток, ГСП, пер. Шевченко, 4*

В системе комплексного мониторинга проводили исследования пространственного и временного распределения концентраций элементов (Al, As, Hg, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Zn, Li, Rb) в донных отложениях рыбохозяйственных акваторий и ранжирование районов по степени загрязненности. Определяли микроэлементный состав промысловых рыб, беспозвоночных и водорослей в связи с условиями обитания и соответствие промысловых гидробионтов установленным ПДУ токсичных элементов для рыбного сырья и продуктов из него.

Материалами исследования были донные отложения и гидробионты (рыбы, моллюски, водоросли) из зал. Петра Великого (Японское море). Учитывая, что объекты анализа имели различие как по макрокомпонентному составу, так и по уровню содержания элементов, концентрации элементов в абиотических и биотических образцах проводился с использованием пламенных и беспламенных вариантов атомно-абсорбционного метода. Mn, Fe, Cu, Zn, Li, Rb определяли в пламени  $C_2H_2/Air$ , Al в пламени  $N_2O/C_2H_2$  на спектрофотометре «Nippon Jarrell Ash» модель. As, Pb, Cd, Ni, Co на спектро-

фотометре: «Shimadzu» AA–6800, где атомизатор — графитовая кювета. Ртуть определяли беспламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрией на приборе фирмы «Nirxuma», Hg-1. В качестве стандартных образцов использовали государственные стандартные образцы растворов металлов — ГСОМ. В результате, были получены уровни содержания элементов в донных отложениях залива Петра Великого. Выделены районы с высоким содержанием токсичных элементов в грунтах, способных оказывать негативное влияние на существование гидробионтов. Проведена санитарно-гигиеническая оценка промысловых рыб, моллюсков и водорослей. Выявлено, что содержание токсичных элементов, Pb, Cd, Hg в мышцах рыб из Японского моря не превышало ПДУ. Отмечено превышение ПДУ As в отдельных видах ламинариевых водорослей. Таким образом, использование различных вариантов атомно-абсорбционного метода, позволило провести экологический мониторинг прибрежной части Японского моря по содержанию металлов и металлоидов.

## Снеговой покров в окрестностях техногенных источников как эффективный индикатор загрязнения территории

*В.В. Коковкин<sup>1,2</sup>, В.Ф. Рапунта<sup>3</sup>, О.В. Шуваева<sup>2</sup>, С.В. Морозов<sup>4</sup>, Н.Ф. Бейзель<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3

<sup>3</sup>ИВМиМГ СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 6

<sup>4</sup>НИОХ СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 7

Доклад представляет собой обзор результатов исследований, выполненный авторами за период 1997–2008 гг., по изучению состава снегового покрова окрестностей ряда точечных, линейных и площадных техногенных источников, относящихся к регионам Западной и Восточной Сибири.

Используя методологию планирования эксперимента на основе развитых в работе моделей распространения аэрозольных примесей от точечных и площадных источников, разработаны схемы отбора проб. Показано, что, используя ограниченное число

проб, отобранных по специальному маршруту, можно восстановить картину загрязнения территории по уровням для каждого вида загрязняющих веществ, оценить общий выброс по отдельному компоненту и по их сумме, не располагая детальной информацией о характеристиках выбросов источника.

В зависимости от группы определяемых компонентов (органические, неорганические) предложены подходящие схемы определения состава растворенных и взвешенных веществ снеготалых вод. На этапе инструментального окончания использовали

методы ААС, АЭС, капиллярного электрофореза, хроматомасс-спектрометрии и др.

В работе собран и обсуждается богатейший материал данных для таких источников как угольные котельные и ТЭЦ, участки автотрасс, промплощадки, городские территории и др.

Предлагаемый подход представляет интерес как системный, включающий полный цикл исследований, начиная от отбора проб до получения заключения о вкладе источника в локальное загрязнение территории.

---

## **Изучение возможностей метода капиллярного электрофореза при определении химических форм мышьяка в пробах сложного состава**

*О.С. Кощеева, О.В. Шуваева*

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

Капиллярный электрофорез (КЭФ) является новым, развивающимся методом анализа. Он обладает преимуществами высокой эффективности разделения, возможностями концентрирования пробы при вводе в капилляр и варьирования состава разделительного электролита. Однако применение этого метода в анализе сопряжено с рядом трудностей. Малый объем пробы на выходе из капилляра и высокая минерализация пробы приводят к снижению чувствительности. Эти проблемы устраняются с помощью различных техник концентрирования аналита в капилляре. Все они основаны в основном на достижении более низкой проводимости в зоне пробы, чем в зоне электролита. Помехи, связанные с перекрыванием аналитических сигналов чаще всего устраняются в КЭФ благодаря его высокой разделительной способности. Так при определении химических форм мышьяка методом КЭФ по разработанной нами ранее методике [1] с использованием молибдата в качестве электролита и реагента для дериватизации и спектрофотометрического детектирования фосфат-ионы и ионы Fe (III), образующие также с молибдатом поглощающие гетеро-

поликомплексы, не мешают определению. Однако времена выхода гетерополикомплексов силикат-иона и арсената совпадают. Устранить это влияние позволяет добавка в электролит перхлората натрия, маскирующего силикат-ион. Для проб с высокой минерализацией характерны уширение пиков и потеря эффективности разделения из-за высокой проводимости пробы. На примере КЭФ определения химических форм мышьяка для снижения этого мешающего влияния нами исследована возможность применения различных приемов, таких как стеклинг большого объема пробы, введение органической добавки в пробу и изотохофоретическое концентрирование. В результате были достигнуты пределы обнаружения для метилированных форм мышьяка на уровне 0.1 мг/л на модельных растворах, содержащих 3 г/л сульфат-иона.

### **Литература**

1. Кощеева О.С., Шуваева О.В., Штадлер Д.В., Кузнецова Л.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. 13. 3. 469–477.

---

## **Химический анализ снега и биологических объектов как метод реконструкции экологической и климатической ситуации территории**

*Н.С. Ларина*

Мониторинг состояния атмосферы является одним из наиболее важных разделов общего мониторинга, т.к. атмосфера — самая динамичная оболочка Земли, наиболее активно влияющая на ее состоя-

ние. В настоящее время основным методом оценки ее состояния является анализ атмосферного воздуха. Этот вид мониторинга можно считать предпочтительным на урбанизированных территориях, при

наличии достаточного количества автоматических станций контроля основных загрязнителей атмосферы. Однако чаще всего количество таких станций ограничено, либо они совсем отсутствуют, особенно в относительно мелких населенных пунктах. Методы разового контроля состояния атмосферы не могут дать представительных и репрезентативных результатов, в силу высокой динамичности среды. Поэтому актуальным является поиск других объектов анализа, позволяющих получать интегральные показатели загрязнения атмосферы на различных территориях и в глобальном масштабе.

Для решения данной задачи нами был проведен анализ различных объектов окружающей среды: снега и листьев — для оценки сезонного мониторинга; колец деревьев — для проведения многолетнего мониторинга в разных частях города; верхового торфяника — для палеомониторинга. Определение содержания макро- и микроэлементов элементов

проводилось с использованием фотометрии, инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Полученные результаты показали эффективность использования снеговых осадков в зимний период и листьев в летний период для оценки общей сезонной техногенной нагрузки в различных районах города, для установления источников загрязнения атмосферы различными поллютантами и радиуса распространения их влияния. Химический анализ колец деревьев позволяет проследить изменение содержания некоторых элементов в течение нескольких десятилетий и оценить характер и тенденции этих изменений. Послойный анализ верховых торфяников делает возможным сопоставление содержания элементов на данной территории в длительные временные периоды, и оценить степень природного и антропогенного воздействия.

---

## **Возможности использования химического анализа костных останков древних захоронений для реконструкции прижизненных условий**

*Н.С. Ларина, Е.В. Киктенко, А.Н. Багашев, А.А. Бойко*

В последние годы все больше внимания стало уделяться использованию естественных методов в археологии для реконструкции прижизненных условия обитания древних людей. Одним из наиболее сохранившихся объектов для этого являются костные останки древних людей и животных, обнаруживаемых при раскопках древних поселений и захоронений. Целью данной работы являлась адаптация имеющихся методик определения содержания элементов в биологических объектах, оценка достоверности получаемых результатов и возможность их использования для реконструкции социокультурных особенностей древних людей.

Образцы озолялись при температуре 550 °С и растворялись в растворе азотной кислоты. Оптимальным режимом в подготовке пробы оказалось сочетание сухого и мокрого озоления. В образцах золы проводили определение содержания некоторых макро- и микроэлементов. Был проведен химический анализ 126 образцов костных материалов людей, собранных из 6 районов Томской области. Каждая группа была разделена по половозрастному признаку, с целью получения информации о наличии особенностей в количественных и качес-

твенных содержаниях элементов у индивидов. Для выяснения влияния места захоронения был проведен кластерный анализ групп совместно, в результате которого получили, что объединенные образцы четко разделяются на 3 группы. Определяющим критерием деления явилось время захоронения. В результате проведенного исследования выявили, что при кластерном анализе не наблюдается полноценного деления группы по половозрастному критерию; на разделение образцов влияет несколько факторов (место захоронения, время захоронения, вид костной ткани). Таблица корреляции признаков показывает, что некоторые элементы с высокой вероятностью обуславливают наличие друг друга.

Проведенные экспериментальные исследования позволяют заключить, что содержание определяемых элементов зависит от рациона питания индивидов и геохимической ситуации, и поэтому являются ценным источником реконструкции социально-бытовой ситуации в общинах древних людей.

Работа выполнена в рамках проекта 21.3 «Особенности адаптации к биосфере коренного населения Западной Сибири».

## Использование химического анализа донных отложений для реконструкции генезиса озер

*Н.С. Ларина, Д.Л. Пархоменко, А.П. Дунаева*

В последнее время все больше внимания уделяется изучению условий исторического и современного осадконакопления в озерах, как фактора, объективно зависящего от состояния водоема и отражающего происходящие в нем процессы. Оценка химического состава донных отложений, с одной стороны, позволяет оценить современное состояние водоема, а, с другой стороны, получить информацию об условиях осадконакопления в различные временные периоды, т.к. известно, что формирующиеся послойные отложения на дне водоемов несут информацию об условиях в водоеме в период их формирования.

Целью данной работы являлась оценка возможности использования послойного химического анализа донных отложений для целей палеомониторинга. Изучение проводилось на примере озера Болдырево (Сладковский район Тюменской области). Образцы проб донных отложений были отобраны Лариным С.И. (ТюмГУ) в августе 2005 г. В образцах донных отложений, отобранных на разной глубине, были определены некоторые общие геохимические показатели, а также общее содержание и содержание подвижных форм некоторых элемен-

тов. Определение проводилось фотометрическим и атомно-абсорбционными методами. Проведена сравнительная характеристика использования различных методов для анализа донных отложений.

Из полученных данных по распределению элементов и показателей по глубине разреза донных отложений можно выделить наличие некоторых общих закономерностей. Как по общим показателям, так и по содержанию биогенных элементов можно отметить различие в изменении значений этих показателей в верхнем слое донных отложений до глубины 38–41 см (пелоген) от нижней иловой части. Распределение тяжелых металлов по глубине не имеет столь явно выраженной зависимости на этой границе и наличие существенных колебаний в их содержании, скорее всего, связано с состоянием вод в различные временные периоды и могут быть использованы для палеомониторинга водных объектов и реконструкции условий их формирования. Сходство в распределении элементов по разрезам на разных станциях отбора проб подтверждает возможность использования полученных данных для реконструкций.

---

## Определение содержания стойких органических загрязнителей в экосистеме р. Селенга методом ГХ/МС

*С.В. Морозов<sup>1</sup>, Д.М. Могнонов<sup>2</sup>, О.А. Рабина<sup>1</sup>, В.Е. Рогов<sup>2</sup>, Д.Ц. Жамьянов<sup>2</sup>, А.И. Вялков<sup>1</sup>, Н.И. Ткачева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

<sup>2</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Уде, ул. Сахьяновой, 8

Стойкими органическими загрязнителями (СОЗ) являются органические соединения, которые трудно подвергаются фотохимическому, химическому и биологическому разложению и накапливаются в трофических цепях. В настоящее время, согласно Стокгольмской конвенции, в перечень СОЗ входят хлорорганические пестициды (ХОП), бифенилы (ПХБ), дибензодиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), фталаты и др. соединения.

В рамках российско-корейско-монгольской экспедиции впервые проведено детальное обследо-

вание поверхностных вод и донных осадков бассейна р. Селенга на территории Монголии и Бурятии. Целью исследования являлось оценка уровня источников и ареалов техногенного загрязнения экосистемы бассейна р. Селенга стойкими органическими загрязнителями (СОЗ).

Маршрут экспедиции включал оз. Хубсугул — г. Эрдэнет — г. Дархан — п. Наушки — п. Гусиноозерск (оз. Гусиное) — г. Улан-Уде — г. Селенгинск — оз. Байкал. Методом хроматомасс-спектрометрии с использованием детектирования по индивидуальным характеристическим ионам и по полному



ионному току определено содержание ХОП, ПХБ, ПАУ фенолов и алифатических углеводородов в образцах поверхностных вод и донных осадков.

Показано, что интервалы содержания ХОП, ПХБ, ПАУ, алифатических углеводородов и фенолов в поверхностных водах составляют 0.3–6.0, 0.03–2.1, 1.0–17.1, <50–38000, 370–16600 нг/л соответственно. Аналогичные данные (без фенолов) для донных осадков составляют 0.001–0.24, 0.002–0.015, 0.05–0.38, 2.05–354.0 мкг/г соответственно.

На основании полученных данных по содержанию и составу СОЗ установлены зоны техногенного загрязнения экосистемы бассейна р. Селенга: порт Хаткал (оз. Хубсугул), г. Эрденет, г. Дархан, п. Наушки, оз. Гусиное, г. Улан-Уде, г. Селенгинск.

Анализ профилей и диагностических соотношений ПАУ позволил выявить основные источники загрязнения.

---

## Контроль тяжелых металлов в бухтах залива Петра Великого методами инверсионной вольтамперометрии (ИВ)

*В.А. Немов*

*Вычислительный центр ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия  
680063, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65*

Определение содержания тяжелых металлов (ТМ) в морской воде (МВ) [1] в бухтах залива Петра Великого проводилась в рамках программы изучения фонового содержания ТМ в связи с проведением работ по управляемому биопродуцированию в естественных морских условиях.

Для оценки содержания ТМ в МВ предварительно были изучены экспериментальные условия определения методом ИВ меди, свинца, кадмия, цинка, железа, марганца и ртути в МВ и выбраны оптимальные. Особое внимание уделено отбору, консервации и хранению проб МВ, предназначенных для определения в них ТМ методом ИВ. С учетом полученных результатов была разработана методика определения ТМ в МВ, которая использована не только в условиях береговой лаборатории, но и в судовых условиях. Содержание ТМ в МВ увязывалось с сезоном, местом, координатами и глубиной отбора проб. Использовали 3 типа индикаторного датчика.

ТМ (Cu, Pb, Cd и Zn) определяли в МВ бухты Бойсмана, Амурского залива (по схеме вдоль залива от кутевой части к мористой), в заливе Посьета (на акватории залива Китовый, бухты Новгородской, в районе мыса Андреева). В Уссурийском заливе ТМ определяли в самом заливе и в бухте Андреева, бухте Пяти охотников. В заливе Находка, заливе Вос-

ток и бухте Козьмино отбирались поверхностные пробы. Экспериментальные данные показывают, что метод ИВ может быть использован для контроля ТМ в МВ на любых морских акваториях как в стационарных, так и в судовых условиях с использованием как серийных полярографов, так и специальных вольтамперометрических анализаторов. Из трех типов датчиков наименее чувствительным для определения ТМ в МВ оказался Ag–Hg пленочный, а наиболее чувствительным — оригинальный С–Hg модифицированный электрод.

Для получения достоверных данных по содержанию ТМ в МВ необходимо организовывать мониторинг морской среды с учетом сезонности, форм нахождения ТМ в МВ и их токсичности, учетом фонового влияния корпуса судна (для работы в судовых условиях).

### Литература

1. Немов В.А. Методы определения микрокомпонентов в морской воде. Международные научные чтения «Приморские зори — 2001». Экология, безопасность жизнедеятельности, охрана труда и устойчивое развитие. — Владивосток: ТАНЭБ, 2001. — С.110–111.

## Определение полихлорированных бифенилов в байкальском омуле (*Coregonus autumnalis migratorius* G.)

А.А. Никонова, Е.В. Дзюба, А.Г. Горшков

Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Разработка современных технологий мониторинга относится к числу наиболее важных и актуальных задач для Байкальской природной территории как Участка мирового наследия. Мониторинг с применением биологических аккумулирующих матриц является одним из современных способов контроля распространения стойких органических загрязнителей (СОЗ), но не нашел должного отражения в практике, что связано с рядом нерешенных аналитических проблем определения СОЗ в биологическом материале.

Методика определения полихлорированных бифенилов (ПХБ) в байкальском омуле, разработанная авторами, оптимизирована для проведения серийного анализа при содержании аналитов на уровне близком к фоновому. Применение метода ГХ-МС-СИМ (хроматомасс-спектрометр Agilent, GC 6890, MSD 5973) и разделении на капиллярной колонке HT8 (30 м · 0.25 мм), отличающейся от «классических» HP5 и DB5 уникальной селективностью фазы при разделении конгенеров ПХБ, позволило установить качественный и количественный состав обнаруженных ПХБ в зависимости от степени хлорирования,

идентифицировать индикаторные ПХБ и проводить поиск наиболее токсичных конгенеров.

В мышцах байкальского омуля придонно-глубоководной морфо-экологической группы (возраст 1–7 лет) ПХБ определены в интервале концентраций от 20 до 50 нг/г (сырой вес) и от 800 до 2500 нг/г липидов. Число обнаруженных конгенеров ПХБ достигает 40 соединений, среди которых доминируют пентахлорбифенилы. Среди обнаруженных конгенеров идентифицированы 7 индикаторных: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180, составляющие в среднем 35 % от суммы ПХБ в образцах и два некопланарных конгенера 118 и 156, обладающих максимальной токсичностью. Среднее содержание ПХБ в омуле оценено значением 1700 нг/г (в пересчете на липиды), что до трех раз ниже ПДК, установленной для промысловых рыб. Содержание токсичных ПХБ не превышает 0.4 пг ТЕQ/г.

Результаты определения ПХБ в байкальском омуле как биоиндикаторе загрязнения водной экосистемы свидетельствует о чистоте вод озера Байкал на современном этапе и содержании СОЗ данного класса на уровне близком к фоновому.

## Зависимость элементного состава амфипод байкальского происхождения от среды обитания и половой принадлежности

Л.Ф. Парадина<sup>1</sup>, А.В. Натяганова<sup>1</sup>, Р.М. Камалтынов<sup>1</sup>, А.Н. Сутурин<sup>1</sup>, Е.В. Чупарина<sup>2</sup>,  
О.А. Пройдакова<sup>2</sup>, Ю.В. Сокольников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Лимнологический институт СО РАН, ул. Улан-Баторская, 3, 664033, Иркутск

<sup>2</sup>Институт геохимии СО РАН, Фаворского, 1А, 664033, Иркутск

Эволюционную историю амфипод озера Байкал при глобальных изменениях климата и экологии позволит уточнить изучение форм, расселившихся в древности из озера Байкал в реки Ангара и Енисей. Наибольшее количество эмигрантов обитает в р. Ангаре, поэтому предполагается, что именно здесь сохранилось наибольшее количество их эволюционно изменившихся особей. В данном сообщении сопоставлены результаты определения 52 элементов (от Li до U) в 2 литоральных видах ам-

фипод байкальского происхождения: *Eulimnogammarus verucosus*, *Eulimnogammarus vitatus*.

Амфиподы были собраны в июле–октябре 2007 г. на глубине 0.5–1.0 м в прибрежной зоне оз. Байкал (мыс Голоустный) и р. Ангара (69 км от истока). Двое суток животных выдерживали в дистиллированной воде при температуре 4 °С, затем тщательно очищали от оставшихся минеральных частиц, гомогенизировали. Вскрытие проб проводили в бытовой микроволновой печи в закрытых

тефлоновых стаканах смесью азотной кислоты и перекиси водорода. Элементный состав гидробионтов определяли методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре «Agilent 7500». Для градуирования использовали государственные стандартные растворы ГСОМ состава водных растворов и многоэлементные растворы (CLMS–1, CLMS–2, CLMS–4, USA). В качестве внутреннего стандарта в пробы и калибровочные растворы добавляли родий. Относительные стандартные отклонения для всех элементов вблизи предела обнаружения не превышали 0.20. Правильность полученных результатов проверяли сопоставлением с данными контрольных методов анализа (РФА, ААС, ПФ) и

с помощью стандартного образца состава окуня обыкновенного (БОк–2).

Сравнение химического состава амфипод, обитающих в разных средах, показало, что байкальские виды накапливают больше Li, Na, Ca, Sr и U по сравнению с ангарскими. Самцы в отличие от половозрелых самок характеризуются более высокой зольностью и содержат больше Na, K, Ca, Fe, Sr, Ba. Выявленные различия указывают на то, что геохимические факторы играют важную роль в экологической сегрегации и географической изоляции видов.

*Работа поддержана грантом РФФИ 07–04–01410.*

## Аналитический контроль ртути в промышленных рыбах Братского водохранилища

*М.В. Пастухов<sup>1</sup>, Л.Д. Андрулайтис<sup>1</sup>, О.С. Рязанцева<sup>1</sup>, Н.Н. Гончарова<sup>2</sup>, Е.В. Кижватова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН*

<sup>2</sup>*Иркутский государственный университет*

Цели настоящей работы: 1. Провести сравнительный межгодовой анализ изменения содержания ртути в мышечной ткани рыб в верхней, техногенно загрязненной ртутью части Братского водохранилища (1992–2007 гг.); 2. Оценить влияния традиционных способов кулинарной обработки на содержание ртути в рыбе.

Нахождение содержания ртути в рыбах проводилось из растворов после термического кислотного разложения мышечной ткани, на атомно-абсорбционном ртутном анализаторе «РА 915+» с зеемановской коррекцией неселективного поглощения.

Как индикаторы ртутного загрязнения были выбраны наиболее распространенные промысловые виды рыб: окунь, плотва и карась.

В 1992–1998 гг. наибольший уровень загрязнения отмечался на участке — г. Усолье-Сибирское — Балаганское расширение, где содержание Hg в мышцах рыб значительно превышало ПДК и в среднем составляло — 1.51 мг/кг у хищных рыб (окунь) и 0.84 и 0.59 мг/кг у мирных (плотва и карась соответственно). Закрытие цеха ртутного электролиза на «Усольехимпром» в 1998 г. привело к суммарному снижению эмиссии ртути в Братское водохранилище более чем в два раза. В связи с этим, в последующие годы (1999–2003 гг.), наметилась тенденция

к понижению средней концентрации ртути в рыбах, которая составила в мышцах окуня 0.53 мг/кг, плотвы — 0.28 мг/кг, карася — 0.12 мг/кг. Однако, в последние годы (2004–2007 гг.) наблюдается рост среднего содержания ртути в мышцах всех исследованных видов рыб, что в первую очередь относится к окуню и плотве, чьи ртутные показатели превышают ПДК — 0.68 и 0.33 мг/кг.

Таким образом, проблема загрязнения ртутью рыб актуальна и по сей день, поэтому велика вероятность ртутного отравления населения прибрежных территорий, для которого рыба является основным продуктом питания. В связи с этим было исследовано влияние традиционных способов кулинарной обработки (вяление, варка, жарка) на содержание ртути в рыбе.

Нами показано, что эти типы кулинарной обработки не только не решают проблему ртутной загрязненности рыбы, но и могут привести к увеличению ее концентрации (за счет уменьшения массы образца при обработке), что особенно характерно для вяленой рыбы.

## **Интенсивность биогеохимического поглощения микроэлементов как один из факторов загрязнения пищевых продуктов растительного происхождения**

**Н.Г. Проданчук<sup>1</sup>, А.Н. Строй<sup>2</sup>, А.Е. Подрушняк<sup>2</sup>, О.А. Худайкулова<sup>2</sup>, А.И. Самчук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Министерство здравоохранения Украины

<sup>2</sup>Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя МЗ Украины, 03680 Украина, г. Киев, ул. Героев Оборона, 6

<sup>3</sup>Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, 03680 Украина, г. Киев-142, пр. Паладина, 34

Известно, что микроэлементы почвы существенно влияют на развитие растений, состояние и функции организма человека и животного. Не имея сведений о их содержании во внешней среде, сложно прогнозировать возможную контаминацию организма человека, в том числе, металлами-токсикантами, провести исчерпывающий научный анализ санитарного состояния региона и обосновать необходимые профилактические мероприятия. В условиях Украинского Полесья нами изучены геологические и грунтово-климатические особенности, выявлены избыточные и недостаточные уровни содержания микроэлементов в почве, воде, в кормах животных и пищевых продуктах. Определено общее содержание микроэлементов в почвах, а также их подвижных форм, выяснены закономерности их распределения по грунтовому профилю, изучены условия и пути миграции. Исследовано содержание металлов в золе растений и рассчитаны коэффициенты их биогеохимического поглощения, выявлена

роль подвижных форм микроэлементов в питании растений и их накопления в пищевых продуктах.

Корреляционным анализом физико-химических показателей почв, коэффициентов биологического поглощения, коэффициентов перехода металлов в растения относительно их содержания в органической и подвижной форме установлена тесная связь, которая характеризует процесс транслокации химических элементов.

Выполненные исследования по изучению связи между химическим составом почв и биологическими особенностями растений позволили выяснить уровни содержания в них токсичных элементов, определить роль подвижных форм грунтовых растворов в питании растений и установить непосредственное влияние свойств разных типов почв на накопление металлов. Состав почв и условия вегетации растений определяют их аккумуляционную способность и влияют на биогеохимический круговорот тяжелых металлов, а также поведение в системе «почва–растение».

## **ИК-спектроскопическое исследование глинистых минералов некоторых месторождений Республики Казахстан**

**З.Б. Сакипова<sup>1</sup>, А.У. Тулегенова<sup>1</sup>, А.А. Еспенбетов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Казахский Национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, г. Алматы, 050000, ул. Толе би, 88

<sup>2</sup>Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК

В работе проведено ИК-спектроскопическое исследование глинистых минералов некоторых месторождений Южного, Северного и Восточного территориальных регионов Казахстана. Проведена сравнительная характеристика исследуемых с 1 по 16 образцов с торговым образцом (17) лекарственного препарата «Смекта», компании Beaufour Ipsen (Франция) и его стандартным образцом (18). Стандартный образец представляет собой очищенный от органических компонентов, классический слоистый силикат из группы диоктаэдрических смектитов, основным минералом которого является смектит (монтмориллонит).

Исследования проводили на ИК-спектрометре Nicolet 5700, производство США. Подготовку образцов для снятия спектров проводили по методике Государственной Фармакопеи XI, вып. 1, с. 38.

На основании критериев сходимости согласно аналитической программы «OMNIC» Корпорации «Thermo Elecrton Corporation» исследованные образцы разделены на группы сходимости. Минимальным параметром сходимости было принято значение 75.

В соответствии с полученными данными выделены три группы, сходных между собой по ИК-спектрам, исследованных образцов:

I группа — образцы 1, 2, 13;

II группа — образцы 4, 6, 8, 12, 15, 16;

III группа — образцы 3, 5, 7, 9, 10, 11.

Наблюдается значительное отличие ИК-спектра торгового образца лекарственного препарата «Смекта» (17), что, возможно, обусловлено наличием в ней органических компонентов (ванилин, сахароза, моногидрат глюкозы). ИК-спектры образца (14) — существенно отличаются по критериям от ИК-спектров I, II, III групп.

## Выводы

1. ИК-спектроскопическое исследование показало, что все исследованные образцы относятся к гидратированным алюмосиликатам.
2. ИК-спектры образцов 1, 2, 13 — практически идентичны ИК-спектрам стандартного образца (18). Это дает основание, утверждать, что основным компонентом образцов I-ой группы является минерал смектит (монтмориллонит).

## Рентгенографическое исследование глинистых минералов некоторых месторождений Республики Казахстан

З.Б. Сакипова<sup>1</sup>, А.У. Тулегенова<sup>1</sup>, А.А. Еспенбетов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный медицинский университет им.С.Д.Асфендиярова, г.Алматы, 050000, ул. Толе би, 88

<sup>2</sup>Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК

Ранее нами были проведены ИК-спектроскопические исследования образцов глинистых минералов некоторых месторождений Казахстана. Выделены 3 группы глинистых минералов по сходности их спектров. При этом определено, что основным компонентом I группы (образцы 1, 2, 13 и стандартный образец препарата «Смекта» — 18) является минерал смектит (монтмориллонит). Эти данные подтверждаются результатами полуколичественного рентгенофазового анализа (таблица). Вторая группа соединений (образцы 4, 6, 8, 12, 15,) согласно результатов РФА представлена минералом каолинит.

Третья группа (образцы 3, 5, 7, 9, 10, 11) представлена наличием смектита и каолинита. РФА образца № 14 доказал, что он не относится к глинистым минералам (смесь кварца, кальцита, слюды, гипса, флюорита, полевых шпатов).

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что ИК-спектроскопия

позволяет проводить сравнительный анализ близких по природе соединений, что доказано рентгенофазовым анализом.

№	Смектит	Каолинит	Кварц	Слюда	Гипс	Кальцит
1	99.21	—	0.79	—	—	—
2	100.00	—	—	—	—	—
3	87.71	8.22	1.92	—	—	—
4	10.95	65.72	23.33	—	—	—
5	83.30	—	12.47	2.23	—	4.59
6	7.51	88.88	1.76	1.85	—	—
7	95.95	—	3.83	—	0.22	—
8	14.19	60.82	19.80	2.77	2.41	—
9	44.46	13.49	35.66	6.38	—	—
10	40.49	17.41	35.36	6.75	—	—
11	85.36	—	12.82	—	—	1.82
12	—	74.80	24.67	—	—	0.52
13	94.57	4.60	0.64	—	—	—
15	13.15	67.67	16.99	2.18	—	—
16	59.04	30.83	6.28	3.85	—	—
18	99.71	—	0.29	—	—	—

## pH-метрическое определение борной кислоты в минеральных водах

Н.Г. Сидорина

ФГУ «Томский НИИ курортологии и физиотерапии Росздрави», 634009, г. Томск, ул. Р. Люксембург, 1

Подземные минеральные лечебные воды являются очень сложными динамичными многофазными системами, в которых содержатся растворенные минеральные и органические вещества, а также

газы. Сложность анионного и катионного состава минеральной воды, а также величина минерализации влечет за собой трудности в определении тех или иных элементов.

Одним из бальнеологически значимых компонентов минеральных вод является ортоборная кислота. Кондиционным является содержание ортоборной кислоты свыше 35.0 мг/дм<sup>3</sup>. По итогам многолетних исследований в большинстве исследованных проб минеральных вод Сибири содержание ортоборной кислоты в природных минеральных водах изменяется в пределах от 1.0 до 200.0 мг/дм<sup>3</sup>. Одним из широко известных в литературе методов определения бора является его рН-метрическое титрование в присутствии сорбита или маннита. Однако на сегодняшний день не существует аттестованной методики определения ортоборной кислоты в природных водах. В нашей лаборатории на протяжении достаточно длительного периода времени используется метод определения борной кислоты рН-метрическим титрованием в присутствии сорбита. Эта методика была предложена в качестве внутриведомственной для Министерства

геологии. Данный метод предназначен для определения бора в виде аниона  $\text{BO}_3^{3-}$  при его содержании от 0.2 до 1940.0 мг/дм<sup>3</sup>. Причем определению бора не мешают основные компоненты природных вод при их содержании в аликвотной части: кальций — до 20 мг; магний — до 10 мг; карбонатов — до 2.0 мг; бикарбонаты — до 10 мг; фториды — до 1.0 мг. Методика основана на способности борной кислоты к образованию с сорбитом более сильной комплексной сорбито-борную кислоты, титруемой гидроксидом натрия. Конец титрования фиксируется рН-метрически, используя метод титрования «до постоянного рН».

Согласно полученным нами результатам данная методика позволяет определять борную кислоту в водах с минерализацией до 300.0 г/дм<sup>3</sup>, что значительно выше предложенной ранее (8.0 г/дм<sup>3</sup>). В настоящее время методика готовится к аттестации.

---

## Вольтамперометрические методы контроля качества питьевых и природных вод

*Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Э.А. Захарова*

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

Аккредитованные лаборатории, проводящие анализ питьевых и природных вод по показателям безопасности, должны иметь в наличии официально допущенные и разрешенные к использованию средства измерений, методы и методики выполнения измерений. Методы должны быть наиболее экспрессными, экономичными, удобными в работе. Таким требованиям в полной мере удовлетворяют методы вольтамперометрии, не уступающие методам атомно-абсорбционной спектроскопии по чувствительности, зато стоимость оборудования на порядок ниже.

В научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ перспективным направлением вольтамперометрических исследований является использование инертных электродов (Cu, Bi, Au, Cd и др.) для определения микропримесей ионов. В лаборатории разработаны методики определения серебра в водах (0.0005–0.05 мг/дм<sup>3</sup>) на вращающемся графитовом электроде. На золотом электроде, полученном нанесением пленки золота на графитовую подложку, определяют мышьяк, железо и селен в водах в области концентраций (мг/дм<sup>3</sup>):

0.001–5, 0.5–10, 0.003–0.05 соответственно. Для определения концентраций ртути на уровне ПДК применяют золотой электрод, нанесенный на графитовую подложку электролизом в режиме «in situ». Изучено и предложено использование висмутового электрода для одновременного определения кадмия и свинца при анализе вод.

Методы вольтамперометрии позволяют определять не только суммарное содержание элемента, но и его форму, которая влияет на свойства и поведение элементов в окружающей среде. Разработаны методики определения общего селена и его форм (IV, VI), мышьяка и его форм (III, V) и некоторых форм азота в водах вольтамперометрическими методами. Разработана экспрессная методика определения нитритов и нитратов из одного раствора в пробах различных вод.

Вольтамперометрические методики количественного химического анализа метрологически аттестованы и внесены в Федеральный Реестр методик выполнения измерений, допущенных в сферах распространения метрологического контроля и надзора.

## Решение проблемы окружающей среды с использованием гальванических шламов

*Б.Т. Собиров, З.Р. Кадырова, А.М. Эминов, А.А. Эминов*

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан*

Известно, что реформа рыночного хозяйственного механизма связана с внедрением современных экономически правомерных и экологически чистых технологий. При этом следует отметить, что непосредственный сопоставительный анализ имеющихся данных по характеристикам техногенных вторичных продуктов промышленности, образующихся при химической и электрокоагуляционной обработке сточных вод не только затруднителен, но и правомерен. В связи с этим развитие машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности ставит проблему утилизации и их отходов.

Использованием промышленных техногенных отходов в качестве сырьевого ресурса попутно решается целый комплекс важных народно-хозяйственных задач, в частности создание безотходных технологических циклов, предотвращение загрязнения окружающей среды и расширение сырьевой базы строительных материалов.

Гальванические шламы представляют собой влажную тонкодисперсную массу, характеризующуюся сложностью и нестабильностью состава, цвет их неоднороден: от белого до красно-коричневого, плотностью 1.16–1.24 г/см<sup>3</sup>, pH 3.1–7.8. Потери

при прокаливании 7–11 %, температура плавления — 1020–1080 °С. С целью изучения гальванических шламов и разработка на их основе шихтовые составы масс для производства строительных материалов, в частности керамических плиток, исследованы вещественные составы гальванических отходов (шламов) нескольких предприятий города Ташкента, таких как Авиацционное производственное объединение им.В.П.Чкалова (ТАПОиЧ), СП «Эльга-Азия», завода «Алгоритм», с помощью аналитических методов — химического и спектрального анализов. При этом установлено, что эти отходы-шламы по химическому составу близок друг к другу, но с некоторым различием в содержании оксидов железа в закисной форме.

На основе результатов спектрального анализа гальванических шламов были обнаружены ионы таких элементов как Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Cd<sup>4+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и различные механические примеси.

В результате исследования были определены пригодность гальванических шламов для разработки состава керамических плиток.

## Эколого-аналитический мониторинг почвенного и растительного покрова

*З.П. Строкова, М.М. Фартушина, Г.У. Нигметова, О.Н. Чукалина*

*Западно-Казахстанский государственный университет, Республика Казахстан, 090000, г. Уральск, пр. Достык, 121*

Функционирование в Западном регионе Казахстана Карачаганакского газоконденсатного месторождения (КНГКМ) требует особого внимания к проведению экологического мониторинга объектов окружающей среды. Аналитический контроль в течение многих лет осуществляется в испытательной лаборатории экологии и биогеохимии (ИЛЭБ), организованной на базе университета. Лаборатория оснащена аналитическими приборами — атомно-абсорбционным спектрометром «Квант 2» (ООО «КОРТЭК»), вольтамперометрическим анализатором «Экотест ВА», флюоратором

02–3М «Люмекс», фотоэлектроколориметрами КФК 3–01, иономерами «Анион–4100, И–500, кондуктометром, многопортативным газоанализатором «Х–am 2000», а также различным оборудованием для пробоподготовки. Испытательная лаборатория аккредитована в системе технического регулирования РК. В область аккредитации включены следующие виды продукции: почва, корма и комбикорма, природная и питьевая вода, атмосферный воздух, сырье и пищевые продукты. Особое внимание уделяется исследованию состояния почвенного и растительного покрова промышленной зоны КНГКМ.

С этой целью проводится постоянный контроль pH, гумуса, катионного и анионного состава водной вытяжки почв, содержания биофильных элементов, валовых и подвижных форм тяжелых металлов (Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Fe) в системе «почва–растение» в образцах почв по горизонтам и в растительных образцах по блокам в сезонной и ежегодной динамике. Наряду с химическим анализом проводятся ботанические и зоологические исследования. Проведение экологического мониторинга почвенного и растительного покрова промышленной зоны

позволило выделить по степени загрязненности в соответствии с ПДК пять трансект: трансекта 1 — фоновый участок (природный), трансекта 2 — участок, испытывающий наименьшие техногенные нагрузки, трансекта 3 — участок, испытывающий среднюю техногенную нагрузку, трансекта 4 — участок, испытывающий сильную техногенную нагрузку, трансекта 5 — участок с нарушенным почвенным и растительным покровом и испытывающий сильную техногенную нагрузку.

---

## Методическая основа для анализа гуминовых кислот различного генезиса

*В.Д. Тихова, В.П. Фадеева*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 9*

Необходимость всестороннего анализа гуминовых кислот обусловлена не только научным интересом, но и широким распространением их в последние годы как составной части гуминовых препаратов, используемых в качестве высокоэффективных удобрений. Многие производители этих препаратов заявляют о том, что нужна простая и стандартизованная процедура анализа состава и структурных особенностей ГК, которая коррелировала бы с их эффективностью. Это позволило бы управлять их свойствами и добиваться лучших результатов без длительных полевых опытов, а также защитило бы рынок от недобросовестных производителей данного продукта.

Сложность состава, нерегулярность строения и полидисперсность этих веществ не позволяют использовать какой-либо один метод анализа, требуется комплексная оценка их параметров. Предлагаемая нами методическая основа включает органический элементный и термический анализ, ИК и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопию. Получаемые в этом случае результаты представляют собой следующий набор количественных параметров: массовые доли (%) C, H, N, O на беззольную навеску, атомные отноше-

ния H/C, C/N, O/C, относительное содержание (%) в макромолекуле карбоксильных, ароматических, полисахаридных и алифатических фрагментов. Абрисы ИК-спектров и диаграмм ДСК используются для оценки качественных различий между ГК.

Были исследованы гуминовые кислоты, выделенные:

- из почв разных климатических зон Сибири;
- из торфа различного растительного происхождения;
- из углей различных месторождений;
- из сапропеля.

Проведенная метрологическая оценка использованных методов позволяет осуществлять обоснованное сравнение ГК различного происхождения. При этом разнообразие почвенных ГК существенно выше, чем для остальных типов. Предполагается, что наиболее эффективными будут препараты, характеристики которых качественно и количественно близки к ГК теплых почв (чернозема южного и обыкновенного).



## Анализ дымовых выбросов ТЭЦ и коксовых батарей ОАО «АЛТАЙ-КОКС»

Т.В. Ушачева<sup>1</sup>, В.А. Новоженев<sup>2</sup>, Н.В. Савченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Алтай-Кокс» г. Заринск

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет, Барнаул, пр. Ленина, 61

Целью нашей работы являлся анализ дымовых выбросов ТЭЦ и коксовых батарей ОАО «Алтай-кокс». Исследования проводились на базе лаборатории экологии и технологического контроля.

Отобранные для анализа пробы были исследованы на содержание основных компонентов — SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO и взвешенных веществ (пыль) методами, используемыми в лаборатории ОАО «Алтай-кокс»:

1. SO<sub>2</sub> — фотометрический метод определения с использованием тетрахлормеркурата натрия.
2. NO<sub>2</sub> — фотометрический метод определения с использованием реактива Грисса — Илосвая.
3. CO — хроматографический метод определения (разделение компонентов газовой смеси с последующим определением их на детекторе по тепловому эффекту реакции горения).
4. Взвешенные вещества — гравиметрическое определение.

Некоторые результаты исследований приведены в таблице.

На основе полученных результатов и данных ЛЭТК были построены графики распределения основных компонентов по годам отдельно в летний и зимний период. Было выявлено увеличение содержания SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO в дымовых выбросах ТЭЦ в зимний период. Это может быть связано, на наш взгляд, с переходом в зимнее время на использование мазута в качестве основной добавки к топливу.

Дополнительно дымовые газы коксовых печей и ТЭЦ были проанализированы на содержание Р-элементов: галлия, индия и германия. В дымовых газах обнаружен германий в концентрациях 82.3–119.9 мкг/м<sup>3</sup> или 6117.7–10005.8 мкг/сутки при расходе дымовых газов 65–78 м<sup>3</sup>/сутки.

Т а б л и ц а . Результаты исследования дымовых выбросов КБ

Дымовая труба	Концентрация, г/сутки			
	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	пыль
КБ №1	14.392	89.965	21.791	8.214
КБ №2	14.379	87.891	22.034	8.119
КБ №3	15.536	89.063	22.007	8.087
КБ №4	15.690	88.087	22.098	8.312
КБ №5	10.126	80.234	20.762	5.363
<b>ПДВ</b>				
	15.696	91.313	23.716	9.385

## Анализ растительных и почвенных образцов сельхозугодий на содержание токсичных металлов

И.В. Шабанова, Н.Г. Гайдукова, Н.А. Кошеленко, И.И. Сидорова

Современные требования к сельхозпродукции по ее экологической безопасности включают в себя контроль содержания тяжелых металлов (ТМ) не только в растительной продукции, но и почве на которой она произрастает. Однако в настоящее время существуют методики пробоподготовки и анализа на содержание ТМ, утвержденные еще в 80-х годах, которые длительны, трудоемки и не соответствуют уровню работы современных приборов.

Поэтому, целью наших исследований было совершенствование методик пробоподготовки и анализа. С повышением чувствительности атомно-абсорбционных спектрометров стало возможно проводить анализ содержания Cd, Zn, Cu, Pb в вытяжках, приготовленных при использовании меньших по массе навесок почвенных образцов в 3–5 раз, без существенного разбавления для цинка и меди, что резко снижает погрешность измерений. Для растительных образцов снижение массы навески образца

в 3–4 раза позволило избежать процесса фильтрации раствора от не растворившихся компонентов, что уменьшило ошибку в 1.5 раза. При анализе почвы на содержание подвижных форм ТМ было сокращено число стадий пробоподготовки на этапе выпаривания избытка уксусной кислоты, что не сказывается на точности измерений. Сокращение числа стадий при пробоподготовке растительных образцов достигнуто при комбинировании «сухого» и «мокрого» методов анализа — на начальном этапе образец озолняли при 450 °С в муфеле в течение 2–4 часов, а затем на электроплитке при действии азотной кислоты и перекиси водорода около

получаса. Подготовленные вытяжки анализировали на приборе КВАНТ 2А Т с пламенной атомизацией. Правильность результатов оценивали с помощью *t*-критерия путем анализа проб с аттестованным содержанием элемента ( $n = 20$ ,  $P = 0.05$ ). Снижение навески почвы вызвало уменьшение относительного стандартного отклонения при определении подвижных форм цинка в 3 раза (0.22/0.07), меди в 2 раза (0.12/0.06). Использование комбинации методов сухого и мокрого озолнения при анализе растительных образцов показало незначительные отклонения результатов в пределах ошибки опыта, но позволило сократить время анализа в 3–6 раз.

## Выбор метода анализа контроля процесса обезвреживания смесей пестицидов

*А.В. Штыкина, В.Т. Новиков, О.С. Кукурина*

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

Пестициды являются основными средствами защиты растений в сельском хозяйстве. Но по истечению срока годности или после запрещения к применению, подобные химикаты обычно переходят в категорию токсичных отходов. В России большинство некондиционных пестицидов хранятся без соблюдения норм и стандартов. Это приводит к образованию смесей неизвестного состава, что усложняет контроль над процессом их хранения и обезвреживания.

В настоящее время одним из перспективных методов обезвреживания пестицидов является метод комбинированного жидкофазного и электрохимического окисления [1]. Но при окислении пестицидов и их смесей возникает проблема выбора метода аналитического контроля. Спектрофотометрия и хроматография являются довольно трудоемкими и малочувствительными методами, в которых необходимые пределы обнаружения достигаются лишь после предварительного концентрирования пробы. Кроме того, данные методы мало применимы для анализа смесей неизвестного состава. Поэтому целесообразнее оценивать степень деструкции исходной смеси по содержанию общего органического углерода в пробе.

Для общего контроля над процессом обезвреживания пестицидов нами был адаптирован метод определения химического потребления кислорода (ХПК), с использованием рН-метра — ЭКОТЕСТ-120 в качестве автоматизированного измерителя ХПК. Данный метод показал ряд преимуществ: отсутствие предварительной пробоподготовки, быстрота проведения анализа, не требуется качественного анализа исходной смеси. Фазовое состояние обезвреживаемого пестицида (эмульсия, суспензия, порошок) не вносит существенной погрешности в измерения.

Данный метод был использован для контроля процесса окисления таких пестицидов как «Фуфанон», «Карбофос», «Глифосат», «Фосулен», «Базудин», «Вофатокс» и другие.

Таким образом, для контроля процесса обезвреживания пестицидов и их смесей неизвестного состава применим метод ХПК.

## Литература

1. Ивасенко В. Л., Новиков В. Т. Исследование поведения пестицида ДДТ в подземных захоронениях // Химия и химическая технология. — Иваново, 2002. т.45. Вып.3. — С. 59–63.

# **МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ МЕТОДИК АНАЛИЗА, ХЕМОМЕТРИКА И МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

## **Опыт использования информационных систем в массовом анализе геологических проб на содержание золота**

*Т.А. Бабкина, Е.В. Стрельский, И.А. Невкрытов*

*Исследовательский и проектный центр ЗАО «Полюс», Красноярск, Россия*

Неоспоримые достоинства пробирного анализа — это высокая точность, представительность навески и чувствительность. В то же время всем известна трудоемкость самого процесса. Поэтому автоматизация некоторых стадий является необходимой при проведении массового анализа геологических проб.

Сотрудниками Лаборатории анализа минерального сырья ИПЦ ЗАО «ПОЛЮС» была осуществлена частичная автоматизация процесса выполнения пробирного анализа на содержание золота, что существенно сократило время и трудозатраты лимитирующих стадий.

Использование компьютерной техники и разработанного модульного программного обеспечения позволило избавиться от рутинной работы по сбору информации об анализируемой пробе. Автоматически формируется рабочий листок с указанием номера, навески пробы, используемой шихте, массе полученной золотой корточкой, выполняются расчеты содержания золота в анализируемой пробе. Проводится проверка результатов параллельных определений на приемлемость, оформляется протокол испытаний.

Один из модулей программного обеспечения позволяет производить анализ стабильности полу-

чаемых результатов с использованием карт Шухарта по ГОСТ Р 5725–2002 [1]. Введение в практику лаборатории использования подобного программного обеспечения делает возможным создание баз данных анализируемых образцов, которые впоследствии могут быть использованы для набора статистических данных при оценивании метрологических характеристик при реализации методик и других требований в соответствии с ГОСТ Р ИСО 9001–2001.

Модульный программный продукт, разработанный под задачи лаборатории значительно облегчает работу по проведению испытаний, сокращая время подготовки образца к анализу, упрощая процесс обработки и оформления результатов испытаний; повышает надежность результатов, исключая влияние «человеческого фактора».

### **Литература**

1. Бабкина Т.А., Невкрытов И.А. // Внедрение стандартов ГОСТ Р 5725–2002 в практику аналитической лаборатории. Золото Сибири: геохимия, технология, экономика. Материалы IV Международного Симпозиума. 2006г. С 84.

---

## **Методика определения примеси тетракозана в материале стандартного образца состава трикозана методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ)**

*Л.Н. Баженова, В.Е. Кириченко, М.Г. Первова*

*Институт органического синтеза им. академика И.Я. Постовского Уральское отделение  
РАН, 620041, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20*

Методика предназначена для контроля чистоты стандартного образца (СО) состава трикозана СО 88–16374–12–2008, а так же исследования его метрологических характеристик. Предварительные исследования показали, что в материале СО содер-

жится примесь тетракозана. С целью определения этой примеси разработана методика, основанная на разделении основного компонента и примеси методом ГЖХ. Разделение и измерение выполняют на газовом хроматографе GC 2010 («Shimadzu», Япо-

ния) с детектором ионизации в пламени (ДИП), кварцевой капиллярной колонкой MDN 5S (фенилметилсиликоновая, 5 % фенильных групп — толщина пленки 0.25 мкм), длиной 30 м и диаметром 0.25 мм, в условиях программирования температуры. Использовали метод внутреннего стандарта (ВС) с учетом поправочных коэффициентов ( $K$ ), которые были рассчитаны по экспериментальным данным. В качестве ВС использовали государственный стандартный образец состава гексадекана

ГСО 7289–96, т.к. отклик ДИП к гексадекану близок к отклику ДИП к трикозану и тетракозану.  $K_{\text{эсп.}}$  равен 1.05. В пределах диапазона определяемых содержаний примеси от 0.10 до 1.50 (массовая доля, %) наблюдали линейный характер отклика ДИП, описываемый уравнением:  $S = 5 + 600793 C$ , где  $S$  — площадь пика примеси ( $V \cdot c$ ) и  $C$  — концен-

трация примеси в растворе материала СО (мг/см<sup>3</sup>). При анализе материала СО, содержащего примесь тетракозана результаты измерения, полученные с использованием метода ВС и метода абсолютной градуировки, соответственно равны  $\bar{\omega}_X = 1.06 \%$  ( $\text{СКО}_{\text{отн}} = 0.40 \%$ ) и  $\bar{\omega}_X = 1.05 \%$  ( $\text{СКО}_{\text{отн}} = 0.97 \%$ ). Для разработанной методики предложен метод ВС, т.к. для единичных измерений в условиях повторяемости его  $\text{СКО}_{\text{отн}}$  ( $n = 10, p = 0.95$ ) меньше в 2.4 раза, чем  $\text{СКО}_{\text{отн}}$  метода абсолютной градуировки.

Массовая доля основного компонента СО определена косвенным методом и в данном исследовании она составляет 98.94 %. Рассчитаны метрологические характеристики методики и разработан контроль погрешности. Методика аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 (Свидетельство об аттестации МВИ 88–16358–71–2008).

## Разработка стандартных образцов массовой доли меркаптановой серы в нефтепродуктах

А.В. Булатов, Е.О. Аверяскина, Е.С. Лернер, Н.Г. Домостроева

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Санкт-Петербург, Московский пр., 19

Разработаны стандартные образцы (СО) массовой доли меркаптановой серы (МС) в нефтепродуктах с номинальными значениями массовой доли МС 0.0010; 0.0030; 0.0050; 0.0070; 0.0100; 0.0200; 0.0300 %. Разработанные СО предназначены для аттестации и контроля погрешностей методик выполнения измерений массовой доли МС в светлых нефтепродуктах (бензины, реактивные и дизельные топлива) и поверки средств измерений, используемых для определения массовой доли МС методом потенциометрического титрования по ГОСТ 17323–71 [1].

СО представляют собой растворы бензилмеркаптана в углеводородной матрице. Выбор бензилмеркаптана в качестве вещества, содержащего меркаптановую группу, основан на том, что он имеет достаточно высокую температуру кипения ( $T_{\text{кип}} = 194^\circ\text{C}$ ) и, следовательно, обладает относительно низкой летучестью по сравнению с другими представителями класса меркаптанов, а также достаточно часто встречается в моторных топливах [2].

Для установления метрологических характеристик разработанных СО используется методика их аттестации по процедуре приготовления [3]. При этом проводится контроль содержания меркаптановой серы как в реактиве бензилмеркаптана, так и углеводородной матрице после предварительной демеркаптонизации последней.

### Литература

1. ГОСТ Р 52030–2003. Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы. М.: Изд. стандартов, 2003. 11 с.
2. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Чечкенов И.В. Автомобильные топлива. С-Пб.: Изд. НПИКЦ, 2002. 264 с.
3. МИ 1992–89. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы, приготовленные методом смешивания. Аттестация по процедуре приготовления. Основные положения. Свердловск: Изд. ВНИИ метрологии стандартных образцов, 1989. 12 с.

## Использование многомерных градуировок для повышения точности результатов прямого атомно-эмиссионного анализа твердых образцов

*И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, С.М. Павлов*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А*

Для автоматизации обработки дуговых спектров был разработан интегрированный программный продукт АРДЭС [1], который аналогично визуальной интерпретации обрабатывает дуговые атомно-эмиссионные спектры, зарегистрированные многоканальным анализатором МАЭС [2], и обеспечивает последовательное решение классификационных и вычислительных задач анализа. В прямом многоэлементном атомно-эмиссионном анализе (АЭА), когда проба не подвергается какой-либо подготовке, кроме измельчения, влияния спектральных и неспектральных помех на интенсивность линий аналитов в спектре проявляются наиболее ярко. Для учета эффектов влияния состава исследуемых объектов и особенностей спектрального прибора в ИПП АРДЭС встроены многомерные градуировки: множественная линейная регрессия, регрессия на главных компонентах и проекция на латентные структуры. Их использование гарантирует снижение погрешности, в первую очередь систематической составляющей, и улучшение пределов обнаружения элементов.

Методика АЭА геологических образцов по способу вдувания–просеивки [3], разработанная на основе рутинной методики визуального полуколичественного АЭА, с использованием ИПП АРДЭС обеспечила существенное улучшение качества результатов и их соответствие нормам III–IV категорий точности КХА [4].

### Литература

1. Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) // Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ, свидетельство № 2006610490 от 01.02.2006.
2. Лабусов В.А., Попов В.И., Бехтерев А.В., Путьмаков А.Н. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110–115.
3. СТП ИГХ–020–2007. Методика КХА. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания–просеивки. ИрГИРЕДМЕТ, свидетельство № 71/2007.
4. ОСТ 41–08–212–04. УКАР. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов.

## Возможность анализа смесей по методу Фирордта с погрешностями, не превышающими заданный предел

*И.В. Власова, В.И. Вершинин*

*Омский госуниверситет, 644077 Омск, пр. Мира 55-А*

В спектрофотометрическом анализе смесей по методу Фирордта (МФ) отклонения от аддитивности ( $\Delta A$ ) на аналитических длинах волн (АДВ) обычно считают следствием случайных погрешностей. Однако значения  $\Delta A$  могут быть и хорошо воспроизводимыми, статистически значимыми. Причины таких отклонений — взаимодействие компонентов, примеси, неверная градуировка прибора и др. Независимо от конкретной причины, появление отклонений приводит к систематическим погрешностям анализа. Алгебраическим путем мы вывели формулы, позволяющие прогнозировать знак и величину погрешностей определения компонентов

произвольной бинарной смеси. Исходные данные — молярные коэффициенты поглощения и отклонения от аддитивности на выбранных АДВ. Выведенные формулы подтверждены в компьютерном и химическом эксперименте (УФ-спектры, водные растворы органических соединений). Разработан и проверен на модельных смесях алгоритм для прогнозирования возможности одновременного определения обоих компонентов смеси с погрешностями, не превышающими заданный предел. Анализ выведенных формул приводит к простым рекомендациям: 1) МФ можно использовать для анализа смесей, в спектрах поглощения которых есть значи-

мые отклонения от аддитивности; 2) МФ не следует использовать для анализа тех смесей, в спектрах которых на всех длинах волн отклонения от аддитивности (в %) превышают допустимую погрешность определения компонентов; 3) на выбранных АДВ эти отклонения должны быть в несколько раз меньше допустимой погрешности анализа. С учетом

этих рекомендаций разработаны новые экспрессные безреагентные методики анализа ряда лекарственных препаратов сложного состава, в том числе и тех, в спектрах которых наблюдаются значимые отклонения от аддитивности. Погрешности определения всех компонентов ниже 2 %, время анализа — не более 1 ч.

## Применение метода проекции на латентные структуры (ПЛС) в спектрофотометрическом анализе лекарственных препаратов

*И.В. Власова, А.С. Шелпакова, А.Ю. Корягина*

*Омск, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского*

Использование хеометрических алгоритмов является перспективным направлением развития спектрофотометрического анализа и позволяет существенно расширить границы его применимости. Такой подход позволяет вести одновременное определение всех компонентов смеси, в частности, в том случае, если формируемый аналитический сигнал не является аддитивным.

Основная и наиболее трудная задача при разработке хеометрических методик анализа — построение многомерной *калибровочной модели*, связывающей количественный состав со спектральными характеристиками пробы. Для этого заранее необходимо сформировать представительную выборку (обучающий набор), и на данном этапе особенно важна оптимизация работы, т. е. приготовление такого минимального числа эталонных смесей, которое бы позволило в дальнейшем вести анализ реальных объектов с заданной погрешностью. Ранее нами было показано, что в тех случаях, когда состав трехкомпонентной смеси варьирует в небольшом концентрационном диапазоне, а определение всех компонентов следует вести с погрешностью, не выше 5 % отн., для построения калибровочной модели достаточно 7–8 смесей [1].

В данной работе предлагается методом проекции на латентные структуры (ПЛС) проводить спектрофотометрическое определение кофеина, парацетамола и ацетилсалициловой кислоты в некоторых лекарственных препаратах. Для построения калибровочных моделей были приготовлены смеси указанных веществ в тех соотношениях, каких они присутствуют в препаратах «Аскофен», «Кофицил-плюс» и «Цитрамон». УФ-спектры поглощения растворов модельных смесей и лекарственных препаратов сняты на спектрофотометре СФ–2000 в диапазоне 220–300 нм. Результаты анализа лекарственных препаратов свидетельствуют о том, что содержание всех трех определяемых компонентов соответствуют указанным на упаковках.

### Литература

1. I.Vlasova, E. Masjakova, A.Shelpakova. Application of method PLS in the spectrophotometric analysis for simultaneous definitions of all substances in 2–6 plural-component mixes // Modern Methods of Data Analysis. Sixth Winter Symposium on Chemometrics. Kazan, 2008. P.36.

## Спектрофотометрический анализ 3–6-компонентных смесей с применением метода множественной линейной регрессии

*И.В. Власова, С.М. Добровольский, Е.Н. Масякова, М.Н. Мызникова*

*Омск, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского*

Использование множественной линейной регрессии (МР) позволяет расширить возможности спектрофотометрического анализа и вести количественное определение в сложных смесях, содержащих 3.5 и более компонентов. Однако использование всего спектрального диапазона для одновременного определения всех компонентов смеси порой приводит к большим погрешностям, до 10 % отн. и более, причем погрешности быстро растут с увеличением числа компонентов смеси. Для повышения точности анализа в некоторых работах предлагается проводить оптимизацию спектральных диапазонов и выбирать для каждого компонента свой, индивидуальный участок спектра. Считается, что «избыточная» спектральная информация всегда будет ухудшать результаты анализа.

На наш взгляд, причина невысокой точности анализа может быть связана с погрешностями при вычислении коэффициентов поглощения индивидуальных соединений, которые, в свою очередь, не

могут быть скорректированы, если вычисления МР вести с помощью стандартных программ.

В данной работе предлагается методом наименьших квадратов (МНК) проводить корректировку коэффициентов, используя для этого тестовый (эталонный) раствор с точно известными концентрациями компонентов. Качественный состав такого раствора должен быть таким же, что и исследуемые растворы. После корректировки коэффициентов поглощения анализируют исследуемые растворы, применяя взвешенный МНК. С этой целью в пакете Excel написана соответствующая программа.

Проверку предложенного алгоритма вели на модельных 3–6-компонентных смесях, идентичных по составу некоторым лекарственным препаратам и витаминным добавкам. Корректировка коэффициентов позволяет снизить погрешности определения всех компонентов смесей в 3–5 раз; при этом необходимость в поиске оптимальных спектральных диапазонов отпадает, что существенно сокращает время на разработку методик.

---

## Определение мышьяка комбинированным безэталонным электрохимическим методом в водных растворах

*С.С. Ермаков, Ю.В. Цанко, И.И. Тумкин*

*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26*

Предложен безэталонный электрохимический метод определения мышьяка в водных растворах, основанный на принципах инверсионной вольтамперометрии (ИВА) и закономерностях кулонометрии при контролируемом потенциале (ККП).

Метод позволяет проводить кулонометрическое определение в растворах содержащих анализируемое вещество на уровне концентраций, определяемых в инверсионной вольтамперометрии. Причем для получения результата нет необходимости в полном электроосаждении определяемого вещества на электроде для последующего нахождения количест-

ва электричества  $Q_{\infty}$ , необходимого для электропревращения всего вещества находящегося в растворе.

Предлагаемая схема электрохимического эксперимента включала три последовательные стадии ИВА измерений, на каждой из которых проводили накопление мышьяка на электроде при различных временах  $\Delta t_1$ ,  $\Delta t_2$ ,  $\Delta t_3$  в соответствии со следующим условием:  $(\Delta t_2 - \Delta t_1) = (\Delta t_3 - \Delta t_2)$ . После каждой из стадий предэлектролиза проводили анодное растворение осадка на электроде с регистрацией инверсионного пика растворения мышьяка ( $E_p = 0.15 \pm 0.05$  В). Интегрированием полученных пиков по времени на-

ходили соответствующие значения количества электричества  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ . Количество электричества  $Q_\infty$  рассчитывали по формуле Мейтса:

$$Q_\infty = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)}.$$

Далее, зная объем анализируемого раствора, по закону Фарадея находили концентрацию мышьяка.

Определение мышьяка проводили на золотом дисковом вращающемся электроде в фоновом электролите, содержащем 1 моль/л соляной кислоты. Объем анализируемого раствора составлял от 2 до

5 мл. Для восстановления мышьяка (V) до его электроактивной формы мышьяка (III) использовали сульфит натрия, который предварительно вносился в виде навески в анализируемый раствор, содержащий соляную кислоту, и выдерживался при нагревании в течение 30 мин.

Экспериментальную проверку метода проводили на модельных растворах в диапазоне концентраций мышьяка от  $5 \cdot 10^{-8}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  М методом «введено — найдено». Полученные значения концентраций хорошо согласуются с заданной концентрацией в растворе.

## Особенности получения изображений атомно-эмиссионных спектров с поверхности фотопластин при помощи сканера

А.Г. Зарубин, Е.В. Петрова, К.С. Куляшова

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

С развитием компьютерной техники и периферийных устройств к ним возникает повышенный интерес к осуществлению возможности записи и хранения информации атомно-эмиссионного спектрального анализа регистрируемой при помощи фотопластин.

Нами были получены изображения спектров с поверхности фотопластин посредством их сканирования на офисном сканере фирмы CANON марки «LIDE 25» в режиме  $1200 \cdot 2400$  точек на дюйм в 8 битной градации серого цвета и записаны в формате PCX файлов на i686 совместимый компьютер.

Порядок фотографирования спектров соответствовал нормам установленным в пособии [1]. Верхний электрод — графитовый стержень, усеченный на конус, нижний — графитовый стержень, выполненный в виде кратера, в который помещается анализируемая проба. Была установлена экспозиция для железа — 7 с, для анализируемых проб — 20 с. В качестве анализируемых проб использовались стандартные образцы СОГ–28.

Необходимо отметить, что для сканирования изображений использовалось программное обеспе-

чение фирмы CANON поставляемое со сканером, а фотометрирование производилось при помощи диалога «Цветовая карта» программы GIMP 2.4.2 ([www.gimp.org](http://www.gimp.org)). Было обнаружено, что дифференцирование сигнала при сканировании фотографической пластинки легко осуществить с помощью режима «autotone» программного обеспечения сканера, что повышает коэффициент линейной корреляции градуировочной зависимости и ее угол наклона. Так при фотометрировании линии Mn ( $\lambda = 280.11$  нм) стандартных образцов СОГ–28 в режиме по умолчанию была получена градуировочная зависимость вида  $\Delta S = 40.1 + 3.56 \cdot \lg(C_{Mn})$  ( $r = 0.9988$ ), а при включении режима «autotone»  $\Delta S = 167.7 + 16.54 \cdot \lg(C_{Mn})$  ( $r = 0.9997$ ), где  $\Delta S$  — относительное почернение спектральной линии,  $C_{Mn}$  — концентрация марганца.

### Литература

1. Петрова Е.В., Отмахова З.И., Отмахов В.И. Атомно-эмиссионный анализ. Учебно-методическое пособие. — Томск: изд-во Том. ун-та, 1997. — 59 с.



## Применение межлабораторного контроля для оценки правильности определения микроэлементов в горных породах

О.В. Зарубина, А.И. Кузнецова

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

Сочетание разных методов служит основой для решения важнейшей задачи при определении микроэлементов в горных породах — обеспечения правильности результатов. Известно, что при элементарном анализе таких сложных объектов, как горные породы, все методы подвержены систематическим ошибкам, основным источником которых являются матричные влияния. В этом случае наиболее надежным способом выявления систематических погрешностей и увеличения достоверности данных может быть межлабораторное сравнение результатов, установленных разными методами.

В Институте геохимии СО РАН при определении микроэлементов в горных породах используются методы анализа с разными характеристиками. Одним из методов является прямой многоэлементный количественный атомно-эмиссионный анализ с возбуждением в дуге, стабилизированной воздушным потоком. В последние годы метод усовершенствован использованием МАЭС для фотоэлектрической регистрации спектров.

Задача настоящей работы состояла в оценке правильности определения Ni, Co, Cr, V, Sc, Ga, Ba, Sr в

горных породах кислого состава (гранитах, гнейсах и др.). Для этого было проведено межлабораторное сравнение результатов АЭА, РФА, ИСП–МС и ААА. Анализы выполняли Зарубина О.В., (АЭА), Воронова Т.М. (ААА), Смирнова Е.В. (ИСП–МС), Айсуева Т.С. (РФА).

Выявленные систематические расхождения между результатами АЭ- и РФ- методов для Ni, Co, Cr, V связаны с недостаточно низкими пределами определения РФА метода (спектрометр S4 Pioneer, BrukerAXC. Прессованная таблетка на подложке из борной кислоты). Правильность результатов АЭА для Co, V, Ni подтверждена контрольными данными АА-метода. Отсутствие значимых расхождений по величине  $(C_{\text{ИСП-МС}} - C_{\text{АЭА}}) / C_{\text{ИСП-МС}}$  между результатами АЭА и ИСП–МС методов для Sc и Ga свидетельствует о правильности результатов того и другого методов. Правильность определения Ba и Sr ранее была доказана результатами определения этих элементов АЭА и РФА методами при участии в международной программе тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT.

## О характеристиках точности метода определения общего щелочного числа методом потенциометрического титрования моторных масел

М.А. Иголинская<sup>1,2</sup>, Л.Р. Безушко<sup>2</sup>, Г.В. Данцевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово, ул. Весенняя, 24

<sup>2</sup> ФГУ «Кемеровский центр стандартизации, метрологии и сертификации», г. Кемерово, ул. Дворцовая, 2

Проведены испытания качества широко применяемых отечественных моторных масел марок М14В<sub>2</sub>, М8В, М10ДМ, М10Г<sub>2</sub> современных российских производителей на подтверждение соответствия требований стандартов в аккредитованной испытательной лаборатории. Важным параметром в маслах является щелочное число, которое характеризует нейтрализующую способность масла противостоять коррозионному износу деталей двигателя. Определение щелочного числа проводится по межгосударственному стандарту ГОСТ 11362–96, который является аутентичным переводом международного стандарта ИСО 6619–88. Потенциомет-

рическое титрование в неводной среде проводится методами прямого или обратного титрования. Установлено, что при прямом методе кривые титрования имеют два и более нечетких скачка потенциала, которые обусловлены составом масла и присадок, введенных в него. Это вызывает трудности с определением конечного объема титранта. Результат при этом получается заниженным по сравнению с нормируемым значением на стандартных маслах. Согласно таким результатам масло должно быть забраковано для дальнейшего использования. Приписанные характеристики повторяемости и воспроизводимости для прямого потенциометрического

титрования не согласуются со статистическими расчетами при титровании реальных проб масел. Последующее применение метода обратного титрования на том же образце масла позволяет более точно определить скачок потенциала, кривая титрования имеет четкую точку перегиба, что дает возможность точно измерить объем титранта. По-

казатели повторяемости и воспроизводимости при обратном титровании сопоставимы с нормируемыми значениями в стандарте. Представлены результаты, полученные при прямом и обратном методе титрования при анализе товарных масел различных марок и соответствующие расчеты характеристик точности метода.

---

## **Программа по разрешению перекрывающихся инверсионно-вольтамперометрических сигналов**

*Д.М. Карачаков, С.В. Романенко*

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

В настоящее время, с развитием вычислительной техники, в аналитической химии широко используется автоматизированное оборудование. Программное управление прибором существенно упрощает и ускоряет анализ за счет автоматизации стадий регистрации и обработки отклика и увеличивает точность определения параметров сигнала и влияющих на них величин.

Чрезвычайно актуальным на современном этапе развития аналитической химии является поиск и развитие новых общих хеометрических средств и методов обработки аналитической информации и поиск критериев надежности и правильности применения отдельных методик и способов обработки аналитической информации на различных этапах.

Одним из наиболее распространенных методов математического разрешения перекрывающихся пиков является метод подгонки кривых. Он заключается в моделировании сложного сигнала как суммы нескольких модельных пиков. Совпадения экспериментального контура с этой моделью до-

бываются применением методов оптимизации, где оптимизируемыми переменными служат параметры модели, а критерием оптимизации является минимум отклонения модели от реального контура, причем наиболее распространенным критерием является минимум суммы квадратов отклонений модели от реального контура.

Нами была разработана компьютерная программа, реализующая алгоритм подгонки кривых [1]. Предлагаемый алгоритм разрешения перекрывающихся пиков был апробирован на модельных сериях пиков. С помощью разработанной программы были определены количественное содержание золота и палладия в искусственных смесях и стандартных образцах сульфидных руд.

### **Литература**

1. Romanenko S.V., Stromberg A.G., Selivanova E.V., Romanenko E.S. // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2004. V. 73. Issue 1. P. 7–13.

---

## **Идентификация кислородсодержащих функциональных групп на углеродной поверхности методом ИК-спектроскопии**

*Л.М. Левченко, Л.А. Шелудякова, В.Н. Митькин, Т.С. Головизина*

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

Известно, что окисленные наноконпозиционные углеродные материалы проявляют катионообменные свойства, которые зависят от химической природы поверхности. Методом ИК-спектроскопии была проведена идентификация кислородсодержа-

щих групп на углеродной поверхности образцов, полученных в процессе окисления углеродных материалов в жидкой и воздушной средах.

ИК-спектры исследуемых наноконпозитивов записывали на Фурье ИК-спектрофотометре SCIMITAR

в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$ , а также на Фурье ИК-спектрометре IFS–85 «Bruker» в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Для расшифровки слабых полос поглощения в ИК-спектрах в настоящей работе были использованы новые возможности компьютерной обработки спектров, в том числе использование процедур одинарной и двойной деконволюции спектров, а также максимальной растяжки слабых сигналов. Выводы о наличии или отсутствии той или иной функциональной группы на поверхности делали на основании исследования серий образцов, в которых варьирование условий окисления материалов закономерно отражалось в динамике Фурье ИК-спектров.

В ИК-спектрах окисленных углеродных материалов наблюдали ряд полос поглощения, которые были отнесены к деформационным колебаниям (COOH) при 548–557  $\text{см}^{-1}$ , деформационным ко-

лебаниям (O=C=O) при 704–708  $\text{см}^{-1}$ , валентным колебаниям (COOH) при 1583  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения в области 1223–1274  $\text{см}^{-1}$  были отнесены к валентным и деформационным колебаниям C–OH групп, причем при повышении концентрации в растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , от 5 до 30 % наблюдается рост интенсивности полосы поглощения при 1274  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения при 1384  $\text{см}^{-1}$ , 1460  $\text{см}^{-1}$ , 1584  $\text{см}^{-1}$  отвечают деформационным колебаниям (COOH) и симметричным и асимметричным валентным колебаниям (COO<sup>-</sup>). Следует отметить появление новой полосы поглощения в области 1718–1770  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям лактонных групп  $\nu$  (C–O–C),  $\nu$  (O–C=O).

Обнаружено, что при окислении углеродных материалов происходит образование карбоновых кислот и фенольных групп (область 3400–3800  $\text{см}^{-1}$ ).

## Генерация симметричных структур в экспертной системе по данным 2М ЯМР спектроскопии

С.Г. Молодцов<sup>1</sup>, К.А. Блинов<sup>2</sup>, М.Е. Эляшберг<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 9

<sup>2</sup>Advanced Chemistry Development (ACD), 117513 Москва, ул. Академика Бакулева, д. 6, стр. 1

Задача установления структуры молекул с помощью экспертной системы (ЭС) сводится к наложению структурных ограничений. В результате выделяется одна или несколько структур из очень большого, но конечного числа теоретически возможных изомеров. Ограничения накладываются либо в процессе генерации структур, либо при их фильтрации. Очевидно, наиболее эффективным является первый способ, так как он ведет к подавлению генерации «лишних» структур и сокращению времени генерации.

Главным источником структурных ограничений являются 1М (<sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H) и 2М ЯМР спектры. Анализ различных видов 2М ЯМР спектров исследуемого соединения позволяет выявить диаграмму молекулярных связностей: набор допустимых топологических расстояний между отдельными атомами углерода или группами атомов. Известно, что по числу сигналов в спектре ЯМР <sup>13</sup>C может быть установлено наличие симметричных атомов. Наши исследования показали, что учет симметрии атомов в процессе генерации структур по данным 2М ЯМР спектров требует значительного усовершенствования алгоритма генерации.

Для решения данной проблемы в процессе генерации структур предлагается не только проверять идентичность построенных сфер окружения симметричных атомов, но и форсированно достраивать эти сферы, если для одного из эквивалентных по симметрии атомов сфера окружения уже известна. Таким образом, генерируемые структуры имеют одинаковые сферы окружения при атомах, которые воспринимаются как эквивалентные по симметрии. Окончательно симметрия атомов определяется после построения каждой структуры.

В докладе излагается алгоритм учета симметрии молекулы в процессе генерации структур по данным 2М ЯМР спектроскопии. Показана высокая эффективность разработанного алгоритма. Приводятся результаты решения задач по установлению структуры сложных симметричных молекул природных соединений с помощью экспертной системы *StrucEluc* [1].

## Литература

1. Elyashberg M.E., Blinov K.A., Molodtsov S.G., Williams A.J., Martin G.E. // J. Chem. Inf. Model. 2007. 47. 1053–1066

## Метрологические характеристики визуально-тестового определения железа (II, III) с фенантролином, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу

Н.А. Никитина<sup>1</sup>, Е.А. Решетняк<sup>1</sup>, Н.А. Гавриленко<sup>2</sup>, О.В. Мохова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61077, Харьков, пл. Свободы 4, Украина

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, 635040, г. Томск, пр. Ленина, 30

Для визуально-тестового определения железа (II, III) предложено использовать прозрачную полиметакрилатную матрицу (ПММ) с иммобилизованным *o*-фенантролином. Иммобилизацию реагента проводили из его 0.25 % раствора. ПММ с иммобилизованным *o*-фенантролином при контакте с раствором железа (II) приобретает красно-оранжевый цвет в результате образования комплекса  $\text{Fe(Phen)}_3^{2+}$ . Спектр поглощения  $\text{Fe(Phen)}_3^{2+}$  в ПММ имеет максимум поглощения при длине волны 510 нм и соответствуют спектру в растворе. На основании проведенных исследований взаимодействия железа (II) с *o*-фенантролином в ПММ методом твердофазной спектрофотометрии предложены оптимальные условия визуально-тестового определения железа (II) и суммарного количества железа (II, III) с предварительным восстановлением ионов железа (III) до железа (II) аскорбиновой кислотой с использованием прозрачной ПММ, модифицированной *o*-фенантролином.

Для предложенной методики тестового определения ионов железа оценены значения нижней границы определяемых концентраций ( $c_n$ ) и предела обнаружения ( $c_{\min}$ ). Оценка предела обнаружения получена на основании исследования функциональной зависимости частот обнаружения железа,  $P(c)$ , в области ненадежной реакции. Выбор вида функции проведен с помощью комплекса статистических критериев:  $\chi^2$ ,  $\lambda$ ,  $\tilde{A}$  и  $\gamma_2$ . Пределом обнаружения считали концентрацию железа, для которой  $P(c) = 0.95$ . Вычисленное значение  $c_{\min}$  составило 0.057 мг/л. За нижнюю границу определяемых концентраций принимали утроенное стандартное отклонение результата определения,  $s_c$ , экспериментально оцененное вблизи  $c_n$ :  $c_n = 3s_c = 5.92 \cdot 10^{-2}$  мг/л.

Предложенная система характеризуется узкой областью ненадежной реакции (НР), значение относительной ширины области НР составило 0.1. Таким образом, тест-реакция, протекающая в полимерной матрице, является устойчивой по отношению к внешним воздействиям.

## Новые данные коллекции многоэлементных стандартных образцов состава природных сред института геохимии СО РАН

Л.А. Персикова, Л.Л. Петров, Е.А. Анчутина, В.Е. Суслопарова, В.А. Романов, И.Е. Васильева

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

Известно, что достоверность получаемой аналитической информации зависит, в частности, от широты коллекции используемых стандартных образцов (СО). Стандартные образцы ИГХ СО РАН, внесенные в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов (ГСО) России, постоянно исследуются на стабильность, а сроки их действия своевременно продляются. Созданные 33 образца главным образом характеризуют минеральные вещества. Фрагмент коллекции СО магматических пород (9 образцов) представляет наиболее распространенные разновидности от дунита (СДУ-1), через траппы (СТ-1а и СТ-2) и габбро эссекитовое (СГД-1а и СГД-2) к кварцевому диориту (СКД-1), святоноситу (ССв-1) и к гранитам (СТ-1а и СТ-3). Образцы аттестованы на разное

количество элементов — от 20 для ГСО СДУ-1 до 58 для ГСО СГД-1а. Фрагмент коллекции СО метаморфических пород состоит из шести образцов в ранге ГСО. Образцы, представлены алюмосиликатным метаморфическим сланцем ССЛ-1 (30 элементов) и доломитизированными известняками СИ-2 (24 элемента) и СИ-3 (23 элемента). Уникальные образцы черносланцевых пород СЧС-1 и СЛг-1 (руда месторождения Сухой Лог), аттестованные на 51 и 43 элементов соответственно. Фрагмент коллекции СО современных осадочных пород, состоящий из 9 ГСО, включает илы озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2), речные отложения (СГХ-1, 3, 5) и континентальные рыхлые отложения (серия СГХМ-1-4). Уникальность этого фрагмента состоит в том, что часть образцов соответствует алюмосиликатным матри-

цам, а часть имеет карбонатносиликатный состав, что позволяет, в основном, покрыть поле составов подобных пород. Четыре образца продуктов переработки золотосодержащей руды СЗК–3, СЗХ–3, СЗР–3 и СЗР–4 аттестованы на Au, Ag, S, As и Sb. Фрагмент СО состава техногенных веществ вклю-

чает два образца золы углей: ЗУК–1 (45 элементов) и ЗУА–1 (31 элемент). Серия образцов биологических веществ представлена тремя образцами растительного происхождения — лист березы ЛБ–1, травосмесь луговая ТР–1 и элодея канадская ЭК–1.

## **Особенности разработки и аттестации методик анализа на содержание биологически активных веществ**

*Н.П. Пикула<sup>1</sup>, О.В. Шелеметьева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>2</sup>Россия ООО «Артлайф», 634034, г. Томск, ул. Нахимова, 8/2

Создание высокоэффективных и безопасных биологически активных добавок и пищевых продуктов требует детального исследования физико-химических свойств и совершенствования аналитического контроля выпуска качественной продукции. Достоверность и объективность результатов испытаний, выполняемых в лабораториях, достигается на основе строгого соблюдения метрологических правил и норм.

Перспективными для контроля качества являются хроматографические и спектрофотометрические методы, обладающие высокой чувствительностью, селективностью и позволяющие проводить экспрессные серийные анализы. Поэтому существует большая потребность в наличии аттестованных методик определения биологически-активных веществ, особенно витаминов, так как количество обогащенных пищевых продуктов на рынке с каждым годом возрастает.

При разработке методик выполнения измерений массовых концентраций биологически активных

веществ особое внимание уделяется проблемам пробоподготовки с целью устранения мешающего влияния матрицы, выбора оптимальных условий регистрации аналитических сигналов, подбору и созданию образцов для контроля, набору статистического материала с целью оценивания метрологических характеристик методики анализа.

Сотрудниками лаборатории ООО «Артлайф» (г. Томск) были разработаны 8 методик определения биологически активных веществ (водо- и жирорастворимые витамины, салицин, эсцин, инулин, арбутин, изовалериановая и валериановая кислоты). Эти методики прошли метрологическую аттестацию в аккредитованной метрологической службе Томского политехнического университета и внесены в Федеральный реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению в сфере государственного метрологического контроля и надзора. Многие из разработанных и аттестованных нами методик не имеют аналогов.

## **Применение кластерной ранжировки для выбора способа пробоподготовки и оптимизации условий выполнения химического анализа геохимических объектов**

*О.А. Пройдакова, Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А*

К настоящему времени опубликовано огромное количество экспериментальных данных по анализу различных геохимических объектов с использованием разнообразных инструментальных методов. Постоянно совершенствуется аналитическое обо-

рудование и расширяется арсенал методических приемов, поэтому выбор оптимального сочетания аналитических процедур для составления наиболее эффективных схем анализа является актуальной задачей.

В работе развивается методология составления блочно-модульных схем химического анализа, предложенная Н.М. Кузьминым, с целью их быстрой перестройки при изменении геохимической задачи. Информационная оболочка таких схем управляет процессом анализа, охватывая все его стадии: пробоподготовку и измерение, методическое обеспечение, составление банка данных и контроль качества результатов анализа. Пробоподготовка, являясь наиболее длительной стадией анализа, определяет метрологические характеристики результата, т.к. обеспечивает модификацию изучаемого объекта в наиболее удобную форму для применяемого инструментального метода измерения аналитического сигнала. Для выбора способа и условий пробоподготовки разных геохимических объектов (горные породы, почвы, рыхлые отложения и др.), а также оптимизации приемов и условий выполнения измерений различными методами (атомно-абсорбционным, спектрофотометрическим, фотометрии

пламени, гравиметрия и др.) разработаны и использованы модификации кластерной ранжировки [0]. Случайная и систематическая погрешности определения каждого элемента используются как оценки качества результата анализа. Одновременная минимизация этих погрешностей для всех определяемых элементов в группе типичных образцов являлась критерием оптимальности условий каждого этапа, способа, приема или их комплекса, составляющих блок в схеме анализа типичных объектов.

### Литература

1. Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 3. С. 262–269.
2. Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 2. С. 202–210.
3. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67, № 5. С. 60–66.

## Использование модельных функций для удаления шума в масс-спектрах белков с электроспреей ионизацией

Т.Н. Пушкарева<sup>1,2</sup>, Matthias Otto<sup>1</sup>, С.В. Романенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>TU Bergakademie Freiberg, Institute of Analytical Chemistry, Germany

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Строение белка имеет важное научно-практическое значение для понимания разнообразия функций белков, выполняемых ими в живых организмах, а также при создании лекарственных препаратов.

Масс-спектрометрия стала важным аналитическим методом интерпретации белковых последовательностей, позволяющим анализировать как состав образца, так и состав примесей в нем, причем чувствительность масс-спектрометрии к примесям превышает возможности других аналитических методов. Метод масс-спектрометрии для анализа белков применяется сравнительно недавно, поэтому для быстрой и правильной идентификации молекул, необходимо создание библиотек масс-спектров, которые бы позволяли однозначно определить, какой молекуле соответствует полученный масс-спектр.

Как правило, получаемые масс-спектрометрические сигналы содержат шум, базовую линию, поэтому они требуют предварительной обработки, для правильной оценки информации. Таким образом, целью данного исследования стало исследование природы и свойств шума для дальнейшего

его удаления, поскольку шум влияет на точность и правильность анализа, а также уменьшает предел обнаружения метода.

Существует множество разнообразных методов удаления шума, у которых есть свои достоинства и недостатки. В рамках этой работы было решено исследовать возможность использования модельных функций [1, 2] в качестве фильтра.

Для этого были получены масс-спектры белка миоглобина с электроспреей-ионизацией при разных рН-раствора. Предварительный выбор модельной функции осуществлялся исходя из основных свойств масс-спектрометрических сигналов, точная аппроксимация осуществлялась методом подгонки кривых.

### Литература

1. S.V. Romanenko, A.G. Stromberg, T.N. Pushkareva // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 580. P. 99–106.
2. S.V. Romanenko, A.G. Stromberg // Anal. Chim. Acta. 2007. 581. 343–354.

## Алгоритм автоматического построения базовой линии

*С.В. Романенко, Д.М. Карачаков*

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

При проведении анализа возможно внесение существенной систематической погрешности на этапе обработки и интерпретации аналитических сигналов. Особенно актуальна эта проблема в методах с аналитическими сигналами первого порядка, в которых существенная систематическая погрешность может вноситься при анализе и интерпретации полученных регистрограмм (определение высоты пика, нахождение площади пика и др.).

Особенностью методов с сигналами в виде пика является отсутствие информации о форме базовой под пиком. Поэтому основная погрешность при интерпретации регистрограмм вносится при учете базовой линии. Данная погрешность может носить как систематический, так и случайный характер, в зависимости от способа проведения базовой линии. В некоторых методах воспроизводимость базовой

линии может быть низкой, поэтому правильность ее учета в этих методах является важной проблемой.

При использовании методов криволинейного учета базовой линии в некоторых случаях удается существенно снизить значение систематической погрешности. Тем не менее, несмотря на исследования, проведенные ранее, учет базовой линии в сигналах первого порядка остается существенной проблемой, особенно, в нелинейных областях диапозона сигнала.

Предложен алгоритм, позволяющий производить обработку регистрограмм без вмешательства оператора и без использования информации о местоположении пиков. Предложены критерии расстановки точек привязки базовой линии, позволяющие существенно снизить погрешность вносимую при ее учете.

---

## Авторегрессионный метод для разрешения перекрывающихся аналитических сигналов в виде пика

*С.В. Романенко, Н.С. Шеховцова*

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

Одной из актуальных проблем аналитической химии является проблема повышения разрешающей способности. Наряду с химическими способами и приемами разрешения двух или нескольких веществ с близкими свойствами (например, маскирование, подбор фоновой электролиты, остановка потенциала в вольтамперометрии и т.п.), в последние годы, все чаще встречается применение методов хемометрического разрешения перекрывающихся сигналов при решении проблемы повышения разрешающей способности.

В большинстве методов аналитической химии аналитический сигнал имеет форму пика. В связи с этим предложен новый метод математического разрешения перекрывающихся сигналов в виде пика.

Основная идея этого метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного ин-

дивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала. При этом становятся доступными для анализа сигналы других компонентов, присутствующих в смеси. Основным преимуществом данного алгоритма является то, что он позволяет разрешать сложные сигналы, состоящие более чем из двух простых сигналов. При вычислении критерия оптимизации предложено использовать алгоритм линеаризации ветви одного из простых пиков в сложном и последующую авторегрессию этой ветви с помощью метода МНК. В качестве метода оптимизации используется сеточный поиск глобального минимума в комбинации с градиентным методом.

Эффективность предложенного алгоритма проверена на модельных и реальных перекрывающихся сигналах в виде пика.

## Система поддержки принятия решений управления качеством химического анализа в рамках ЛИС «Химик-аналитик»

Т.В. Толстихина<sup>1</sup>, А.Г. Терещенко<sup>1</sup>, Н.П. Пикула<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ высоких напряжений

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Для оперативного решения вопросов планирования и организации внутрилабораторного контроля и принятия управляющих решений в практике аналитических лабораторий разработана информационная система поддержки принятия решений (СППР), которая состоит из двух частей: базы данных и генератора решений.

Генератор решений представляет собой экспертные системы, которые определяются поставленными целями:

- планирование и организация специального эксперимента по оценке показателей качества результатов химического анализа;
- выбор алгоритма оперативного контроля процедуры анализа;
- выбор формы контроля стабильности показателей качества результатов анализа;
- планирование и организация эксперимента по построению карты Шухарта.

Экспертные системы представлены в виде блок-схем.

Работа данной схемы приведена на примере использования методик определения массовой концентрации железа в питьевой воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии и массовой концентрации йода в йодированных пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии.

СППР управления качеством выполнения измерений решает следующие задачи:

- предлагает варианты планов по организации внутреннего контроля качества результатов анализа для конкретной МВИ на контролируемый период времени;
- подсказывает метрологу возможные причины отклонений от нормального хода контроля и его возможные действия;
- подводит итоги по выполненному плану;
- предлагает план контроля на следующий период.

---

## Модель концентрационного симплекса при обработке данных в аналитической химии смесей

Ю.П. Туров, М.Ю. Гузиева

Сургутский государственный университет, г. Сургут

Исследование состава образцов в аналитической химии связано с наблюдением косвенных характеристик, функционально связанных с составом исследуемого материала. Характер этой связи формализуется в виде математических моделей, связывающих наблюдаемые в эксперименте характеристики с составом анализируемого образца. Степень адекватности используемых моделей реальным объектам в значительной степени предопределяет успешность (или не успешность) всей работы в целом и корректность полученных представлений о составе исследуемого образца. Этим обусловлена определяющая роль выбора моделей в адекватности описания аналитических процессов и состава образцов.

В практике химического анализа широко используется экспериментальная техника с компьютер-

ными системами регистрации данных в цифровом виде. Такая аппаратура позволяет в течение одного эксперимента получать информацию в объемах, достаточных для проверки адекватности рабочих математических моделей, заложенных в соответствующую методику, конкретному набору образцов. И, в случае необходимости, корректировать ее (или создать новую) для повышения качества получаемых результатов.

Для решения таких задач предложена модель концентрационного симплекса, основанная на формализации описания состава смесевых образцов (состоящих из  $L$  компонентов) в виде правильного  $(L - 1)$ -мерного «концентрационного» симплекса в координатном пространстве мольных концентраций, размерность которого совпадает с числом компонентов смесей  $L$ . Взаимно однозначная связь это-



го симплекса с областью  $N$ -мерного пространства исходных описаний (множеством  $N$  наблюдаемых при проведении аналитического эксперимента физико-химических характеристик соответствующих смесевых образцов,  $N > L$ ), является основой для построения аналитических методик, а ее математическое выражение — базой для расчета количественного состава смесей. Наглядная геометрическая

интерпретация этой связи значительно облегчает восприятие формальных математических этапов, а демонстрация обработки разнообразных аналитических данных — элементного анализа, спектрофотометрии, хромато-масс-спектрометрии, показывает эффективность использования предложенного подхода.

---

## **Система обеспечения стандартными образцами состава благородных металлов аналитического контроля производства продукции ОАО «Красцветмет»**

*И.Б. Хобякова, Э.В. Сорокатый, Т.Г. Ильюша*

*ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,  
660027, г. Красноярск, Транспортный проезд, 1*

ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова» — единственное предприятие в России, которое занимается аффинажем всех восьми драгоценных металлов, включая металлы платиновой группы, золото и серебро.

Химический состав благородных металлов и их сплавов является важнейшим показателем, определяющим их качество и стоимость.

Благородные металлы и их сплавы традиционно находятся в сфере государственного надзора и контроля, которые в значительной мере реализуются с помощью государственных стандартов.

Метрологическое обеспечение аналитического контроля качества драгоценных металлов в настоящее время имеет три серьезные проблемы:

- обеспечение стандартными образцами состава;
- необходимость снижения нижней границы определяемых содержаний ряда элементов — примесей;
- необходимость разработки методов прямого определения основного металла.

Стандартные образцы состава — традиционная проблема, которая всегда стояла остро. Производство стандартных образцов — это наукоемкое про-

изводство, которое требует современного оборудования, технологий и, главное, высококвалифицированных кадров. Спрос на стандартные образцы растет, предложение недостаточно, особенно это касается стандартных образцов состава благородных аффинированных металлов и сплавов на их основе.

В целях решения проблем, обусловленных вышеизложенными обстоятельствами, в Центральной заводской лаборатории ОАО «Красцветмет» была разработана и успешно реализуется система обеспечения стандартными образцами, соответствующая современным метрологическим требованиям.

Реализация данного проекта была начата с создания Участка разработки стандартных образцов. Важно отметить, что основой для изготовления стандартных образцов является продукция ОАО «Красцветмет» — это металлы платиновой группы, золото, серебро чистотой не менее 99.99 %.

Составные части системы обеспечения стандартными образцами состава благородных металлов аналитического контроля производства продукции ОАО «Красцветмет» отражены в прилагаемой структурной схеме.

## Стандартные образцы полезных ископаемых, актуальность и особенности разработки

*Е.Я. Цуканова, Т.Н. Воронаева*

*ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», 654006, г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9*

Основной объем геологических и экологических работ базируется на аналитических данных, качество которых обуславливает уровень достоверности информации по всему комплексу работ.

Пробы полезных ископаемых, экологических и др. природных объектов сложны для изучения, имеют неизвестный состав, поэтому при их исследованиях используется широкий комплекс методов и большой перечень стандартных образцов (СО), которые условно можно разделить на техногенные (растворы, сплавы, химические соединения и пр.) и природные (руды, породы, почвы и пр.).

Оптимальным является использование СО близкого состава и свойств, но часто их база недостаточна. Это обусловлено как разнообразием изучаемых объектов, так и появлением новых технологий, изменением требований к сырью и продукции. Необходимость расширения банка ГСО очевидна, но работы с природным материалом ведутся слабо из-за сложности, трудоемкости и отсутствия координации и финансовой поддержки на отраслевом или государственном уровне.

Одним из разработчиков ГСО является ОАО «ЗСИЦентр», основная деятельность которого

— лабораторные и технологические исследования минерального сырья, угля, воды, стройматериалов, нефтепродуктов, прочих природных и техногенных объектов.

К разработке каждого СО ЗСИЦентр приступал в связи с возникающей производственной необходимостью и отсутствием требуемых стандартов. Начиналась работа в 1986 г. с разработки отраслевых фазовых СО железной руды и цеолитизированного туфа. Полученный опыт позволил перейти к изготовлению государственных (ГСО) и межгосударственных образцов. ЗСИЦентр является разработчиком 15 ГСО. Это породы (гранит, нефелиновый сиенит, доломит, аргиллит, цеолитовый туф); руды (железная, полиметаллическая, золото-серебряная, марганцевая); угли каменные (антрацит, марки Г, Д, Ж, ОС); зола угля.

Три СО (золото-серебряной руды, углей марки ОС и марки Д) включены в международный реестр «КООМЕТ» (Евроазиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений). В настоящее время ЗСИЦентром ведутся работы по изготовлению СО ильменитового и цирконового концентратов; угля марки Т.

## Отраслевые стандартные образцы химического и фазового состава электролита алюминиевых электролизеров

*И.С. Якимов, П.С. Дубинин, С.Д. Кирик*

*Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального  
университета, 660025, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95*

Основной технологией производства алюминия является электролиз криолито-глиноземного расплава. Технологическими параметрами, характеризующими химический состав электролита в ваннах, являются концентрации фторидов кальция, магния, иногда, лития и криолитовое отношение (КО), выражающее величину мольного отношения фторида натрия к фториду алюминия:

$$КО = \frac{C(\text{NaF, mol})}{C(\text{AlF}_3, \text{mol})} \quad (1)$$

Корректировка состава электролизных ванн осуществляется добавлением фтористых солей на основе экспресс-анализа химического состава проб

электролита, производимого методами количественного рентгенофазового анализа (КРФА), обычно с дополнительным флуоресцентным анализом фторидов кальция, магния. Заметим, что точность флуоресцентного метода для анализа КО — недостаточна. КО определяется на основе (1) из данных о химическом и фазовом составе. Охлажденный электролит содержит до 8-ми кристаллических фаз. Для калибровки КРФА применяются стандартные образцы с известным количественным химическим и фазовым составом (СОФС). Создание СОФС является проблемой, т.к. их невозможно получать путем смешения синтетических фаз из-за особеннос-

тей кристаллизации проб электролита из расплава, сильно влияющих на точность КРФА. В докладе сообщается о разработке и внедрении на ряде алюминиевых заводов комплекта отраслевых стандартных образцов (**ОСОФС**), полученных непосредственно из промышленного электролита. Аттестация КО и содержания фторидов кальция и магния производилась в соответствии с ГОСТ по данным межлабораторного химического анализа. Определение фазового состава выполнено с помощью ряда бес-

стандартных методов КРФА. Критерием точности определения фазового состава каждого СО является совпадение значений химического состава, рассчитанных из фазового состава по (1), с аттестованными значениями в пределах погрешности аттестации, составляющей, в среднем, по  $\text{CaF}_2$  0.23 %, по  $\text{MgF}_2$  0.15 %, по КО 0.017 ед.КО. Комплект ОСОФС электролита разработан в Российской алюминиевой отрасли впервые.

---

## Компьютерный тренажер «Жидкостный хроматограф»

Г.И. Барам<sup>1</sup>, И.Н. Азарова<sup>1</sup>, А.П. Петков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», 630090, Новосибирск, ул. Николаева, 8

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Важнейшей специфической проблемой аналитической химии является подготовка специалистов в области инструментального анализа. В полной мере это справедливо для ВЭЖХ.

Современный жидкостный хроматограф представляет собой сложное устройство, правильное функционирование которого определяет правильность результатов анализа. Обучение работе на этом дорогостоящем приборе требует много времени и расходуемых материалов. Очевидно, что процесс обучения можно существенно ускорить и удешевить с помощью компьютерных тренажеров, достаточно полно эмулирующих работу всех узлов хроматографа с учетом их метрологических характеристик. Такие известные компьютерные программы как DryLab®, ChromSword® и др. для этих целей не пригодны, т. к. эмулируют только сам хроматографический процесс.

Нами разработаны алгоритмы, необходимые для создания компьютерного тренажера, эмулирующего работу хроматографа "Милихром А-02" (ЗАО Инс-

титут хроматографии "ЭкоНова", г. Новосибирск) с колонкой 2x75 мм (ProntoSIL-120-5-C18 AQ) и элюентами А (0.2 М LiClO<sub>4</sub> и 0.005 М HClO<sub>4</sub> в воде) и Б (ацетонитрил). Алгоритмы позволяют генерировать хроматограммы 50 известных веществ и их смесей при фотометрическом детектировании (от 1 до 8 длин волн в диапазоне 190–360 нм) в изократическом и градиентном (до 20 кусочно-линейный участков) режимах во всех диапазонах скорости потока и температуры колонки.

Генерация хроматограмм осуществляется с учетом типичных ошибок оператора и погрешностей самого анализа (погрешность приготовления раствора образца, шум и линейность детектора, концентрационная линейность, «память» инжектора, негерметичность соединений и т. д.).

В тренажер включены анимированная в режиме реального времени схема работы всех узлов хроматографа, база данных «ВЭЖХ-УФ» на 500 веществ и программа предсказания удерживания и УФ спектров пептидов.

---

## Привлечение школьников к выполнению исследовательских работ по аналитической химии

И.Е. Кузьмина<sup>1</sup>, Л.Ю. Булдакова<sup>2</sup>, М.Ю. Янченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МОУ СОШ № 14, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

В условиях сокращения времени на изучение химии в 8–11 классах индивидуальная работа со школьниками, заинтересованными в дальнейшем обучении по химическим или связанным с химией специальностям (медицина, биология), представляется абсолютно необходимой. Привлечение школьников к систематическим исследованиям рекомендуется начинать как можно раньше. Такая «штучная» работа с учащимся позволяет не только расширить его знания, но и дает возможность уча-

щемуся проверить правильность его будущего выбора профессии.

Подбор тематики предлагаемых учащимся исследований требует от учителя большой фантазии, творческого отношения, поскольку необходимо совместить несколько требований: безусловная безопасность, актуальность исследования для ребенка и членов его семьи, развивающий характер задания, возрастная доступность, возможность сопоставления и обсуждения полученных результатов. Одним из вариантов такой исследовательской работы явля-

ется выполнение исследовательских работ по аналитической химии. Наличие большого количества достаточно разработанных несложных методик количественного или качественного определения различных элементов облегчает выполнение работы. При этом можно варьировать как сложность осваиваемой учащимся методики, так и объем выполненных экспериментов. Если объем работы значителен, то он может быть поделен между несколькими учащимися. При этом также возникает элемент

соревновательности между отдельными учащимися, помогающий более успешному усвоению полученных новых знаний.

Данный подход в течение нескольких лет успешно использован нами при выполнении школьных исследовательских работ по аналитической химии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что после выполнения работ учащиеся более осознанно и ответственно подходят к возможному выбору направления их дальнейшего обучения.

---

## **Аналитическая химия в общехимической подготовке студентов медицинского университета**

**В.А. Немов**

*Дальневосточный государственный медицинский университет,  
680000, Хабаровск, ул. Муравьева-Амурского 35*

В медицинских университетах общехимическая подготовка студентов — будущих провизоров включает аналитическую химию как самостоятельную дисциплину. Будущие врачи-лечебники, педиатры, стоматологи, гигиенисты изучают аналитическую химию фрагментарно и преимущественно в курсе общей химии, который представляет собой совокупность разделов неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии. Вопросы, касающиеся аналитической химии, рассматриваются в лекционном курсе (на 10 лекциях из 19 — 52,6 %), на лабораторно-практических занятиях (на 17 занятиях из 37 — 46 %), в элективах и УИРС (около 50 %). В этих видах учебной деятельности рассматриваются вопросы качественного анализа биогенных и токсичных элементов и их веществ, вопросы классического количественного (в основном объемного) анализа (5 занятий) и вопросы физико-химического анализа (7 занятий: кондуктометрия, потенциометрия, полярография, вольтамперометрия, фотоэлектроколориметрия и хроматография).

Для эффективного усвоения учебного материала по основам аналитической химии на кафедре подготовлены и используются учебные пособия с грифом УМО [1, 2, 3], методические разработки к отдельным лабораторным работам, видеофильмы

по объемным методам анализа, вольтамперометрии, привлекаются видеофильмы других разработчиков, тесты контроля знаний.

Успешное изучение физико-химических методов анализа может быть организовано на основе модульного принципа, когда студент используя набор отдельных блоков-модулей приборного оборудования в соответствии со специальными схемами может сам собрать соответствующую экспериментальную установку и реализовать тот или иной аналитический метод. Такой подход поднимает уровень аналитического практикума, значительно удешевляя его и позволяя представлять в виртуальном виде.

### **Литература**

1. Немов В.А., Тюрина Е.Ф., Иванова Н.С. Практикум по общей химии. Часть 1. Аналитическая химия. Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 2006 г. (102 с.)
2. Немов В.А., Червонецкая Л.Г., Ткачева М.В. Справочник по общей, физической и коллоидной химии. Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 2006 г. (252 с.)
3. Немов В.А., Тюрина Е.Ф. Практикум по общей химии. Коллоидная химия. Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 2006 г. (152 с.)

## К вопросу о классификации методов количественного элементного анализа

М.П. Покровский

Институт геологии и геохимии УрО РАН им. акад. А.Н. Заварицкого,  
620075, Екатеринбург, Почтовый пер., 7

*Метод — это совокупность приемов (операций), направленная на решение какой-либо задачи [2, 3].* Характеристиками любого метода могут служить: задача, решаемая методом; сущность метода; его метрологические особенности (материал, необходимый для реализации на нем метода; диапазон действия метода; чувствительность метода; погрешности метода); производительность, экспрессность метода; материальные затраты на проведение метода; безопасность метода и некоторые другие [3]. *Метод элементного анализа (МЭА)* — это метод, имеющий своей задачей определение химического элемента. *По точности* определения элемента МЭА можно разделить на количественные, полуколичественные (приближенно-количественные) и качественные. *По локальности* МЭА можно разделить на валовые и локальные. Далее рассматривается классификация только методов валового количественного элементного анализа (МВКЭА).

МВКЭА в общем случае включают в себя предварительное преобразование анализируемого вещества и собственно анализ. Классификация МВКЭА предлагается только для методов собственно анализа — по физической сущности [2] методов с использованием принципов и элементов подхода, использованных в работах [1, 4].

МВКЭА предлагается делить на *химические* (гравиметрические, титриметрические, фотомет-

рические (абсорбиметрические, нефелометрические, турбидиметрические)); *физико-химические* (электрохимические (полярографические, кулонометрические, потенциометрические, кондуктометрические, электрогравиметрические); люминесцентные, кинетические методы, возможны и др.); *физические* (спектральные (оптические спектральные и рентгеноспектральные), ядернофизические (радиметрические, активационные, абсорбционно-дисперсионные; комбинированные физические); *комбинированные*.

Предложенная классификация методов элементного анализа отличается от всех известных автору.

### Литература

1. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 240 с.
2. Покровский М.П. Лабораторные методы исследования полезных ископаемых. Часть 1. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2001. 76 с.
3. Покровский М.П. // Известия УГГГА. 2002. Вып.15. Серия «Геология и геофизика». С.17–25.
4. Якубович А.Л. и др. Ядерно-физические методы анализа горных пород. 3-е изд-е. М.: Энергоиздат, 1982. 264 с.

---

## Учебно-лабораторные комплексы по естественнонаучным дисциплинам для нужд высшего образования на основе электрохимических методов анализа

М.И. Тартынова, А.А. Бакибаев, А.Ю. Яговкин, В.А. Яновский, Д.М. Медведев,  
В.В. Жук, А.П. Асташкина

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

Основой повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов в настоящее время становится применение педагогических средств, направленных на формирование и развития у студентов навыков поисковой деятельности, самостоятельного получения знаний и их применения для решения проблемных задач. Такие методы

обучения эффективно реализуется только с помощью компьютерных технологий. Авторами разработаны уникальные компьютеризированные учебно-лабораторные комплексы «Экология», «Биотехнология», «Электрохимический стенд», которые позволяют проводить практикумы, лабораторные и исследовательские экспериментальные работы по

курсам естественнонаучных дисциплин на новом качественном уровне. В основе работы комплексов лежат электрохимические методы анализа, так как они способны обеспечить определение огромного числа как неорганических, так и органических опасных веществ с высокой селективностью. Электрохимические методы позволяют оперативно судить о состоянии культуральной среды в любой промежуток времени протекающего биотехнологического процесса. По электрохимическим параметрам делается вывод о скорости и качестве химического процесса, определяются моменты завершения и перенаправления процесса. Каждый учебно-лабораторный комплекс содержит объект исследования,

подключенный к универсальному измерительному блоку с контроллером, соединенным с компьютером. Программное обеспечение позволяет производить гибкое управление комплексом и обработку полученной информации (построение графиков и таблиц, первичную обработку графиков, линеаризацию зависимостей и их статистическую обработку, построение результирующих графиков). Методическое обеспечение включает большое количество работ, адаптированных к конкретному комплексу. Внедрение учебно-лабораторных комплексов позволит интенсифицировать учебный процесс, расширить научно-исследовательскую работу студентов.

---

## Основные подходы разработки лабораторной информационно-управляющей системы (ЛИУС) «Химик-аналитик»

*А.Г. Терещенко*

*НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, 634028, г. Томск, пр. Ленина 2а*

Усиление роли качества продукции и увеличение объема информационных потоков определяют актуальность разработки программного обеспечения для испытательных аналитических лабораторий, которые ответственны за контроль показателей качества сырья, технологических процессов и продукции. Разработка АРМ/ЛИС/ЛИУС «Химик-аналитик» началась в 1999 году, когда в России уже ощущалась потребность в таком программном обеспечении, а западные LIMS еще не были представлены на российском рынке.

В основе разработки ЛИУС «Химик-аналитик» были заложены следующие основные подходы:

- ориентация на российские испытательные аналитические лаборатории;
- информационное сопровождение количественного химического анализа;
- возможность адаптации ЛИУС под требования конкретных лабораторий;
- реализация в ЛИУС требований нормативной

документации РФ, касающейся испытательных лабораторий;

- возможность интеграция ЛИУС с общезаводскими информационными системами.

При реализации данных подходов были разработаны цикл жизни пробы и цикл жизни методики анализа. Цикл жизни пробы отражает основной процесс — прохождение и преобразование информации по этапам прохождения пробы. Цикл жизни методики анализа включает в себя ряд так называемых вспомогательных работ, которые, тем не менее, являются обязательными для аккредитованных лабораторий (внутрилабораторный контроль, учет реактивов и др.). Обязательные процедуры и структуры жизненных циклов образуют жесткое ядро ЛИУС, в то же время это ядро окружает гибкая оболочка, позволяющая учитывать потребности различных испытательных лабораторий, в том числе экологических и санитарных.

# СОДЕРЖАНИЕ

---

## Пленарные доклады

---

<b>Проблемы экспрессной аналитики обнаружения взрывчатых веществ</b> <i>В.М. Грузнов, М.Н. Балдин</i> .....	3
<b>Закономерности электроосаждения и электроокисления бинарных электролитических осадков</b> <i>Н.А. Колтакова</i> .....	3
<b>Супрамолекулярные сорбенты на основе дисперсных неорганических оксидов с фиксированными полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами в неорганическом анализе</b> <i>В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук</i> .....	4
<b>Химический состав функциональных материалов, его макро-, микро-, наноструктурная организация и методы определения</b> <i>В.В. Малахов</i> .....	5
<b>Атомно-спектрометрические методы анализа высокочистых веществ и функциональных материалов</b> <i>А.И. Сапрыкин</i> .....	6
<b>Поликапиллярные колонки для экспрессной газовой хроматографии и их возможности</b> <i>В.Н. Сидельников</i> .....	7
<b>Определение химических форм микроэлементов в объектах окружающей среды. Современное состояние вопроса</b> <i>О.В. Шуваева</i> .....	7

## Химические и физико-химические методы

---

<b>Новый класс аналитических реагентов — азосоединения на основе димедона</b> <i>Р.А. Алиева, К.Т. Махмудов</i> .....	9
<b>Квантово-химические расчеты таутомерных форм азопроизводных ацетилацетона и их комплексообразование с церием (III)</b> <i>Р.А. Алиева, Ф.Г. Пашаев, А.Г. Гасанов, П.Г. Гасанов, К.Т. Махмудов</i> .....	10
<b>Изучение сорбции висмута полистирол-азо-салицилальдоксимом</b> <i>В.Ю. Аникин, Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский</i> .....	11
<b>Спектрофотометрическое определение селена в природных объектах</b> <i>Т.В. Антонова, В.С. Коваленко, Е.Ю. Антонюк</i> .....	11



<b>Определение серы и углерода методом инфракрасной абсорбции</b> <i>Т.А. Бабкина, И.В. Полежаева, Т.В. Исакова</i>	12
<b>Влияние природы полимерной матрицы на селективность сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот</b> <i>Н.В. Баранова, Л.К. Неудачина</i>	13
<b>Выбор оптимальных условий сорбции висмута полимерными хелатообразующими сорбентами на основе сополимера стирола с дивинилбензолом</b> <i>Ж.В. Блинова, Н.Н. Басаргин, В.Ю. Аникин, Ю.Г. Розовский</i>	13
<b>Анализ анионного состава внутриклеточной жидкости водного растения (<i>Elodea Canadensis</i>) реки Енисей физико-химическими методами</b> <i>Л.Г. Бондарева, А.Г. Сургутскова, Г.В. Бурмакина, О.П. Калякина, А.И. Рубайло</i>	14
<b>Экстракционно-электрофоретическое предварительное концентрирование золота смешанными мицеллами Triton N-42+AOT</b> <i>А.И. Булавченко, А.Т. Арымбаева</i>	15
<b>Определение углерода в карбидах тугоплавких металлов</b> <i>Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко</i>	15
<b>Методы определения ароматических альдегидов. Место фотометрии</b> <i>А.А. Бурмистрова, С.Ю. Доронин</i>	16
<b>Локальная диагностика методом КР-микроспектроскопии продуктов реакций монохлорида индия с хлоридами ряда элементов</b> <i>Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев</i>	16
<b>Вещественный анализ продуктов реакций, протекающих в среде агрессивных сжиженных газов, методом КР-спектроскопии</b> <i>Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев, В.Н. Стрекаловский</i>	17
<b>Применение новых фосфорорганических соединений для экстракционного группового концентрирования благородных металлов</b> <i>И.Ю. Воронова, В.И. Меньшиков, С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова</i>	18
<b>Современные приборы для термического анализа производства «NETZSCH», Германия</b> <i>В.П. Вяткин</i>	18
<b>Оптические чувствительные элементы на основе полиметакрилатной матрицы</b> <i>Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина, Г.М. Мокроусов</i>	19
<b>Определение функциональных кислородсодержащих групп нанокмпозиционных углеродных материалов</b> <i>Т.С. Головизина, Л.М. Левченко, В.Н. Митькин, В.Е. Керженцева</i>	20
<b>Концентрирование некоторых переходных металлов на модифицированном полисилоксане</b> <i>А.Я. Голуб, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук</i>	20
<b>Исследование сорбционного концентрирования серебра (I) и палладия (II) из азотнокислых растворов на анионитах при их совместном извлечении</b> <i>Н.Г. Горяева, О.Н. Кононова</i>	21

<b>Особенности кинетики окисления в кислородной плазме молекул аренов в нанофрагментах пекового волокна</b> <i>В.М. Григорьев, В.П. Бervено, М.В. Корниевич, Л.И. Шукин</i>	21
<b>О возможности анализа поверхностей твердых материалов методом ИК-спектроскопии</b> <i>Е.Е. Гринберг, В.Б. Жаданов</i>	22
<b>Систематические ошибки термогравиметрического анализа координационных соединений платиновых металлов связанные с сорбцией газов и образованием прочных соединений</b> <i>А.И. Губанов</i>	23
<b>Влияние природы растворителя на светопоглощение и флуоресценцию N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-анизидина</b> <i>Е.В. Дедюхина, О.В. Евдокимова, Н.В. Печищева, Л.К. Неудачина, Е.В. Осинцева, К.Ю. Шуняев</i>	23
<b>Применение физико-химических методов в анализе наночастиц серебра и хромата свинца, полученных в обратных мицеллах Triton N-42</b> <i>М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская, А.И. Булавченко</i>	24
<b>Разработка и оптимизация условий пробоподготовки для определения общего содержания селена в растительном сырье и БАД методом ИВ</b> <i>В.И. Дерябина</i>	25
<b>К исследованию состава неупорядоченных фаз оксидов методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света</b> <i>Л.В. Ермакова, В.Н. Стрекаловский, Э.Г. Вовкотруб, В.Г. Бамбуров</i>	25
<b>Влияние ионных равновесий на качество химического анализа</b> <i>Н.А. Ермакова, Л.А. Волкова</i>	26
<b>Интерактивно-графический интерфейс программы DDM полнопрофильного анализа поликристаллов</b> <i>А.Н. Залого, Л.А. Соловьев, И.С. Якимов, Я.И. Якимов</i>	26
<b>ИК-спектры поглощения оксихлоридов LaOCl и SmOCl</b> <i>И.Д. Закирьянова, В.А. Кочедыков</i>	27
<b>Количественный анализ промышленных оксидов РЗЭ</b> <i>И.Д. Закирьянова, В.А. Кочедыков, И.В. Корзун</i>	27
<b>Применение нового волокнистого хитозан-углеродного сорбента для концентрирования меди (II)</b> <i>Л.А. Земскова, А.В. Войт, Т.Б. Емелина, Л.Н. Куриленко</i>	28
<b>ИК-спектроскопические исследования наногибридных композиционных материалов с полимеркремнеземной матрицей</b> <i>Б.Д. Кабулов, К.А. Ахунджанов, Ф. Юнусов, С.В. Залялиева, С.С. Негматов, О.О. Шпигун</i>	29
<b>Изменение электропроводности углеродного волокна при модификации в кислородной плазме</b> <i>С.С. Квон, В.П. Бervено, Л.И. Шукин</i>	29

<b>Структурно-термодинамический анализ тяжелых нефтяных остатков методом импульсного ядерного магнитного резонанса</b> <i>Р.А. Кемалов, С.М. Петров, С.В. Борисов, А.Ф. Кемалов</i>	30
<b>Новые материалы для полупроводникового анализа</b> <i>И.А. Кировская, О.Т. Тимошенко, Т.Н. Филатова, Е.Г. Шубенкова, О.Н. Дубина, А.В. Шеденко, И.Ю. Касатова, А.Л. Чалова</i>	30
<b>Селективный анализ и каталитическое обезвреживание на полупроводниках</b> <i>И.А. Кировская, Т.Л. Букашкина, Е.И. Быкова, Е.В. Миронова, С.О. Подгорный, И.А. Кубрина</i>	31
<b>Первичные преобразователи сенсоров — датчиков на основе системы GaSb–ZnTe</b> <i>И.А. Кировская, Л.В. Новгородцева, М.В. Васина</i>	32
<b>Исследование сорбционных свойств природных сорбентов</b> <i>М.А. Киселёва, Л.Н. Скворцова, Л.Н. Наумова, Л.Н. Гаева</i>	32
<b>Определение тория (IV) в контурных водах АЭС после предварительного концентрирования полимерными хелатными сорбентами</b> <i>О.В. Кичигин, О.А. Носова</i>	33
<b>Реакционная способность молекул аренов в нанофрагментах углеродного волокна</b> <i>С.Е. Когодеев, В.П. Бervено, Л.И. Шукин, М.В. Корниевич</i>	34
<b>Определение кислорода и азота в тугоплавких соединениях</b> <i>Т.В. Колмогорова, Л.Ю. Булдакова, В.Т. Суриков, М.Ю. Янченко</i>	34
<b>Результаты использования комплекса современных методов анализа для изучения РЗЭ-составляющей природных монацитов</b> <i>Г.Р. Колонин, М.А. Федорин, С.Н. Никандров, Ю.П. Колмогоров, С.В. Палесский, Г.П. Широносова, В.А. Бобров</i>	35
<b>Фотометрическое определение железа (III) с барбитуровой кислотой</b> <i>Н.М. Коротченко, Н.А. Скорик</i>	35
<b>Фотометрическое определение меди (II) с виолуровой кислотой</b> <i>Н.М. Коротченко, Н.А. Скорик</i>	36
<b>Зависимость характеристик сорбции Cr (III), Cr (VI) и P (V) от квантово-химических параметров ФАГ полимерных сорбентов</b> <i>Н.И. Косолапова, Н.Н. Басаргин, В.Ю. Аникин</i>	37
<b>Методы установления строения координационных соединений железа (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с производными бис(пиразол-1-ил)метана и 1,2,4-триазола</b> <i>Л.Г. Лавренова</i>	37
<b>Влияние способа синтеза на сорбционные способности модифицированных полисилоксанов</b> <i>Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук</i>	38
<b>Исследование процесса карбонизации нефтяных остатков методами спектроскопии и оптической микроскопии</b> <i>Ю.А. Лебедев, А.Н. Чувывров, А.А. Мухамедзянова</i>	38

**Физико-химическая диагностика наноконпозиционных углеродных материалов**

*Л.М. Левченко* ..... 39

**Сорбционное концентрирование Au (III), Ag (I), Pd (II), Pt (II) супрамолекулярными сорбентами с функциональными группами 8-оксихинолина**

*В.Н. Лосев, Г.В. Волкова, С.Л. Дидух, С.И. Метелица, Н.В. Мазняк, Е.В. Буйко* ..... 40

**Сорбция палладия (II) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и первичными аминогруппами**

*В.Н. Лосев, Е.В. Буйко* ..... 40

**Молекулярно-спектроскопическое и атомно-спектроскопическое определение металлов платиновой группы, золота и серебра в виде тиомочевинных комплексов**

*В.Н. Лосев, М.П. Прокушкина, Н.В. Мазняк, Е.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, Г.В. Волкова, А.К. Трофимчук* ..... 41

**Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами 4,7-диметил-1,10-фенантролина**

*В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Н.В. Мазняк, В.Н. Лещенко* ..... 41

**Сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина**

*В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко, В.Н. Лещенко* ..... 42

**Сорбционно-фотометрическое определение кобальта и палладия с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами нитрозо-R-соли**

*В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, В.Н. Лещенко* ..... 43

**Влияние различных факторов на метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения элементов с использованием химически модифицированных кремнеземов**

*В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, С.И. Метелица* ..... 43

**Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием супрамолекулярного сорбента с функциональными группами 8-оксихинолина**

*В.Н. Лосев, С.И. Метелица, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лещенко* ..... 44

**Сорбционно-фотометрическое определение висмута (III) с использованием кремнезема, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами, и дитизона**

*В.Н. Лосев, Ю.Д. Макаренко* ..... 45

**Развитие методов определения осмия в продуктах Норильского промышленного района**

*Д.Ф. Макаров, О.В. Ковалева, Л.В. Зайцева, В.В. Красавин* ..... 45

**Пробирное коллектирование драгоценных металлов медно-никелевых руд смесью сульфидов меди, никеля и железа**

*Д.Ф. Макаров, К.С. Феоктистов, И.А. Муллагулов* ..... 46

**Определение благородных металлов с предварительным концентрированием на сорбентах ПОЛИОРГС***А.Ю. Метелев, С.А. Сарин, Н.В. Полякова* ..... 46**Определение благородных металлов в диктионемовых черных сланцах с применением окислительного фторидного разложения***В.Н. Митькин, С.Б. Заякина, А.А. Галицкий, В.Г. Цимбалит, Л.М. Левченко, К.С. Фокин, В.Д. Шаповалов, Ю.В. Нестеров, А.И. Образцов, В.И. Власюк* ..... 47**Сорбционная активность модифицированного ионами железа торфа в процессах очистки сточных вод от щавелевой кислоты***Л.Б. Наумова, Г.М. Мокроусов, В.Н. Баталова, Е.А. Диденко* ..... 48**Изучение сорбции-десорбции воды на исходных и модифицированных ионами железа (III) и алюминия образцах торфа***Л.Б. Наумова, Т.С. Минакова, И.А. Екимова, Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, А.А. Тычинская* ..... 48**Кисотно-основные равновесия фенолов в пропиленкарбонате***Г.Б. Недвецкая* ..... 49**Предварительное разделение и концентрирование ионов переходных металлов на модифицированных полисилоксанах***Л.К. Неудачина, Н.В. Лакиза* ..... 49**Оценка возможности потенциометрического редоксметрического титрования на основании степени протекания реакции***И.А. Никифорова, М.Н. Пашикина* ..... 50**Термический анализ пространственно-затрудненных фенолов — стабилизаторов полимерных материалов***О.Н. Никуличева, В.П. Фадеева, А.П. Крысин* ..... 51**Определение цистеина в комплексных соединениях***Г.В. Новикова, А.И. Петров, Н.Н. Головнев* ..... 51**Комплексный подход к анализу катализаторов, содержащих драгоценные металлы, и продуктов их переработки***Е.Г. Образовский, Г.И. Акулова, Т.Б. Срывцева* ..... 52**Кисотно-основные свойства и комплексообразование 2,4-N,N,N',N'-тетрабис(2-карбоксиэтил)диаминоазобензол-4'-сульфокислоты***Е.В. Осинцева, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук* ..... 52**Экстракционно-фотометрическое определение салициловых кислот***С.П. Перемитина, Т.Н. Волгина, В.Т. Новиков* ..... 53**Спектрофотометрическое определение марганца (III) в виде комплексов с фосфонатными лигандами***Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, А.С. Стариков* ..... 54**Сорбционное концентрирование золота (I) и серебра (I) из тиосульфатных растворов на анионитах***К.В. Приходько, Д.М. Каширин, К.А. Шатных, О.Н. Кононова* ..... 54**Вещественный анализ методом спектроскопии КРС при повышенных температурах и давлениях паров***А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова* ..... 55

<b>Исследование растворов <math>\text{PCl}_5</math> в расплавленном <math>\text{TbCl}_3</math> методом КРС-спектроскопии</b> <i>А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова</i>	55
<b>Определение добавки в легированном селениде галлия</b> <i>Е.И. Сачкова, Э.В. Горчаков, Т.Д. Малиновская</i>	56
<b>Гидротроп-индуцированные мицеллярные фазы на основе АПАВ для целей концентрирования</b> <i>В.С. Старова, С.А. Куличенко</i>	57
<b>Исследование изотермы сорбции стронция сорбентом полистирол-азо-2,3-диоксинафтолом</b> <i>О.В. Тарасова, Н.Н. Басаргин, В.Ю. Аникин, Ю.Г. Розовский</i>	57
<b>О методах определения серы в органических соединениях</b> <i>В.П. Фадеева, В.Д. Тихова, О.Н. Никуличева, Е.А. Кузьмина, В.И. Вершинин</i>	58
<b>Идентификация хамазулена в эфирных маслах с использованием УФ-спектроскопии</b> <i>Е.П. Федянина, Д.Г. Слащунин, А.А. Ефремов, С.В. Качин</i>	58
<b>Химический анализ продуктов обжига карбонатсодержащего сырья</b> <i>Б.К. Хожиметова, А.М. Эминов, А.А. Эминов</i>	59
<b>Прогнозирование возможности использования дигептилдитиофосфатных комплексов в обменных экстракционных реакциях</b> <i>В.К. Чеботарёв, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, И.Ю. Полякова, И.В. Воронкина, Р.А. Терентьев, Я.Н. Опекунова, Н.Н. Аветисян</i>	60
<b>Теоретическое обоснование возможной избирательности индивидуальных комплексонометрических титрований с помощью трилона Б</b> <i>В.К. Чеботарев, Р.А. Терентьев, Е.Г. Ильина, А.Е. Пасека, И.Ю. Полякова, Я.Н. Опекунова, Н.Н. Аветисян</i>	60
<b>Термолиз комплексных соединений металлов с изотиоцианатохромат (III)-ионом</b> <i>Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев</i>	61
<b>Термический анализ на воздухе соединений состава <math>[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]</math></b> <i>Е.В. Черкасова, Б.Г. Трясунов, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова</i>	62
<b>Определение некоторых минеральных и органических компонентов нефти различных месторождений</b> <i>А.П. Черняев, А.Г. Кузнецов, Г.И. Маринина</i>	62
<b>Приготовление и использование сорбционного материала с азот-, серосодержащими функциональными группами</b> <i>Л.П. Шаулина, И.А. Порунова, Е.И. Бирюкова, С.А. Живетьева, С.В. Амосова</i>	63
<b>Исследование реологических и электрофизических свойств высоковязкой нефти</b> <i>Р.Н. Ширяева, С.Р. Файзуллина</i>	63
<b>Спектрофотометрическое определение нитрит-ионов в виде хелата нитрозорезорцина с цирконил-ионами</b> <i>Г.Н. Шрайбман, Н.С. Ефимкина, Е.П. Дягилева</i>	64

**Информационно-поисковая система качественного и  
бесстандартного количественного рентгенофазового анализа***И.С. Якимов, П.С. Дубинин* ..... 65

---

**Спектрометрические методы**

---

**Спектроскопическое исследование серпентинитов пород  
Арватенского и Кутчинского месторождения Узбекистана***И.Г. Ахмедов, З.Р. Кадырова, Н.Т. Ходжаев, Ф.И. Эркабаев* ..... 66**Применение микроволновой подготовки для определения  
элементов в активированных углях методом атомно-эмиссионной  
спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой***Т.А. Бабкина, М.А. Савинов* ..... 66**Определение ионов кобальта, никеля и меди в воде  
сорбционно-цветометрическим методом***Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева* ..... 67**Химико-атомно-эмиссионный анализ высокочистого  $\text{GeF}_4$** *А.Д. Буланов, И.И. Евдокимов, А.Ю. Лашков, М.М. Липатова, В.Г. Пименов* ..... 68**Возможности современной атомно-эмиссионной  
спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой***Г.Л. Бухбиндер* ..... 68**Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного спектрального  
анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания***В.Г. Гаранин, Е.М. Мандрик* ..... 69**Разработка и аттестация методики определения примесей в меди марки  
М1 атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой***О.В. Глазкина, И.В. Черепанова, Т.Н. Коломина* ..... 70**Центр ядерно-физических методов анализа на базе  
исследовательского реактора НИИ ядерной физики ТПУ***Г.Г. Глухов, В.Г. Меркулов, Ю.А. Цибульников* ..... 70**Современное состояние и развитие масс-спектрометрии  
с индуктивно связанной плазмой на УЭХК***В.М. Голик, С.А. Трепачев, С.В. Голик* ..... 71**Определение концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в поверхностных  
слоях катализаторов  $\text{Pd/Ce-Zr-O/Al}_2\text{O}_3$  методом РФЭС***Р.В. Гуляев, А.И. Стадниченко, С.В. Коцеев, А.И. Боронин* ..... 72**Информативность рентгенофлуоресцентного анализа порошков сухого молока***Т.Н. Гуничева, Г.В. Пашкова* ..... 72

<b>Многоэлементное атомно-эмиссионное определение растворенных металлов в водах</b> <i>С.В. Дрогобужская, О.Л. Панченко</i>	73
<b>Определение примесей в чистых цветных и редких металлах и их соединениях</b> <i>С.В. Дрогобужская, И.Р. Елизарова</i>	73
<b>Аналитические возможности спектрометров ЭДПРС</b> <i>Б.Ж. Жалсараев, Ж.Ш. Ринчинова</i>	74
<b>Рассеяние и поляризация рентгеновского излучения на вогнутой мишени</b> <i>Б.Ж. Жалсараев</i>	75
<b>Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в аналитической практике ОАО АНХК при анализе нефти и нефтепродуктов</b> <i>Э.Р. Замятина, М.С. Глазкова, В.С. Тихонов</i>	75
<b>Дуговой двухструйный плазмотрон в анализе дисперсных геологических объектов</b> <i>С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин</i>	76
<b>Применение оптико-эмиссионного спектрометра с МАЭС для аналитического контроля производства серебра в ОАО «Красноярский завод цветных металлов»</b> <i>Т.П. Землянко, К.В. Подорожняк, Т.Н. Кычкина</i>	76
<b>Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов</b> <i>А.Г. Змитрович, А.А. Пупышев</i>	77
<b>Новый подход к определению элементарной серы в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа</b> <i>Н.И. Каталевский, А.А. Клёнкин, И.В. Кораблина</i>	78
<b>Одновременное определение содержания редких элементов и U–Pb изотопных отношений цирконов по единичному зерну методом ЛА–ИСП–МС</b> <i>В.И. Киселев, Г.М. Вовна, М.А. Мишкин, Е.Ю. Ковалева</i>	78
<b>Анализ геологических образцов с использованием спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС и ИСП–МС)</b> <i>О.А. Козьменко, И.В. Николаева, С.Ф. Нечепуренко, С.В. Палесский</i>	79
<b>Атомно-абсорбционное определение каталитических компонентов (Pd, Ti, Cu) в смесях на основе фенола</b> <i>Т.М. Корда, Н.И. Петрова, Н.Ф. Бейзель, А.И. Сапрыкин</i>	80
<b>О погрешности регистрации рентгеновского излучения на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA–8100</b> <i>В.Н. Королюк, Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова, Е.Н. Нигматулина</i>	80
<b>Оптимизация условий CHN-анализа синтетических материалов</b> <i>О.С. Кошечева, А.И. Сапрыкин</i>	81
<b>Использование отрицательной химической ионизации для определения концентрации токсичных хлорфторуглеродов в воздухе рабочей зоны</b> <i>А.С. Кудрявцев, А.Л. Макась, М.Л. Трошков</i>	81



<b>Многоканальные спектрометры для атомно-эмиссионного анализа</b> <i>В.А. Лабусов, А.Н. Путьмаков, И.А. Зарубин</i>	82
<b>Влияние физико-химических свойств твердой пробы на параметры лазерно-индуцированной плазмы</b> <i>Т.А. Лабутич, А.М. Попов, А.А. Горбатенко, Н.Б. Зоров</i>	83
<b>Химическое дифференцирование в спектроскопии диффузного отражения комплексов Pd (II), Au (I), Ag (I), Cu (I) с дипропилдисульфидными и меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, и тиокетоном Михлера</b> <i>В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, О.В. Буйко</i>	83
<b>Внедрение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в ОАО «Красноярский завод цветных металлов»</b> <i>М.П. Лосева, В.А. Коротков, М.Л. Блохина</i>	84
<b>Анализ метана в воздухе с помощью масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении</b> <i>А.Л. Макарь, А.С. Кудрявцев, М.Л. Трошков</i>	84
<b>Опыт эксплуатации рентгеновского спектрометра MXF-2400 японской фирмы «Shimadzu» в условиях экспресс-лаборатории ККЦ-2 ОАО «ЗСМК»</b> <i>В.В. Мандрыгин, Л.И. Орлова, Г.В. Заяц, В.И. Глазкин</i>	85
<b>Особенности спектрального определения свинца в почвах города и компонентах водных экосистем, испытывающих различную антропогенную нагрузку</b> <i>А.А. Махнач, Т.В. Макаренко</i>	85
<b>Рентгенорадиометрическое и нейтронно-активационное определение благородных металлов</b> <i>А.Ю. Метелев, С.А. Сарин</i>	86
<b>Выбор оптимальных условий ИСП-МС анализа при использовании прибора с магнитным сектором: определение редких и рассеянных элементов в природных средах</b> <i>И.Н. Мысовская, Е.В. Смирнова, В.И. Ложкин</i>	87
<b>Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа примесей в объектах окружающей среды на энергодисперсионных спектрометрах типа СРВ</b> <i>А.И. Наумик, А.А. Веригин, Е.О. Маджара, Е.П. Белявцев, А.В. Фурсов, В.А. Кузьминых</i>	87
<b>Современное аналитическое оборудование компании Horiba Jobin Yvon</b> <i>М.Ю. Нехин</i>	88
<b>Определение изотопного состава урана, тория и трансурановых элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)</b> <i>И.В. Николаева, О.С. Чирко, С.В. Палесский, А.И. Сапрыкин, Ф.В. Сухоруков</i>	89
<b>Автоматизация рабочего места химика-спектроскописта с целью созданию высокоэффективных методик анализа для различных объектов</b> <i>В.И. Отмахов, М.Н. Головчинер, Е.В. Петрова</i>	89

<b>Сравнение результатов микроэлементного анализа твердых геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС) при разной пробоподготовке</b> <i>С.В. Палесский, И.В. Николаева, Н.В. Попов</i>	90
<b>Метрологическое исследование методики анализа порошков сухого молока рентгенофлуоресцентным методом</b> <i>Г.В. Пащикова, Т.Н. Гуничева, А.В. Клещина</i>	91
<b>Оценка стабильности излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе порошков сухого молока</b> <i>Г.В. Пащикова, Т.Н. Гуничева</i>	91
<b>Концентрирование примесей отгонкой матрицы в элементном анализе высокочистых веществ</b> <i>В.Г. Пименов</i>	92
<b>Определение хлора в оксиде германия методом капиллярного электрофореза</b> <i>Е.В. Полякова, О.В. Шуваева, А.И. Сапрыкин</i>	92
<b>Коррекция влияния основы пробы на аналитический сигнал в спектрометрических методах с лазерным пробоотбором</b> <i>А.М. Попов, Т.А. Лабукин, А.А. Горбатенко, Н.Б. Зоров</i>	93
<b>Применение сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа при поисках золотых и золото-серебряных месторождений и изучении технологических свойств руд</b> <i>С.И. Прокопчук, В.П. Рогова, Ю.Л. Николаев</i>	94
<b>Разработка методик определения содержания Li, K, Na, Ca, Sc в алюминиевых сплавах методом атомной эмиссии с ИСП</b> <i>Н.Б. Романова, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуляев</i>	94
<b>ИК-спектроскопический и рентгеноструктурный анализ полимер-темплитированного нанопористого TiO<sub>2</sub></b> <i>О.Н. Рузимурадов</i>	95
<b>Исследование наноразмерных тонких пленок SiO<sub>2</sub> на поверхности монокристаллического кремния методами Фурье и Рамановской спектроскопий и лазерной эллипсометрии</b> <i>Е.В. Саврук</i>	96
<b>Радиохимическое нейтронно-активационное определение примесей в чистом уране</b> <i>И.И. Садыков, А.В. Рахимов</i>	96
<b>Автоматизированный ионизационный альфа-спектрометр для анализа ультранизких альфа-излучающих примесей в уране и его соединениях</b> <i>А.В. Сапрыгин, В.Э. Залецкий, В.Ю. Овчинников, М.С. Соколов</i>	97
<b>Определение содержания изотопов урана в пробах окружающей среды с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения</b> <i>А.В. Сапрыгин, С.А. Трепачев, Т.А. Кисель, С.В. Голик, А.В. Просвирякова</i>	98

<b>Разработка методики масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения содержания <math>^{241}\text{Pu}</math> в гексафториде урана</b> <i>А.В. Сапрыгин, С.А. Трепачев, С.Л. Иванов, С.В. Голик</i>	98
<b>К выбору оптимальных условий пробоподготовки кварца при определении примесей методами ИСП–МС и ПФ</b> <i>Ю.В. Сокольников</i>	99
<b>Оценка качества нейтронно-активационного анализа на примере исследования стандартных образцов</b> <i>А.Ф. Судыко</i>	99
<b>Определение примесных и легирующих элементов в кристаллах селенида цинка</b> <i>В.Т. Суриков, Н.И. Москаленко, В.И. Соколов, В.В. Гудков</i>	100
<b>Установление чистоты кремния и его соединений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой</b> <i>В.Т. Суриков</i>	101
<b>Контроль чистоты иттрия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой</b> <i>В.Т. Суриков</i>	101
<b>Определение содержания лития с переменным изотопным составом в образцах методом ICP–MS</b> <i>В.Т. Суриков</i>	102
<b>Пневматические распылители с внутренним введением газа в жидкость для аналитической спектрометрии с индуктивно связанной плазмой</b> <i>В.Т. Суриков, Н.И. Москаленко</i>	102
<b>Определение серы и хлора в гексафториде урана методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой (HR–ICP–MS)</b> <i>С.А. Трепачев, С.В. Голик, Н.В. Кузьмина</i>	103
<b>Комплексное определение состава РЗЭ в монацитах методами ИНАА, РФА–СИ и ICP–MS</b> <i>М.А. Федорин, Г.Р. Колонин, Ю.П. Колмогоров, С.В. Палесский, В.А. Бобров</i>	104
<b>АЭС анализ высокочистых оксидов с концентрированием примесей хлорированием пробы</b> <i>А.Р. Цыганкова, Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин</i>	104
<b>Определение примесей в высокочистом <math>\text{GeO}_2</math> методом атомно-эмиссионного спектрального анализа</b> <i>Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин</i>	105
<b>Разработка и аттестация методики определения цинка в железорудном сырье атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой</b> <i>И.В. Черепанова, О.В. Глазкина, Т.Н. Коломина</i>	106
<b>Разработка методики определения магния в комплексном модификаторе и чугуна атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой</b> <i>И.В. Черепанова, В.Н. Емельянова, Т.Н. Коломина</i>	106

**Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксидов  
— прекурсоров оксидных монокристаллов**

*И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин* ..... 107

**Физико-химическое моделирование процессов концентрирования  
примесей в оксидах отгонкой основы пробы**

*В.А. Шестаков, В.И. Косяков, И.Р. Шелпакова, А.Р. Цыганкова* ..... 107

**Современное состояние рентгенофазового анализа**

*И.С. Якимов, С.В. Качин* ..... 108

## **Электрохимические методы**

**Electroanalysis using nanometer sized metal oxides**

*C. Batchelor-McAuley, G. Wildgoose, R. Compton* ..... 109

**The design, characterisation and application of nanoelectrode arrays**

*R. Compton\*, G. Wildgoose, N. Rees, Ian Streeter, Ronan Baron* ..... 109

**Изучение вольтамперометрического поведения Мо и V на твердых электродах**

*О.А. Абрамова, Л.Ю. Булдакова, Д.И. Курбатов, М.Ю. Янченко* ..... 110

**Прополис — перспективный источник биологически активных веществ**

*О.А. Аврамчик, Е.И. Короткова, И.В. Васильцова* ..... 111

**Определении различных форм железа в природных  
водах методом инверсионной вольтамперометрии на  
модифицированных трифторацетатом серебра электродах**

*М.В. Анищенко, Т.И. Юшка, А.А. Морев, В.В. Шелковников* ..... 111

**Выбор индикаторного электрода для определения селена  
методом катодной инверсионной вольтамперометрии**

*С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова, Е.Е. Елесова* ..... 112

**Исследование возможности косвенного потенциометрического  
определения сахаров в натуральных фруктовых соках**

*Е.И. Баранова, З.А. Баранова* ..... 112

**Определение аскорбиновой кислоты и железа методом инверсионной  
вольтамперометрии в фармацевтических препаратах**

*В.Н. Баталова, Н.В. Степная, Л.В. Малий* ..... 113

**Определение N-метил-пирролидона в водных  
растворах электрохимическими методами**

*В.Н. Баталова, К.В. Ильина, В.А. Усанова* ..... 114

**Влияние частоты переменного напряжения на скорость различных  
стадий в переменном-токовой инверсионной вольтамперометрии**

*В.А. Брамин* ..... 114

<b>Влияние режимов асимметричного переменного напряжения при электронакопления на метрологические характеристики переменного-токовой инверсионной вольтамперометрии</b> <i>В.А. Брамин</i>	115
<b>Анодная вольтамперометрия цинкатных электролитов</b> <i>Б.Я. Брянский, И.С. Лелюх</i>	116
<b>Вольтамперометрическое изучение твердых растворов <math>K_{2-x}Ti_xV_8O_{21}</math></b> <i>Л.Ю. Булдакова, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко</i>	117
<b>Вольтамперометрическое изучение хемосорбционных свойств наноразмерных оксидов <math>Ti_{1-x}V_xO_{2+\delta}</math></b> <i>Л.Ю. Булдакова, Г.С. Захарова, М.Ю. Янченко</i>	117
<b>Сравнение фотоокислительной активности материалов на основе <math>TiO_2</math> методом вольтамперометрии</b> <i>Л.Ю. Булдакова, В.Н. Красильников, Е.В. Поляков, Г.П. Швейкин, А.П. Штин, М.Ю. Янченко</i>	118
<b>Влияние предварительной подготовки поверхности электродов из углеродных материалов на их электроаналитические свойства</b> <i>О.Н. Булгакова, Н.В. Иванова, П.Д. Халфина</i>	118
<b>Электроконцентрирование мышьяка (III) на золото–углеродсодержащем электроде</b> <i>Л.Д. Власкина, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова</i>	119
<b>Изучение электрохимических и антиоксидантных свойств производных кумаринов</b> <i>А.Н. Вторушина, Е.И. Короткова</i>	119
<b>Определение форм <math>Fe(3+)</math> и <math>Fe(2+)</math> методом циклической вольтамперометрии на золотом микроансамблевом электроде</b> <i>Е.Е. Елесова, Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, А.В. Заичко</i>	120
<b>Вольтамперометрическое исследование строения комплексов хрома в хлоридных расплавах</b> <i>И.Р. Елизарова</i>	121
<b>Влияние образования интерметаллических соединений в системах <math>Cu-Cd</math> и <math>Cu-Zn</math> на аналитические сигналы этих элементов при их определении на ртутно-графитовом пленочном электроде комбинированным безэталонным электрохимическим методом</b> <i>С.С. Ермаков, А.А. Шеремет, Л.Н. Москвин</i>	121
<b>Новые варианты безэталонных электрохимических методов анализа</b> <i>С.С. Ермаков</i>	122
<b>Исследование процессов с участием комплексов металлов спектроэлектрохимическим методом</b> <i>Н.А. Ермакова, П.Н. Назаренко</i>	122
<b>Определение висмута в геологических образцах инверсионно-вольтамперометрическим методом</b> <i>Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова</i>	123

<b>Моделирование процесса электрорастворения тонкой пленки осадка для условий метода инверсионной вольтамперометрии</b> <i>А.В. Гунцов, Л.В. Гунцова</i>	124
<b>Физико-химические закономерности окисления и восстановления серосодержащих аминокислот и их использование в аналитической практике</b> <i>Е.В. Дорожко, Е.И. Короткова</i>	124
<b>Изучение поведения комплексов хрома с ЭДТА методом циклической вольтамперометрии</b> <i>Э.А. Захарова</i>	125
<b>Определение форм Cr(6+) и Cr(3+) методом прямой вольтамперометрии</b> <i>Э.А. Захарова, Е.Е. Елесова, Г.Н. Носкова, А.В. Заичко</i>	126
<b>Вольтамперометрическое исследование окислительно-восстановительных свойств кубановых кластеров и супрамолекул и химии наноразмерных коллоидных частиц металлов</b> <i>Н.Ф. Захарчук</i>	126
<b>Вольтамперометрическое определение метионина на электродах, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками</b> <i>Г.К. Зиятдинова, Л.В. Григорьева, Г.К. Будников</i>	127
<b>Электроанализ применительно к решению проблем коррозионного мониторинга магистральных нефтегазотрубопроводов</b> <i>Ю.А. Иванов, Б.Ф. Назаров</i>	128
<b>Развитие вольтамперометрических анализаторов</b> <i>Ю.А. Иванов, Л.А. Хустенко, В.В. Мошкин</i>	128
<b>Вольтамперометрия бинарных систем медь–свинец и медь–кадмий</b> <i>Н.В. Иванова, И.П. Кириченко, В.А. Невоструев, В.М. Пугачев</i>	129
<b>Прогнозирование возможности использования и избирательности дибутилдитиокарбамата натрия как потенциометрического титранта</b> <i>Е.Г. Ильина, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, И.Ю. Полякова, Р.А. Терентьев, Я.Н. Опекунова, Н.Н. Аветисян</i>	130
<b>Определение равновесного потенциала по броску тока при установке вынужденного потенциала</b> <i>А.С. Кабакаев, С.В. Романенко</i>	130
<b>Новый способ оценки чувствительности поверхности полупроводников — первичных преобразователей сенсоров-датчиков</b> <i>И.А. Кировская, А.Е. Земцов, О.Т. Тимошенко, Е.О. Карпова, С.О. Подгорный, М.В. Шинкаренко, П.Е. Нор, В.А. Холоденко</i>	131
<b>Исследование антиоксидантной активности арабиногалактана электрохимическими методами</b> <i>Л.Г. Колзунов, Р.Н. Золотарь, Е.С. Шайдунова, Е.Н. Медведева, В.А. Бабкин</i>	132
<b>Исследование окислительно-восстановительных свойств арабиногалактана электрохимическими методами</b> <i>Л.Г. Колзунов, Р.Н. Золотарь, Е.С. Шайдунова</i>	132

<b>Определение содержаний палладия в присутствии золота в минеральном сырье</b> <i>Н.А. Колтакова, Э.В. Горчаков, З.С. Михайлова</i>	133
<b>Теория электродных процессов с участием антиоксидантов</b> <i>Е.И. Короткова, Ю.А. Карбаинов</i>	134
<b>Определение ртути (II) методом катодной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом</b> <i>Е.А. Лейтес, А.Ю. Самарова</i>	134
<b>Влияние каталазы на процесс электровосстановления кислорода</b> <i>О.И. Липских, Е.И. Короткова</i>	135
<b>Перспективы развития высоковольтных электрохимических методов исследования и анализа в аналитической химии</b> <i>А.И. Мамаев, В.А. Мамаева</i>	135
<b>Микроплазменный метод для анализа металлов</b> <i>А.И. Мамаев, Т.И. Дорофеева, В.А. Мамаева</i>	136
<b>Исследование кинетики и механизма сложных электродных процессов высоковольтными электрохимическими методами</b> <i>А.И. Мамаев, Т.И. Дорофеева, В.А. Мамаева</i>	137
<b>Применение электрохимических методов при контроле витаминно-минерального состава грудного молока</b> <i>О.А. Мартынюк, Г.Б. Слепченко, Е.Г. Черемпей, И.А. Хлусов, Н.М. Дубова</i>	137
<b>Технология изготовления композитных электродов</b> <i>Д.М. Медведев, А.Н. Мержа, А.В. Заичко, Г.Н. Носкова</i>	138
<b>Определение ионов свинца и меди в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии</b> <i>О.П. Михайлова, И.Е. Стась</i>	139
<b>Определение макроколичеств нитрита методом прямой вольтамперометрии на золотом ансамблевом микроэлектроде (ЗАМЭ)</b> <i>М.Л. Москалева, Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, А.Н. Мержа</i>	139
<b>Моделирование ЕСЕ механизма электрохимической реакции восстановления пероксинитрита на ртутном пленочном электроде</b> <i>Б.Ф. Назаров, Э.А. Захарова, Е.В. Ларионова, Г.Г. Вайлдгуз, Р.Г. Комптон</i>	140
<b>Разработка математической модели начальных стадий появления точечной коррозии на плоской границе двух фаз металл–электролит</b> <i>Б.Ф. Назаров, Т.А. Трифонова</i>	141
<b>Безэлектролитный псевдоводородный электрод сравнения и датчики для измерения коррозионной активности грунта</b> <i>Б.Ф. Назаров, Ю.А. Иванов</i>	141
<b>Расчет характеристик вольтамперных кривых в методе инверсионной вольтамперометрии</b> <i>В.А. Немов</i>	142

**Применение углеродсодержащих композитных электродов  
в вольтамперометрических методах анализа***Г.Н. Носкова, Д.М. Медведев, А.В. Заичко, Э.А. Захарова, Е.Е. Елесова* ..... 143**Использование металлических молибдена и вольфрама  
в качестве электродов для комплексометрического  
потенциометрического титрования ионов хрома (III)***Ж.Т. Нуртаева, З.Х. Кунашева, Д.К. Мендалиева* ..... 143**Оптимизация выбора фонового электролита в методе  
ИВА при использовании лазерного излучения***Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов, Н.Н. Пенчукова* ..... 144**Стабильность поверхности угольно-пастовых электродов,  
модифицированных наночастицами меди***Д.О. Перевезенцева, А.В. Коришунов* ..... 145**Изучение влияния озона на стадии пробоподготовки сахара  
при вольтамперометрическом определении ртути***В.М. Пичугина, Г.Б. Слепченко* ..... 145**Нанокompозитные электроды на основе систем «углерод–платиновый  
металл» и их использование в амперометрических датчиках  
для определения водорода и кислорода в газовых смесях***А.Ю. Предеин, П.С. Галкин, В.Н. Митькин* ..... 146**Вольтамперометрическое определение родия с  
использованием кислотного хромового темносинего***П. Рыдчук, А. Тимошук, С. Тимошук* ..... 147**Применение титанового электрода при определении ионов  
кобальта и никеля методом прямой потенциометрии***С.С. Сатаева, З.Х. Кунашева, Д.К. Мендалиева* ..... 147**Кондуктометрическое изучение и электрофоретическое  
разделение некоторых  $\alpha$ -аминокислот в водных растворах***Е.И. Селифонова, Р.К. Чернова* ..... 148**Электрохимическое поведение и вольтамперометрия сорбита  
на механически обновляемом медном электроде***Л.И. Скворцова, О.В. Карунина* ..... 148**Влияние природы катиона фона на степень ингибирования аналитического  
сигнала катионным ПАВ в методе инверсионной вольтамперометрии***И.Е. Стась, Л.П. Левочкина* ..... 149**Влияние материала электрохимической ячейки на величину  
аналитического сигнала в методе инверсионной вольтамперометрии***И.Е. Стась, А. Вострикова, О.П. Михайлова* ..... 150**Применение экстракции четвертичными аммониевыми  
основаниями при разработке методики вольтамперометрического  
определения иода в пищевых продуктах***Д.С. Стукалов, О.В. Куртенкова* ..... 151



<b>Модельные представления и концентрации растворов электролитов, соответствующих минимуму функции <math>\gamma = f(C)</math></b> <i>Б.Б. Танганов</i> .....	151
<b>Новые направления автоматизации электрохимических методов анализа</b> <i>М.И. Тартынова, А.Н. Мержа, В.И. Чернов, И.Л. Власкин, Г.Н. Носкова</i> .....	152
<b>Безэталонный способ определения электрохимически не активных веществ с использованием инверсионно-вольтамперометрического сигнала</b> <i>Т.В. Титова, Н.Ф. Захарчук, Н.С. Борисова</i> .....	152
<b>Определение хрома (III) и хрома (VI) методом вольтамперометрии на твердых электродах</b> <i>Т.П. Толмачева, Л.А. Хустенко</i> .....	153
<b>Изучение электрохимического поведения анилина и фенола на электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродах</b> <i>И.К. Ускова, К.П. Лугма</i> .....	154
<b>Извлечение хлорофиллокаротиновой пасты из хвойной зелени Томской области</b> <i>И.В. Фролова, О.А. Аврамчик</i> .....	154
<b>Аналитические возможности хроноамперометрии в условиях конвективной диффузии</b> <i>Л.А. Хустенко, В.В. Мошкин</i> .....	155
<b>Применение 3,6-дизамещенных симм-тетразинов для определения меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II)</b> <i>Е.В. Черданцева, А.И. Матерн, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, Р.И. Ишиметова, Г.Л. Русинов</i> .....	155
<b>Прогнозирование возможностей и практическое использование дигептилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов серебра, таллия и висмута</b> <i>В.Д. Чигиринцев, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, В.К. Чеботарев, Н.Н. Аветисян, И.В. Воронкина, Р.А. Терентьев, И.Ю. Полякова</i> .....	156
<b>Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на определение ионов тяжелых металлов в присутствии ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии</b> <i>Б.П. Шипунов, Т.А. Пельганчук</i> .....	157
<b>Анализ бинарной системы Ag–Cu дифференцированным потенциометрическим титрованием</b> <i>С.В. Шумар, А.Г. Зарубин</i> .....	157
<b>Электроды для ионометрического определения фенола</b> <i>Н.В. Щеглова, Т.В. Щеглова</i> .....	158
<b>Вольтамперометрическое определение Ir (IV) с использованием 5-(2-хлорфенил)-фуран-2-карбальдегид оксима</b> <i>О. Ярема, А. Тимошук</i> .....	158
<b>Определение некоторых органических веществ методом анодной вольтамперометрии на индикаторных электродах из углеродных материалов</b> <i>Ю.А. Акенеев, Г.Б. Слепченко, Т.И. Щукина</i> .....	159

## Хроматографические методы

### HPLC determination of pKa of parabens and investigation on their lipophilicity parameters

*T. Angelov, A. Vlasenko, W. Tashkov* ..... 160

### Расширение возможностей высокоэффективной жидкостной хроматографии при работе с базами данных «ВЭЖХ-УФ»

*И.Н. Азарова, С.С. Барсегян, Г.И. Барам* ..... 160

### Определение содержания биогенных аминов в насекомых методом ВЭЖХ

*А.А. Алексеев* ..... 161

### Структура и свойства углеродных молекулярных сит для хроматографии

*А.В. Бервено, В.П. Бервено* ..... 161

### Линейные градиенты рН внутри сульфокатионных колонок

*М.С. Вахитейн, А.В. Иванов, Д.В. Курек, А.П. Баюнов* ..... 162

### Изучение биологически активных соединений промысловых видов рыб озера Байкал методами газо-жидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии

*О.Ю. Глызина, Г.А. Федорова, Е.В. Дзюба, Н.А. Латышев, Т.Н. Башарина* ..... 163

### Количественный ВЭЖХ-контроль технологии получения октафторнафталина и его диаминопроизводных

*А.Е. Гражданников, С.З. Кусов, О.П. Шеремет* ..... 163

### Анализ газовых и аэрозольных продуктов атмосферного фотоокисления органических соединений

*Г.Г. Дульцева, С.Н. Дубцов, Г.И. Скубневская* ..... 164

### Системные пики в капиллярном электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием

*С.Н. Калякин, В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, Е.В. Курбатов, А.Г. Сургутскова, А.И. Рубайло* ..... 164

### Применение метода ионной хроматографии для судебно-химических исследований при отравлениях минеральными кислотами

*Т.С. Кандыба, О.А. Дукова, О.П. Калякина, А.К. Ростовцев* ..... 165

### Фотоактивация в методах тонкослойной и газожидкостной хроматографии

*И.В. Кожевников, Н.А. Толстова* ..... 166

### Количественный анализ $\alpha$ -аминокислот в моче нейрохирургических больных методом тонкослойной хроматографии

*В.Н. Майстренко, Р.Р. Ильясова, Ф.Х. Кудашева, М.А. Садретдинов, Т.В. Майстренко* ..... 166

### Мезопористые сорбенты с упорядоченной структурой — новые материалы для газовой хроматографии

*Ю.В. Патрушев, В.Н. Сидельников, М.С. Мельгунов, М.К. Ковалев* ..... 167

### Определение летучих компонентов виноградных вин методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии паровой фазы

*О.Н. Першина, Ю.Г. Слижов, М.А. Гавриленко* ..... 167

<b>КЭФ-определение неорганических анионов с использованием необращенного электроосмотического потока</b> <i>Е.В. Полякова, О.В. Шуваева</i>	168
<b>Препаративная тонкослойная хроматография нефтей и нефтепродуктов</b> <i>Е.Ф. Рохина, Д.А. Липовченко, А.В. Рохин</i>	168
<b>Газохроматографические свойства слоев хелатных комплексов металлов</b> <i>Ю.Г. Слижов, М.А. Гавриленко, Ж.В. Малышева</i>	169
<b>Измерение констант ионной ассоциации методом капиллярного электрофореза по изменению площадей пиков</b> <i>В.В. Сурсякова, С.Н. Калякин, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло</i>	170
<b>Применение микроколоночной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии для исследования антибиотической активности микроорганизмов озера Байкал</b> <i>Г.А. Федорова, О.Ю. Глызина, И.А. Теркина, О.П. Глызина, В.В. Парфенова, Е.П. Подольская, Н.В. Краснов, И.А. Краснов</i>	170
<b>Определение кофеина и теобромона в пищевых продуктах методом капиллярного электрофореза</b> <i>В.В. Хасанов, Ю.Г. Слижов, Т.Т. Куряева, В.В. Хасанов</i>	171
<b>Хроматографический анализ продуктов взаимодействия атмосферных альдегидов с компонентами тканей растений</b> <i>Н.В. Цыбуля, Г.Г. Дульцева</i>	172
<b>Компонентный состав эфирного масла лиственницы сибирской в зависимости от фазы вегетации</b> <i>Н.В. Шаталина, И.Д. Зыкова, Т.Г. Созонова, С.В. Качин, А.А. Ефремов</i>	172
<b>Хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла лиственницы сибирской</b> <i>Н.В. Шаталина, И.Д. Зыкова, С.В. Качин, А.А. Ефремов</i>	173
<b>Применение ионной хроматографии для изучения процессов хелатирования ионов марганца (II)</b> <i>Н.В. Щеглова, Т.В. Попова</i>	173
<b>Газохроматографическое определение компонентов каталитического восстановления диоксида серы метаном или синтез-газом</b> <i>Е.Ю. Яковлева, И.А. Якушина, О.В. Скрыпник</i>	174
<b>Синтез, физико-химические и хроматографические свойства поли-(1-фенил-1-пропина)</b> <i>Е.Ю. Яковлева, В.Ю. Белоцерковская, В.А. Уткин</i>	175
<b>Политриметилсилилпропин как новый хроматографический адсорбент</b> <i>Е.Ю. Яковлева</i>	175

## **Анализ биологических, медицинских и фармацевтических объектов**

<b>Removing of polychlorinated biphenils (PCBP) and salts of heavy metals from the surface of skin cosmetic cleansers. Method of determination</b> <i>M.G. Prodanchuk, A.N. Stroy, O.O. Khudaikulova</i>	177
<b>Количественное определение содержания экидистероидов в насекомых методом ВЭЖХ–МС</b> <i>А.А. Алексеев, В.Г. Васильев</i>	177
<b>Электрохимический способ определения метаболической активности клеток</b> <i>А.П. Асташкина, А.А. Бакибаев, А.Ю. Яговкин</i>	178
<b>Разработка технологии получения косметического препарата на основе ферментированной сыворотки</b> <i>Ф.П. Балдынова</i>	178
<b>Сравнительный анализ микроэлементного состава слюнных камней жителей Сибири и Дальнего Востока</b> <i>Л.В. Бельская, О.А. Голованова, Н.А. Пальчик</i>	179
<b>Микробиологический режим верхнего участка Братского водохранилища в летний период 2004–2007 гг.</b> <i>Т.П. Виноградова, В.И. Гребенщикова, Н.Д. Судакова</i>	180
<b>Эколого-санитарная характеристика водных объектов Приангарья в открытый период 2007 г.</b> <i>Т.П. Виноградова, В.И. Гребенщикова, Н.Д. Судакова</i>	180
<b>Определение низких содержаний хлора, брома и йода в водных растворах и твердых образцах с органической матрицей методом ИСП–АЭС с применением газовой генерации</b> <i>Э.А. Вторушина, А.И. Сапрыкин, Г. Кнапп</i>	181
<b>Жирнокислотный состав липидов морских гидробионтов, используемых для производства биологически активных добавок</b> <i>А.И. Вялков, Е.И. Черняк, О.А. Рабина, С.В. Морозов</i>	182
<b>Аттестация методик прямого анализа стали и чугуна методом ИСП–АЭС с устройством для искровой абляции по градуировочным графикам, построенным по металлическим образцам и по стандартным растворам</b> <i>Н.Н. Гаврилюков, В.Н. Самопляс, В.В. Мандрыгин</i>	182
<b>Особенности патогенного кристаллогенезиса в организме человека</b> <i>О.А. Голованова, О.В. Франк-Каменецкая</i>	183
<b>Элементный анализ проб волос человека методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой</b> <i>Е.В. Еловский, Н.В. Зарубина</i>	184
<b>Состав эфирного масла дягиля лекарственного сибирского региона</b> <i>А.А. Ефремов, О.С. Щипицына, С.В. Качин</i>	184

<b>Состав эфирного масла листьев и стеблей мелиссы лекарственной по данным хромато-масс-спектрометрии</b> <i>А.А. Ефремов, Д.Г. Слащинин, Т.Г. Созонова, С.В. Качин</i>	185
<b>Определение микроэлементного состава биологических проб животного происхождения методом атомно-эмиссионной спектрометрии с двухструйным дуговым плазмотроном</b> <i>Н.П. Заксас, С.А. Хасанов, В.А. Герасимов</i>	185
<b>Разработка методических подходов для элементного анализа мышечной ткани сердца методом РФА–СИ</b> <i>В.В. Зверева, В.А. Трунова</i>	186
<b>Исследование (экспертиза) качества меда физико-химическими методами</b> <i>К.К. Кабдулкаримова, Н.М. Омарова</i>	187
<b>Оптимизация противотуберкулезной активности «хитов» из ряда <math>\beta</math>-аминопропиоамидоксимов</b> <i>Л.А. Каюкова, М.А. Оразбаева, В.Л. Бисмильда, У.А. Кожамкулов</i>	187
<b>Особенности анализа продуктов взаимодействия антиоксидантов с биологически важными кислородсодержащими свободными радикалами</b> <i>Т.В. Кобзева, Г.Г. Дульцева, Г.И. Скубневская</i>	188
<b>Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа биологических жидкостей</b> <i>Л.А. Кожанова, Г.А. Федорова</i>	188
<b>Исследование лигносульфоната и бурового реагента на изменения соотношения функциональных групп в процессе окисления</b> <i>К.Н. Константинов, Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Ф.Х. Кудашева</i>	189
<b>Комплексное исследование фазового состава костной ткани человека при патологиях</b> <i>С.А. Лемешева, О.А. Голованова, Р.В. Гордилов</i>	190
<b>Контроль технологических процессов уранового производства на энергодисперсионном спектрометре СРВ–1В</b> <i>Е.О. Маджара, А.А. Веригин, А.И. Наумик, А.В. Фурсов, К.В. Виттих</i>	190
<b>Анализ архивных биологических проб</b> <i>А.А. Мамонтов, Е.Н. Тарасова, Е.А. Мамонтова</i>	191
<b>СОЗ в зоопланктоне Южного Байкала с 1979 по 2004 гг.</b> <i>А.А. Мамонтов, Е.Н. Тарасова, Е.А. Мамонтова</i>	191
<b>ФИПС-фактор в биогеохимии СОЗ</b> <i>А.А. Мамонтов</i>	192
<b>Разделение и идентификация хинолизидиновых алкалоидов методом хромато-масс-спектрометрии</b> <i>А.И. Молчанова, Л.И. Соколова, П.Г. Горовой</i>	193
<b>Феномен взаимодействия ДНК-специфических реагентов с кремнистыми панцирями диатомей</b> <i>А.В. Натяганова</i>	193

**Анализ минерального состава почечных камней человека *in vivo* с использованием дифракции синхротронного излучения***А.И. Низовский, А.И. Анчаров, С.С. Потапов, Т.Н. Моисеенко, И.В. Феофилов* ..... 194**Сравнение результатов определения микрокомпонентов в золе биологических материалов методами ИНАА и ИСП-МС***Н.Н. Пахомова, А.Ф. Судыко, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, Г.П. Сандимирова, Е.В. Смирнова, И.Н. Мысовская, В.И. Ложкин* ..... 194**Сорбционно-каталитический метод определения гистамина в слюне***Ю.Ю. Петрова, Г.В. Розенберг* ..... 195**Исследование физико-химических свойств канифоли методом дифференциальной сканирующей калориметрии***Н.И. Полежаева, Л.С. Тарасова* ..... 196**Об использовании сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа в Институте геохимии СО РАН***С.И. Прокопчук, И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова* ..... 196**Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в растительных маслах методом ГХ/МС***О.А. Рабина, А.И. Вялков, Е.И. Черняк, Е.Н. Степанова, С.В. Морозов* ..... 197**Исследование стабильности к окислению функциональных пищевых продуктов на основе растительных масел***О.А. Рабина, Е.И. Черняк, Н.И. Ткачева, Е.Н. Степанова, С.В. Морозов* ..... 198**Нейтронно-активационный анализ минерального сырья с использованием Cf-252***С.А. Сарин, А.Ю. Метелев, В.В. Иваненко* ..... 198**Оптимизация метода анализа остаточных количеств антибиотика левомецетина (хлорамфеникола) в пищевых продуктах***Е.А. Сигида, Л.И. Соколова* ..... 199**Количественный анализ токоферолов в объектах растительного происхождения***Н.В. Сизова* ..... 199**Об определении антиоксидантов в пищевых продуктах***Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, С.Н. Карбаинова* ..... 200**Применение методов ГХ-МС и ВЭЖХ-МС для идентификации дитерпеновых алкалоидов в *Aconitum kirinense* Nakai***Н.А. Сонкина, Л.И. Соколова, П.Г. Горовой, И.Г. Гавриленко* ..... 201**Опыт химико-аналитического контроля безопасности табачных изделий для здоровья человека***А.Н. Строй, А.Е. Подрушняк, О.А. Худайкулова* ..... 201**Контроль электропроводности и pH в системах вода-органоминеральный композит медицинского назначения***Т.В. Судакова, С.Д. Литвинов, О.Н. Краснобаева, Т.А. Носова* ..... 202

<b>Исследование распределения макро- и микроэлементов в образцах миокарда и сосудов у кардиохирургических больных, метод РФА–СИ</b> <i>В.А. Трунова, В.В. Зверева, Г.Н. Окунева, Е.Н. Левичева, И.Ю. Логинова</i>	203
<b>Анализ различных способов оценки величины антиоксидантной активности пищевых продуктов</b> <i>Т.Г. Цюпко, О.Б. Воронова, З.А. Темердашев, Н.В. Храпко</i>	203
<b>Спектральные характеристики винодельческой продукции как показатели ее качества</b> <i>Т.Г. Цюпко, В.В. Перекотий, О.Б. Воронова, И.Н. Гунькин</i>	204
<b>Состав эфирного масла сосны обыкновенной по данным хромато-масс-спектрометрии</b> <i>Н.В. Чекушкина, Н.В. Шаталина, С.В. Качин, А.А. Ефремов</i>	204
<b>Смола лиственницы сибирской – природный комплекс биологически активных веществ</b> <i>Е.И. Черняк, А.И. Вялков, С.В. Морозов</i>	205
<b>Минеральный состав дягиля лекарственного сибирского региона</b> <i>О.С. Щипицына, С.В. Качин, А.А. Ефремов</i>	205
<b>Анализ группового состава и содержания флавоноидов в плодовых оболочках гречихи посевной (<i>Fagopyrum Mills</i>)</b> <i>Э.Т. Ямансарова, О.С. Куковинец, Э.Р. Каримова, Л.А. Балтина, М.И. Абдуллин</i>	206

## **Анализ объектов окружающей среды**

<b>Оценка ртутной загрязненности по биосубстратам человека</b> <i>Л.Д. Андрулайтис, О.С. Рязанцева, Н.В. Ефимова</i>	207
<b>Влияние присутствия органических соединений на определение нефтепродуктов в природных водах Пуровского района</b> <i>Н.К. Бабенко, Д.Л. Котова, Т.А. Крысанова, С.Н. Николаева</i>	207
<b>Определение галогенид-ионов в оборотных и сточных водах</b> <i>Т.А. Бабкина, Т.В. Исакова</i>	208
<b>Контроль уровня загрязнения атмосферы с помощью мхов-биоиндикаторов</b> <i>А.Л. Борисенко, В.Г. Меркулов, Н.К. Рыжакова</i>	208
<b>Электрохимические модели мониторинга биоты ртутного загрязнения Байкало-Ангарского бассейна</b> <i>Н.Д. Вертинская, А.П. Вертинский</i>	209
<b>Сорбционная очистка воды от солей Cr (III), Cr (VI), Cd (II)</b> <i>А.Р. Гимаева, Э.Р. Валинунова, А.Д. Кадырова</i>	210

<b>Анализ природных аккумулярующих матриц как мониторов стойких органических загрязнителей</b> <i>А.Г. Горшков</i>	210
<b>Эколого-геохимическая оценка степени загрязнения основных водотоков г. Иркутска и окружающей его территории</b> <i>В.И. Гребеницкова, Н.Д. Судакова, В.И. Алиева</i>	211
<b>Методика прямого определения химических форм ртути (<math>\text{Hg}^{2+}</math>, <math>\text{CH}_3\text{Hg}^+</math>, <math>\text{HgS}</math>) с помощью термического анализа с атомно-абсорбционным детектированием в твердых пробах</b> <i>М.А. Густайтис, О.В. Шуваева, Г.Н. Аношин</i>	211
<b>Эффективный подход в анализе хвои — биоаккумулятора стойких органических загрязнителей</b> <i>В.В. Дмитриева, А.А. Никонова, А.Г. Горшков</i>	212
<b>Вольтамперометрическое определение двухвалентных ионов в природных объектах</b> <i>Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко, А.В. Хаданович</i>	213
<b>Применение хромато-масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии в анализе объектов окружающей среды</b> <i>Н.В. Журавлева, Т.А. Бобкова</i>	213
<b>Стратегические и тактические вопросы экоаналитического контроля</b> <i>М.М. Залетина, Л.С. Пономарева</i>	214
<b>Комплексное использование физико-химических методов анализа в оценке токсичности промышленных отходов</b> <i>О.В. Иваныкина, Н.В. Журавлева</i>	215
<b>Применение цветометрической сканер-технологии для определения активного хлора в водопроводной воде с использованием иодкрахмальной индикаторной бумаги</b> <i>Д.С. Калякин, Н.А. Козель</i>	215
<b>Оценка токсичности ионов тяжелых металлов вод озер подтаежного Приишимья</b> <i>В.Г. Катанаева, А.В. Селянин</i>	216
<b>Растворенное органическое вещество и физико-химические формы меди в озерах южной тайги и подтаежной зоны Тюменской области</b> <i>В.Г. Катанаева, А.В. Селянин</i>	216
<b>Оценка роли биогенных углеводородов в оценке нефтяного загрязнения водных экосистем на примере Азовского моря</b> <i>А.А. Клёнкин, Л.Ф. Павленко, И.Г. Корпакова</i>	217
<b>Применение пламенных и беспламенных вариантов атомно-абсорбционного метода при проведении комплексного мониторинга морских экосистем</b> <i>Л.Т. Ковековдова, М.В. Симоконь</i>	218
<b>Снеговой покров в окрестностях техногенных источников как эффективный индикатор загрязнения территории</b> <i>В.В. Коковкин, В.Ф. Рапута, О.В. Шуваева, С.В. Морозов, Н.Ф. Бейзель</i>	218



<b>Изучение возможностей метода капиллярного электрофореза при определении химических форм мышьяка в пробах сложного состава</b> <i>О.С. Кощеева, О.В. Шуваева</i>	219
<b>Химический анализ снега и биологических объектов как метод реконструкции экологической и климатической ситуации территории</b> <i>Н.С. Ларина</i>	219
<b>Возможности использования химического анализа костных останков древних захоронений для реконструкции прижизненных условий</b> <i>Н.С. Ларина, Е.В. Киктенко, А.Н. Багашев, А.А. Бойко</i>	220
<b>Использование химического анализа донных отложений для реконструкции генезиса озер</b> <i>Н.С. Ларина, Д.Л. Пархоменко, А.П. Дунаева</i>	221
<b>Определение содержания стойких органических загрязнителей в экосистеме р. Селенга методом ГХ/МС</b> <i>С.В. Морозов, Д.М. Могнонов, О.А. Рабина, В.Е. Рогов, Д.Ц. Жамьянов, А.И. Вялков, Н.И. Ткачева</i>	221
<b>Контроль тяжелых металлов в бухтах залива Петра Великого методами инверсионной вольтамперометрии (ИВ)</b> <i>В.А. Немов</i>	222
<b>Определение полихлорированных бифенилов в байкальском омуле (<i>Coregonus autumnalis migratorius</i> G.)</b> <i>А.А. Никонова, Е.В. Дзюба, А.Г. Горшков</i>	223
<b>Зависимость элементного состава амфипод байкальского происхождения от среды обитания и половой принадлежности</b> <i>Л.Ф. Парадина, А.В. Натяганова, Р.М. Камалтынов, А.Н. Сутурин, Е.В. Чупарина, О.А. Пройдакова, Ю.В. Сокольникова</i>	223
<b>Аналитический контроль ртути в промысловых рыбах Братского водохранилища</b> <i>М.В. Пастухов, Л.Д. Андрулайтис, О.С. Рязанцева, Н.Н. Гончарова, Е.В. Кижватова</i>	224
<b>Интенсивность биогеохимического поглощения микроэлементов как один из факторов загрязнения пищевых продуктов растительного происхождения</b> <i>Н.Г. Проданчук, А.Н. Строй, А.Е. Подрушняк, О.А. Худайкулова, А.И. Самчук</i>	225
<b>ИК-спектроскопическое исследование глинистых минералов некоторых месторождений Республики Казахстан</b> <i>З.Б. Сакипова, А.У. Тулегенова, А.А. Еспенбетов</i>	225
<b>Рентгенографическое исследование глинистых минералов некоторых месторождений Республики Казахстан</b> <i>З.Б. Сакипова, А.У. Тулегенова, А.А. Еспенбетов</i>	226
<b>pH-метрическое определение борной кислоты в минеральных водах</b> <i>Н.Г. Сидорина</i>	226
<b>Вольтамперометрические методы контроля качества питьевых и природных вод</b> <i>Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Э.А. Захарова</i>	227

<b>Решение проблемы окружающей среды с использованием гальванических шламов</b> <i>Б.Т. Собиров, З.Р. Кадырова, А.М. Эминов, А.А. Эминов</i>	228
<b>Эколого-аналитический мониторинг почвенного и растительного покрова</b> <i>З.П. Строкова, М.М. Фартушина, Г.У. Нигметова, О.Н. Чукалина</i>	228
<b>Методическая основа для анализа гуминовых кислот различного генезиса</b> <i>В.Д. Тихова, В.П. Фадеева</i>	229
<b>Анализ дымовых выбросов ТЭЦ и коксовых батарей ОАО «АЛТАЙ-КОКС»</b> <i>Т.В. Ушачева, В.А. Новоженев, Н.В. Савченко</i>	230
<b>Анализ растительных и почвенных образцов сельхозугодий на содержание токсичных металлов</b> <i>И.В. Шабанова, Н.Г. Гайдукова, Н.А. Кошеленко, И.И. Сидорова</i>	230
<b>Выбор метода анализа контроля процесса обезвреживания смесей пестицидов</b> <i>А.В. Штыкина, В.Т. Новиков, О.С. Кукурина</i>	231

## **Метрология, стандартизация методик анализа, хеометрика и математического обеспечения аналитической химии**

---

<b>Опыт использования информационных систем в массовом анализе геологических проб на содержание золота</b> <i>Т.А. Бабкина, Е.В. Стрельский, И.А. Невкрытов</i>	232
<b>Методика определения примеси тетракозана в материале стандартного образца состава трикозана методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ)</b> <i>Л.Н. Баженова, В.Е. Кириченко, М.Г. Первова</i>	232
<b>Разработка стандартных образцов массовой доли меркаптановой серы в нефтепродуктах</b> <i>А.В. Булатов, Е.О. Аверяскина, Е.С. Лернер, Н.Г. Домостроева</i>	233
<b>Использование многомерных градуировок для повышения точности результатов прямого атомно-эмиссионного анализа твердых образцов</b> <i>И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, С.М. Павлов</i>	234
<b>Возможность анализа смесей по методу Фирордта с погрешностями, не превышающими заданный предел</b> <i>И.В. Власова, В.И. Вершинин</i>	234
<b>Применение метода проекции на латентные структуры (ПЛС) в спектрофотометрическом анализе лекарственных препаратов</b> <i>И.В. Власова, А.С. Шелпакова, А.Ю. Корягина</i>	235

<b>Спектрофотометрический анализ 3–6-компонентных смесей с применением метода множественной линейной регрессии</b> <i>И.В. Власова, С.М. Добровольский, Е.Н. Масыкова, М.Н. Мызникова</i>	236
<b>Определение мышьяка комбинированным безэталонным электрохимическим методом в водных растворах</b> <i>С.С. Ермаков, Ю.В. Цапко, И.И. Тумкин</i>	236
<b>Особенности получения изображений атомно-эмиссионных спектров с поверхности фотопластин при помощи сканера</b> <i>А.Г. Зарубин, Е.В. Петрова, К.С. Куляшова</i>	237
<b>Применение межлабораторного контроля для оценки правильности определения микроэлементов в горных породах</b> <i>О.В. Зарубина, А.И. Кузнецова</i>	238
<b>О характеристиках точности метода определения общего щелочного числа методом потенциометрического титрования моторных масел</b> <i>М.А. Иголинская, Л.Р. Безушко, Г.В. Данцевич</i>	238
<b>Программа по разрешению перекрывающихся инверсионно-вольтамперометрических сигналов</b> <i>Д.М. Карачаков, С.В. Романенко</i>	239
<b>Идентификация кислородсодержащих функциональных групп на углеродной поверхности методом ИК-спектроскопии</b> <i>Л.М. Левченко, Л.А. Шелудякова, В.Н. Митькин, Т.С. Головизина</i>	239
<b>Генерация симметричных структур в экспертной системе по данным 2М ЯМР спектроскопии</b> <i>С.Г. Молодцов, К.А. Блинов, М.Е. Эляшберг</i>	240
<b>Метрологические характеристики визуально-тестового определения железа (II, III) с фенантролином, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу</b> <i>Н.А. Никитина, Е.А. Решетняк, Н.А. Гавриленко, О.В. Мохова</i>	241
<b>Новые данные коллекции многоэлементных стандартных образцов состава природных сред института геохимии СО РАН</b> <i>Л.А. Персикова, Л.Л. Петров, Е.А. Анчутина, В.Е. Сулопарова, В.А. Романов, И.Е. Васильева</i>	241
<b>Особенности разработки и аттестации методик анализа на содержание биологически активных веществ</b> <i>Н.П. Пикула, О.В. Шелеметьева</i>	242
<b>Применение кластерной ранжировки для выбора способа пробоподготовки и оптимизации условий выполнения химического анализа геохимических объектов</b> <i>О.А. Пройдакова, Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева</i>	242
<b>Использование модельных функций для удаления шума в масс-спектрах белков с электроспреей ионизацией</b> <i>Т.Н. Пушкарева, Matthias Otto, С.В. Романенко</i>	243
<b>Алгоритм автоматического построения базовой линии</b> <i>С.В. Романенко, Д.М. Карачаков</i>	244

<b>Авторегрессионный метод для разрешения перекрывающихся аналитических сигналов в виде пика</b> <i>С.В. Романенко, Н.С. Шеховцова</i>	244
<b>Система поддержки принятия решений управления качеством химического анализа в рамках ЛИС «Химик-аналитик»</b> <i>Т.В. Толстихина, А.Г. Терещенко, Н.П. Пикула</i>	245
<b>Модель концентрационного симплекса при обработке данных в аналитической химии смесей</b> <i>Ю.П. Туров, М.Ю. Гузняева</i>	245
<b>Система обеспечения стандартными образцами состава благородных металлов аналитического контроля производства продукции ОАО «Красцветмет»</b> <i>И.Б. Хобякова, Э.В. Сорокатый, Т.Г. Ильюша</i>	246
<b>Стандартные образцы полезных ископаемых, актуальность и особенности разработки</b> <i>Е.Я. Цуканова, Т.Н. Воропаева</i>	247
<b>Отраслевые стандартные образцы химического и фазового состава электролита алюминиевых электролизеров</b> <i>И.С. Якимов, П.С. Дубинин, С.Д. Кирик</i>	247

## **Образование в аналитической химии**

<b>Компьютерный тренажер «Жидкостный хроматограф»</b> <i>Г.И. Барам, И.Н. Азарова, А.П. Петков</i>	249
<b>Привлечение школьников к выполнению исследовательских работ по аналитической химии</b> <i>И.Е. Кузьмина, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко</i>	249
<b>Аналитическая химия в общехимической подготовке студентов медицинского университета</b> <i>В.А. Немов</i>	250
<b>К вопросу о классификации методов количественного элементного анализа</b> <i>М.П. Покровский</i>	251
<b>Учебно-лабораторные комплексы по естественнонаучным дисциплинам для нужд высшего образования на основе электрохимических методов анализа</b> <i>М.И. Тартынова, А.А. Бакибаев, А.Ю. Яговкин, В.А. Яновский, Д.М. Медведев, В.В. Жук, А.П. Асташкина</i>	251
<b>Основные подходы разработки лабораторной информационно-управляющей системы (ЛИУС) «Химик-аналитик»</b> <i>А.Г. Терещенко</i>	252

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

## А

М.И. Абдуллин	206
О.А. Абрамова	110
Е.О. Аверьякина	233
Н.Н. Аветисян	60, 130, 156
О.А. Аврамчик	111, 154
И.Н. Азарова	160, 249
Ю.А. Акенеев	159
Г.И. Акулова	52
А.А. Алексеев	161, 177
В.И. Алиева	211
Р.А. Алиева	9, 10
С.В. Амосова	63
Л.Д. Андрулайтис	207, 224
В.Ю. Аникин	11, 13, 37, 57
М.В. Анищенко	111
Г.Н. Аношин	76, 211
С.Г. Антонова	112
Т.В. Антонова	11
Е.Ю. Антонюк	11
А.И. Анчаров	194
Е.А. Анчутина	241
А.Т. Арымбаева	15
А.П. Асташкина	178, 251
И.Г. Ахмедов	66
К.А. Ахунджанов	29

## Б

Н.К. Бабенко	207
В.А. Бабкин	132
Т.А. Бабкина	12, 66, 208, 232
А.Н. Багашев	220
А.Д. Бадикова	189
Л.Н. Баженова	232
А.А. Бакибаев	178, 251
М.Н. Балдин	3
Ф.П. Балдынова	178
Л.А. Балтина	206
В.Г. Бамбуров	25
Г.И. Барам	160, 249
Е.И. Баранова	112
З.А. Баранова	112
Н.В. Баранова	13
Н.В. Барановская	194
С.С. Барсегян	160
Н.Н. Басаргин	11, 13, 37, 57
В.Н. Баталова	48, 113, 114
Т.Н. Башарина	163
А.П. Баюнов	162
Л.Р. Безушко	238
Н.Ф. Бейзель	80, 218
Н.А. Белогорлова	18
В.Ю. Белоцерковская	175
Л.В. Бельская	179

Е.П. Белявцев	87
А.В. Бervено	161
В.П. Бervено	21, 29, 34, 161
Е.И. Бирюкова	63
В.Л. Бисмильда	187
К.А. Блинов	240
Ж.В. Блинова	13
М.Л. Блохина	84
Л.А. Бобкова	67
Т.А. Бобкова	213
В.А. Бобров	35, 104
А.А. Бойко	220
Л.Г. Бондарева	14
А.Л. Борисенко	208
С.В. Борисов	30
Н.С. Борисова	152
В.А. Браммин	114, 115
Б.Я. Брянский	116
Г.К. Будников	127
Е.В. Буйко	40, 41, 42, 83
О.В. Буйко	83
Т.Л. Букашкина	31
А.И. Булавченко	15, 24
А.Д. Буланов	68
А.В. Булатов	233
О.Н. Булгакова	118
Л.Ю. Булдакова	15, 34, 110, 117, 118, 155, 249
Г.В. Бурмакина	14, 164, 170
А.А. Бурмистрова	16
Г.Л. Бухбиндер	68
Е.И. Быкова	31

## В

Г.Г. Вайлдгуз	140
М.С. Вакиштейн	162
Э.Р. Валинурова	210
В.Г. Васильев	177
И.Е. Васильева	196, 234, 241, 242
И.В. Васильцова	111
М.В. Васина	32
А.А. Веригин	87, 190
Н.Д. Вертинская	209
А.П. Вертинский	209
В.И. Вершинин	58, 234
Т.П. Виноградова	180
К.В. Виттих	190
И.Л. Власкин	152
Л.Д. Власкина	119
И.В. Власова	234, 235, 236
В.И. Власюк	47
Э.Г. Вовкотруб	16, 17, 25
Г.М. Вовна	78
А.В. Войт	28

Т.Н. Волгина	53
Г.В. Волкова	40, 41
Л.А. Волкова	26
И.В. Воронкина	60, 156
И.Ю. Воронова	18
О.Б. Воронова	203, 204
Т.Н. Воропаева	247
А. Вострикова	150
А.Н. Вторушина	119
Э.А. Вторушина	181
А.И. Вялков	182, 197, 205, 221
В.П. Вяткин	18

## Г

И.Г. Гавриленко	201
М.А. Гавриленко	167, 169
Н.А. Гавриленко	19, 241
Н.Н. Гаврилюков	182
Л.Н. Гаевая	32
Н.Г. Гайдукова	230
А.А. Галицкий	47
П.С. Галкин	146
В.Г. Гаранин	69
А.Г. Гасанов	10
П.Г. Гасанов	10
В.А. Герасимов	185
А.Р. Гимаева	210
В.И. Глазкин	85
О.В. Глазкина	70, 106
М.С. Глазкова	75
Г.Г. Глухов	70
О.П. Глызина	170
О.Ю. Глызина	163, 170
Т.С. Глызина	123
В.М. Голик	71
С.В. Голик	71, 98, 103
О.А. Голованова	179, 183, 190
Т.С. Головизина	20, 239
Н.Н. Головнев	51
М.Н. Головчинер	89
А.Я. Голуб	20
Н.Н. Гончарова	224
А.А. Горбатенко	83, 93
Н.П. Горленко	48
П.Г. Горовой	193, 201
Р.В. Городилов	190
Э.В. Горчаков	56, 133
А.Г. Горшков	210, 212, 223
Н.Г. Горяева	21
А.Е. Гражданников	163
В.И. Гребенщикова	180, 211
В.М. Григорьев	21
Л.В. Григорьева	127
Е.Е. Гринберг	22

<i>В.М. Грузнов</i> .....	3
<i>А.И. Губанов</i> .....	23
<i>В.В. Гудков</i> .....	100
<i>М.Ю. Гузняева</i> .....	245
<i>Т.Н. Гуничева</i> .....	72, 91
<i>А.В. Гунцов</i> .....	124
<i>Л.В. Гунцова</i> .....	124
<i>И.Н. Гунькин</i> .....	204
<i>М.А. Густайтис</i> .....	211

**Д**

<i>Г.В. Данцевич</i> .....	238
<i>Е.В. Дедюхина</i> .....	23
<i>М.Г. Демидова</i> .....	24
<i>В.И. Дерябина</i> .....	25
<i>Е.В. Дзюба</i> .....	163, 223
<i>Е.А. Диденко</i> .....	48
<i>С.Л. Дидух</i> .....	40, 41, 42, 43
<i>В.В. Дмитриева</i> .....	212
<i>С.М. Добровольский</i> .....	236
<i>Н.Г. Домостроева</i> .....	233
<i>Е.В. Дорожко</i> .....	124
<i>С.Ю. Доронин</i> .....	16
<i>Т.И. Дорофеева</i> .....	136, 137
<i>С.В. Дрогобужская</i> .....	73
<i>Н.И. Дроздова</i> .....	213
<i>О.Н. Дубина</i> .....	30
<i>П.С. Дубинин</i> .....	65, 247
<i>Н.М. Дубова</i> .....	137
<i>С.Н. Дубцов</i> .....	164
<i>О.А. Дукова</i> .....	165
<i>Г.Г. Дульцева</i> .....	164, 172, 188
<i>А.П. Дунаева</i> .....	221
<i>Е.П. Дягилева</i> .....	64

**Е**

<i>И.И. Евдокимов</i> .....	68
<i>О.В. Евдокимова</i> .....	23
<i>И.А. Екимова</i> .....	48
<i>Е.Е. Елесова</i> .....	112, 120, 126, 143
<i>И.Р. Елизарова</i> .....	73, 121
<i>Е.В. Еловский</i> .....	184
<i>Е.В. Елсуфьев</i> .....	41, 43, 44
<i>Т.Б. Емелина</i> .....	28
<i>В.Н. Емельянова</i> .....	106
<i>С.С. Ермаков</i> .....	121, 122, 236
<i>Л.В. Ермакова</i> .....	25
<i>Н.А. Ермакова</i> .....	26, 122
<i>А.А. Еспенбетов</i> .....	225, 226
<i>Н.С. Ефимкина</i> .....	64
<i>Н.В. Ефимова</i> .....	207
<i>А.А. Ефремов</i> .....	58, 172, 173, 184, 185, 204, 205

**Ж**

<i>В.Б. Жадапов</i> .....	22
---------------------------	----

<i>Б.Ж. Жалсараев</i> .....	74, 75
<i>Д.Ц. Жамьянов</i> .....	221
<i>С.А. Живетьева</i> .....	63
<i>В.В. Жук</i> .....	251
<i>Н.В. Журавлева</i> .....	213, 215

**З**

<i>Л.В. Зайцева</i> .....	45
<i>А.В. Заичко</i> .....	120, 126, 138, 143
<i>И.Д. Закирьянова</i> .....	27, 55
<i>Н.П. Заксас</i> .....	185
<i>М.М. Залетина</i> .....	214
<i>В.Э. Залецкий</i> .....	97
<i>А.Н. Залога</i> .....	26
<i>С.В. Залышева</i> .....	29
<i>Э.Р. Замятина</i> .....	75
<i>А.Г. Зарубин</i> .....	157, 237
<i>И.А. Зарубин</i> .....	82
<i>Н.В. Зарубина</i> .....	184
<i>О.В. Зарубина</i> .....	238
<i>Г.С. Захарова</i> .....	117
<i>Э.А. Захарова</i> .....	120, 125, 126, 139, 140, 143, 227
<i>Н.Ф. Захарчук</i> .....	126, 152
<i>С.Б. Заякина</i> .....	47, 76
<i>Г.В. Заяц</i> .....	85
<i>В.В. Зверева</i> .....	186, 203
<i>Т.П. Землянко</i> .....	76
<i>Л.А. Земскова</i> .....	28
<i>А.Е. Земцов</i> .....	131
<i>Г.К. Зиятдинова</i> .....	127
<i>А.Г. Змитревич</i> .....	77
<i>Р.Н. Золотарь</i> .....	132
<i>Н.Б. Зоров</i> .....	83, 93
<i>И.Д. Зыкова</i> .....	172, 173

**И**

<i>В.В. Иваненко</i> .....	198
<i>А.В. Иванов</i> .....	162
<i>С.Л. Иванов</i> .....	98
<i>Ю.А. Иванов</i> .....	128, 141
<i>Н.В. Иванова</i> .....	118, 129
<i>О.В. Ивановкина</i> .....	215
<i>М.А. Иголинская</i> .....	238
<i>Е.Г. Ильина</i> .....	60, 130, 156
<i>К.В. Ильина</i> .....	114
<i>Т.Г. Ильюша</i> .....	246
<i>Р.Р. Ильсоева</i> .....	166
<i>Т.В. Исакова</i> .....	12, 208
<i>Р.И. Ишметова</i> .....	155

**К**

<i>А.С. Кабакаев</i> .....	130
<i>К.К. Кабдулкаримова</i> .....	187
<i>Б.Д. Кабулов</i> .....	29
<i>А.Д. Кадырова</i> .....	210

<i>З.Р. Кадырова</i> .....	66, 228
<i>Д.С. Калякин</i> .....	215
<i>С.Н. Калякин</i> .....	164, 170
<i>О.П. Калякина</i> .....	14, 165
<i>Р.М. Камалтынов</i> .....	223
<i>Т.С. Кандыба</i> .....	165
<i>Д.М. Карачаков</i> .....	239, 244
<i>Ю.А. Карбаинов</i> .....	134
<i>С.Н. Карбаинова</i> .....	200
<i>Э.Р. Каримова</i> .....	206
<i>Е.О. Карпова</i> .....	131
<i>О.В. Карунина</i> .....	148
<i>И.Ю. Касатова</i> .....	30
<i>Н.И. Каталевский</i> .....	78
<i>В.Г. Катанаева</i> .....	216
<i>С.В. Качин</i> .....	58, 108, 172, 173, 184, 185, 204, 205
<i>Д.М. Каширин</i> .....	54
<i>Л.А. Каюкова</i> .....	187
<i>С.С. Квон</i> .....	29
<i>А.Ф. Кемалов</i> .....	30
<i>Р.А. Кемалов</i> .....	30
<i>В.Е. Керженцева</i> .....	20
<i>Е.В. Кижватова</i> .....	224
<i>Е.В. Киктенко</i> .....	220
<i>И.П. Кириенко</i> .....	129
<i>С.Д. Кирик</i> .....	247
<i>В.Е. Кириченко</i> .....	232
<i>И.А. Кировская</i> .....	30, 31, 32, 131
<i>В.И. Киселев</i> .....	78
<i>М.А. Киселёва</i> .....	32
<i>Т.А. Кисель</i> .....	98
<i>О.В. Кичигин</i> .....	33
<i>А.А. Клёнкин</i> .....	78, 217
<i>А.В. Клецина</i> .....	91
<i>Т.В. Кобзева</i> .....	188
<i>М.К. Ковалев</i> .....	167
<i>Е.Ю. Ковалева</i> .....	78
<i>О.В. Ковалева</i> .....	45
<i>В.С. Коваленко</i> .....	11
<i>Л.Т. Ковековдова</i> .....	218
<i>С.Е. Козодеев</i> .....	34
<i>У.А. Кожамкулов</i> .....	187
<i>Л.А. Кожанова</i> .....	188
<i>И.В. Кожевников</i> .....	166
<i>Н.А. Козель</i> .....	215
<i>О.А. Козьменко</i> .....	79
<i>В.В. Коковкин</i> .....	218
<i>Л.Г. Колзуновам</i> .....	132
<i>Ю.П. Колмогоров</i> .....	35, 104
<i>Т.В. Колмогорова</i> .....	34
<i>Т.Н. Коломина</i> .....	70, 106
<i>Г.Р. Колонин</i> .....	35, 104
<i>Н.А. Колпакова</i> .....	3, 112, 119, 123, 133
<i>Р.Г. Комптон</i> .....	140
<i>О.Н. Кононова</i> .....	21, 54
<i>К.Н. Константинов</i> .....	189

И.В. Кораблина	78	Н.А. Латышев	163	С.И. Метелица	40, 43, 44	
Т.М. Корда	80	А.Ю. Лашков	68	Т.С. Минакова	48	
И.В. Корзун	27	Ю.А. Лебедев	38	Е.В. Миронова	31	
М.В. Корниевич	21, 34	Е.Н. Левичева	203	В.Н. Митькин	20, 47, 146, 239	
В.Н. Королюк	80	Л.П. Левочкина	149	З.С. Михайлова	133	
В.А. Коротков	84	Л.М. Левченко	20, 39, 47, 239	О.П. Михайлова	139, 150	
Е.И. Короткова	111, 119, 124, 134, 135	Е.А. Лейтес	134	М.А. Мишкин	78	
Н.М. Коротченко	35, 36	И.С. Лелюх	116	Д.М. Могнонов	221	
И.Г. Корпакова	217	С.А. Лемешева	190	Т.Н. Моисеенко	194	
А.В. Кориунов	145	Е.С. Лернер	233	Г.М. Мокроусов	19, 48	
А.Ю. Корягина	235	В.Н. Лещенко	41, 42, 43, 44	С.Г. Молодцов	240	
Н.И. Косолапова	37	М.М. Липатова	68	А.И. Молчанова	193	
В.И. Косяков	107	Д.А. Липовченко	168	А.А. Морев	111	
Д.Л. Котова	207	О.И. Липских	135	С.В. Морозов	182, 197, 198, 205, 218, 221	
В.А. Кочедыков	27	С.Д. Литвинов	202	М.Л. Москалева	139	
Н.А. Кошеленко	230	И.Ю. Логинова	203	Н.И. Москаленко	100, 102	
О.С. Кощеева	81, 219	В.И. Ложкин	87, 194	Л.Н. Москвин	121	
В.В. Красавин	45	В.Н. Лосев	4, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 83	О.В. Мохова	241	
В.Н. Красильников	117, 118	М.П. Лосева	84	В.В. Мошкин	128, 155	
О.Н. Краснобаева	202	К.П. Лугма	154	И.А. Муллагулов	46	
И.А. Краснов	170	М			А.А. Мухамедзянова	38
Н.В. Краснов	170				М.Н. Мызникова	236
Т.А. Крысанова	207	Е.О. Маджара	87, 190	И.Н. Мысовская	87, 194	
А.П. Крысин	51	Н.В. Мазняк	40, 41	Н		
И.А. Кубрина	31	В.Н. Майстренко	166			
Ф.Х. Кудашева	166, 189	Т.В. Майстренко	166	П.Н. Назаренко	122	
А.С. Кудрявцев	81, 84	Т.В. Макаренко	85	Б.Ф. Назаров	128, 140, 141	
А.Г. Кузнецов	62	Ю.Д. Макаренко	45	А.В. Натяганова	193, 223	
А.И. Кузнецова	238	Д.Ф. Макаров	45, 46	А.И. Наумик	87, 190	
Е.А. Кузьмина	58	А.Л. Макась	81, 84	Л.Б. Наумова	48	
И.Е. Кузьмина	249	В.В. Малахов	5	Л.Н. Наумова	32	
Н.В. Кузьмина	103	Л.В. Малий	113	И.А. Невкрытов	232	
В.А. Кузьминых	87	Т.Д. Малиновская	56	В.А. Невоструев	129	
О.С. Куковинец	206	Ж.В. Малышева	169	С.С. Негматов	29	
О.С. Кукурина	231	С.Ф. Малышева	18	Г.Б. Недвецкая	49	
С.А. Куличенко	57	А.И. Мамаев	135, 136, 137	В.А. Немов	142, 222, 250	
И.Н. Куляшова	189	В.А. Мамаева	135, 136, 137	Ю.В. Нестеров	47	
К.С. Куляшова	237	А.А. Мамонтов	191, 192	Л.К. Неудачина	13, 20, 23, 38, 49, 52	
З.Х. Кунашева	143, 147	Е.А. Мамонтова	191	М.Ю. Нехин	88	
Д.И. Курбатов	110	Е.М. Мандрик	69	С.Ф. Нечепуренко	79	
Е.В. Курбатов	164	В.В. Мандрыгин	85, 182	Е.Н. Нигматулина	80	
Д.В. Курек	162	Г.И. Маринина	62	Г.У. Нигметова	228	
Л.Н. Куриленко	28	О.А. Мартынюк	137	А.И. Низовский	194	
О.В. Куртенкова	151	Е.Н. Масякова	236	С.Н. Никандров	35	
Т.Т. Куряева	171	А.И. Матерн	155	Н.А. Никитина	241	
С.З. Кусов	163	К.Т. Махмудов	9, 10	И.А. Никифорова	50	
Т.Н. Кычкина	76	А.А. Махнач	85	Ю.Л. Николаев	94	
П		Д.М. Медведев	138, 143, 251	И.В. Николаева	79, 89, 90	
		Е.Н. Медведева	132	С.Н. Николаева	207	
В.А. Лабусов	82	К.В. Мезенцев	61	А.А. Никонова	212, 223	
Т.А. Лабутин	83, 93	М.С. Мельгунов	167	О.Н. Никуличева	51, 58	
Л.Г. Лавренова	37	Д.К. Мендалиева	143, 147	Л.В. Новгородцева	32	
Ю.Г. Лаврентьев	80	В.И. Меньшиков	18	В.Т. Новиков	53, 231	
Н.В. Лакиза	38, 49	А.Н. Мержа	138, 139, 152	Г.В. Новикова	51	
Н.С. Ларина	219, 220, 221	В.Г. Меркулов	70, 208	В.А. Новоженев	230	
Е.В. Ларионова	140	А.Ю. Метелев	46, 86, 198			

П.Е. Нор	131
Г.Н. Носкова	112, 119, 120, 126, 138, 139, 143, 152
О.А. Носова	33
Т.А. Носова	202
Ж.Т. Нуртаева	143

**О**

Е.Г. Образовский	52
А.И. Образцов	47
В.Ю. Овчинников	97
Т.В. Односторонцева	67
Г.Н. Окунева	203
Н.М. Омарова	187
Я.Н. Опекунова	60, 130
М.А. Оразбаева	187
Л.И. Орлова	85
Е.В. Осинцева	23, 52
В.И. Отмахов	89

**П**

Л.Ф. Павленко	217
С.М. Павлов	234
С.В. Палесский	35, 79, 89, 90, 104
Н.А. Пальчик	179
О.Л. Панченко	73
Л.Ф. Парадина	223
В.В. Парфенова	170
Д.Л. Пархоменко	221
А.Е. Пасека	60, 130, 156
М.В. Пастухов	224
Ю.В. Патрушев	167
Н.Н. Пахомова	194
Ф.Г. Пашаев	10
М.Н. Пашкина	50
Г.В. Пашкова	72, 91
Т.А. Пельганчук	144, 157
Н.Н. Пенчукова	144
М.Г. Первова	232
Д.О. Перевезенцева	145
В.В. Перекотий	204
С.П. Перемитина	53
Л.А. Персикова	241
О.Н. Перишина	167
А.П. Петков	249
А.И. Петров	51
Л.Л. Петров	241
С.М. Петров	30
Е.В. Петрова	89, 237
Н.И. Петрова	80
Ю.Ю. Петрова	195
Н.В. Печищева	23, 94
Н.П. Пикула	200, 227, 242, 245
В.Г. Пименов	68, 92
В.М. Пичугина	145
С.О. Подгорный	31, 131

Т.Ю. Подлипская	24
Е.П. Подольская	170
К.В. Подорожняк	76
А.Е. Подрушняк	201, 225
М.П. Покровский	251
И.В. Полежаева	12
Н.И. Полежаева	196
Е.В. Поляков	118
Е.В. Полякова	92, 168
И.Ю. Полякова	60, 130, 156
Н.В. Полякова	46
Л.С. Пономарева	214
А.М. Попов	83, 93
Н.В. Попов	90
Т.В. Попова	54, 173
И.А. Порунова	63
С.С. Потапов	194
А.Ю. Предеин	146
К.В. Приходько	54
Н.Г. Проданчук	225
О.А. Пройдакова	223, 242
С.И. Прокопчук	94, 196
М.П. Прокушкина	41
А.В. Просвирыкова	98
В.М. Пугачев	129
А.А. Пупышев	77
А.Н. Пуцьмаков	82
Т.Н. Пушкарева	243

**Р**

О.А. Рабина	182, 197, 198, 221
В.Ф. Рапута	218
А.В. Рахимов	96
Е.А. Решетняк	241
Ж.Ш. Ринчинова	74
Л.П. Рихванов	194
В.Е. Рогов	221
В.П. Рогова	94
Г.В. Розенберг	195
Ю.Г. Розовский	11, 13, 57
С.В. Романенко	130, 239, 243, 244
В.А. Романов	241
Н.Б. Романова	94
А.К. Ростовцев	165
А.В. Рохин	168
Е.Ф. Рохина	168
А.И. Рубайло	14, 164, 170
О.Н. Рузимурадов	95
Г.Л. Русинов	155
П. Рыдчук	147
Н.К. Рыжакова	208
О.С. Рязанцева	207, 224

**С**

М.А. Савинов	66
Е.В. Саврук	96

Н.В. Савченко	230
М.А. Садретдинов	166
И.И. Садыков	96
З.Б. Сакипова	225, 226
А.Б. Салюлев	16, 17, 55
А.Ю. Самарова	134
В.Н. Самопляс	182
А.И. Самчук	225
Г.П. Сандимирова	194
А.В. Сапрыгин	97, 98
А.И. Сапрыкин	6, 80, 81, 89, 92, 104, 105, 107, 181
Н.В. Саранчина	19
С.А. Сарин	46, 86, 198
Ю.С. Саркисов	48
С.С. Сатаева	147
Е.И. Сачкова	56
В.Г. Свириденко	213
Е.И. Селифонова	148
А.В. Селянин	216
Е.А. Сигида	199
В.Н. Сидельников	7, 167
Н.Г. Сидорина	226
И.И. Сидорова	230
Н.В. Сизова	199
М.В. Симоконь	218
Л.И. Скворцова	148
Л.Н. Скворцова	32
Н.А. Скорик	35, 36
О.В. Скрыпник	174
Г.И. Скубневская	164, 188
Д.Г. Слащинин	58, 185
Г.Б. Слепченко	137, 145, 159, 200, 227
Ю.Г. Слижов	167, 169, 171
Е.В. Смирнова	87, 194
Б.Т. Собиров	228
Т.Г. Созонова	172, 185
В.И. Соколов	100
М.С. Соколов	97
Л.И. Соколова	193, 199, 201
Ю.В. Сокольников	99, 223
Л.А. Соловьев	26
Н.А. Сонкина	201
Э.В. Сорокатый	246
Т.Б. Срывцева	52
А.С. Стариков	54
В.С. Старова	57
И.Е. Стась	139, 149, 150
Е.Н. Степанова	197, 198
Н.В. Степная	113
В.Н. Стрекаловский	17, 25
Е.В. Стрельский	232
А.Н. Строй	201, 225
З.П. Строкова	228
Д.С. Стукалов	151
Н.Д. Судакова	180, 211



Т.В. Судакова	202
А.Ф. Судыко	99, 194
А.Г. Сургутскова	14, 164
В.Т. Суриков	100, 101, 102
В.Т. Суриков	34
В.В. Сурсякова	164, 170
В.Е. Суслопарова	241
А.Н. Сутурин	223
Ф.В. Сухоруков	89

**Т**

Б.Б. Танганов	151
Е.Н. Тарасова	191
Л.С. Тарасова	196
О.В. Тарасова	57
М.И. Тартынова	152, 251
Э.С. Татарина	62
З.А. Темердашев	203
Г.А. Тептерева	189
Р.А. Терентьев	60, 130, 156
А.Г. Терещенко	245, 252
И.А. Теркина	170
О.Т. Тимошенко	30, 131
А. Тимошук	147, 158
С. Тимошук	147
Т.В. Титова	152
В.Д. Тихова	58, 229
В.С. Тихонов	75
Н.И. Ткачева	198, 221
Т.П. Толмачева	153
Т.В. Толстихина	245
Н.А. Толстова	166
С.А. Трепачев	71, 98, 103
Т.А. Трифонова	141
А.К. Трофимчук	4, 41
М.Л. Трошков	81, 84
В.А. Трунова	186, 203
Б.Г. Трясунов	62
А.У. Тулегенова	225, 226
И.И. Тумкин	236
Ю.П. Туров	245
А.А. Тычинская	48

**У**

В.А. Усанова	114
И.К. Ускова	154
Л.В. Усова	80
В.А. Уткин	175
Т.В. Ушаева	230

**Ф**

В.П. Фадеева	51, 58, 229
С.Р. Файзуллина	63
М.М. Фартушина	228
М.А. Федорин	35, 104
Г.А. Федорова	163, 170, 188

Е.П. Федянина	58
К.С. Феоктистов	46
И.В. Феофилов	194
Т.Н. Филатова	30
К.С. Фокин	47
О.В. Франк-Каменецкая	183
И.В. Фролова	154
А.В. Фурсов	87, 190

**Х**

А.В. Хаданович	213
П.Д. Халфина	118
В.В. Хасанов	171
С.А. Хасанов	185
И.А. Хлусов	137
И.Б. Хобякова	246
Н.Т. Ходжаев	66
Б.К. Хожиметова	59
В.А. Холоденко	131
Н.В. Храпко	203
О.А. Худайкулова	201, 225
Л.А. Хустенко	128, 153, 155

**Ц**

Ю.В. Цапко	236
Ю.А. Цибульников	70
В.Г. Цимбалит	47
Е.Я. Цуканова	247
Н.В. Цыбуля	172
А.Р. Цыганкова	104, 107
Т.Г. Цюпко	203, 204

**Ч**

А.Л. Чалова	30
Т.А. Чанышева	104, 105
В.К. Чеботарев	60, 130, 156
В.К. Чеботарёв	60
Н.В. Чекушкина	204
Е.В. Черданцева	155
Е.Г. Черемпей	137
И.В. Черепанова	70, 106
Е.В. Черкасова	62
Т.Г. Черкасова	61, 62
В.И. Чернов	152
Р.К. Чернова	148
А.П. Черняев	62
Е.И. Черняк	182, 197, 198, 205
В.Д. Чигиринцев	156
О.С. Чирко	89
А.Н. Чувывров	38
О.Н. Чукалина	228
Е.В. Чупарина	223

**Ш**

Е.В. Шабанова	196, 234, 242
---------------	---------------

И.В. Шабанова	230
Е.С. Шайдунова	132
В.Д. Шаповалов	47
Н.В. Шаталина	172, 173, 204
К.А. Шатных	54
Л.П. Шаулина	63
Г.П. Швейкин	118
А.В. Шеденко	30
О.В. Шелеметьева	242
В.В. Шелковников	111
А.С. Шелтакова	235
И.Р. Шелтакова	104, 105, 107
Л.А. Шелудякова	239
А.А. Шеремет	121
О.П. Шеремет	163
В.А. Шестаков	107
Н.С. Шеховцова	244
М.В. Шинкаренко	131
Б.П. Шипунов	144, 157
Г.П. Широнослова	35
Р.Н. Ширяева	63
О.О. Шпигун	29
Г.Н. Шрайбман	64
А.П. Штин	118
А.В. Штыкина	231
Е.Г. Шубенкова	30
О.В. Шуваева	7, 92, 168, 211, 218, 219
С.В. Шумар	157
К.Ю. Шуняев	23, 94

**Щ**

Н.В. Щеглова	54, 158, 173
Т.В. Щеглова	158
О.С. Щипицына	184, 205
Л.И. Щукин	21, 29, 34
Т.И. Щукина	159

**Э**

М.Е. Эляшберг	240
А.А. Эминов	59, 228
А.М. Эминов	59, 228
Ф.И. Эркабаев	66

**Ю**

Ф. Юнусов	29
Т.И. Юшка	111

**Я**

А.Ю. Яговкин	178, 251
И.С. Якимов	26, 65, 108, 247
Я.И. Якимов	26
Е.Ю. Яковлева	174, 175
И.А. Якушина	174
Э.Т. Ямансарова	206

*В.А. Яновский* ..... 251  
*М.Ю. Янченко* ..... 15, 34, 110, 117, 118,  
155, 249  
*О. Ярема* ..... 158  
*Ю.Г. Ятлук* ..... 20, 38, 52

**A**

*T. Angelov* ..... 160

**B**

*Ronan Baron* ..... 109  
*C. Batchelor-McAuley* ..... 109

**C**

*R. Compton* ..... 109

**K**

*O.O. Khudaikulova* ..... 177  
*G. Knapp* ..... 181

**O**

*Matthias Otto* ..... 243

**P**

*M.G. Prodanchuk* ..... 177

**R**

*N. Rees* ..... 109

**S**

*Ian Streeter* ..... 109  
*A.N. Stroy* ..... 177

**T**

*W. Tashkov* ..... 160

**V**

*A. Vlasenko* ..... 160

**W**

*G. Wildgoose* ..... 109

## Компания INTERTECH Corporation

INTERTECH Corporation – американская компания, специализирующаяся на поставках лабораторного, аналитического, технологического оборудования, оборудования для экологического мониторинга, комплексном оснащении и строительстве лабораторий «под ключ» и оказании инжиниринговых услуг. Штаб-квартира INTERTECH Corporation расположена в городе Аткинсон, штат Нью-Гемпшир, США.

Основной объем поставляемого оборудования производится компаниями, входящими в состав лидера мирового приборостроения – американской корпорации Thermo Fisher Scientific. Кроме того, INTERTECH Corporation эксклюзивно представляет на территории СНГ оборудование компаний TA Instruments, Veeco Instruments, UNISEARCH Associates Inc, Synspec b.v.

Основное оборудование, поставляемое на эксклюзивных правах в России и странах СНГ: атомно-абсорбционные спектрометры с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионные спектрометры с ионизацией в индуктивно-связанной плазме, квадрупольные масс-спектрометры с ионизацией в индуктивно-связанной плазме, УФ-Вид. спектрометры, ИК-Фурье и Раман-спектрометры, ИК-микроскопы, оборудование для термоанализа и реологии, Оже-спектрометры, электронные микроскопы,



сканирующие зондовые микроскопы, оптические профилометры, механические профилометры, специализированные хроматографические системы, масс-спектрометры для анализа газов «в потоке», оборудование для электрохимических методов анализа, оборудование для измерения газов в технологических потоках и окружающем воздухе,

лабораторная мебель.

Компания INTERTECH имеет широкую сеть представительств в России (Москва, С.-Петербург, Красноярск, Новосибирск, Екатеринбург, Самара, Казань, Волжский) а также представительства в Украине (Киев, Донецк), Белоруссии (Минск) и Казахстане (Алматы).

За годы работы наша компания зарекомендовала себя как надежного поставщика и ответственного партнера, оказывающего пользователям качественную техническую и методическую поддержку.

Оборудование и системы, поставляемые INTERTECH Corporation полностью сертифицированы Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии России.

### INTERTECH

Москва: (495) 232-42-25  
Красноярск: (391) 258-09-23  
Новосибирск: (383) 332-44-35  
Екатеринбург: (343) 217-35-46  
Алматы: (3272) 54-32-28

[info@intertech-corp.ru](mailto:info@intertech-corp.ru)  
[intertech@inkra.ru](mailto:intertech@inkra.ru)  
[gmd@intertech-corp.ru](mailto:gmd@intertech-corp.ru)  
[ural@intertech-corp.ru](mailto:ural@intertech-corp.ru)  
[centas@intertech-corp.ru](mailto:centas@intertech-corp.ru)

## Оборудование для элементного анализа.

**Thermo**  
SCIENTIFIC

В настоящее время компания INTERTECH имеет эксклюзивные права от компании Thermo Fisher Scientific на распространение на территории СНГ оборудование производства компании для анализа образцов методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), методами оптико-эмиссионной (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии (ИСП-МС) с индуктивно-связанной плазмой.

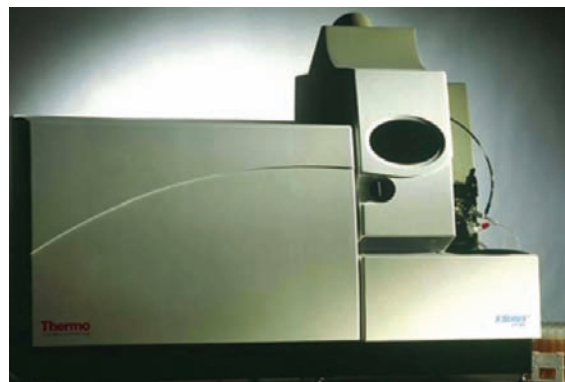
Компания Thermo Fisher Scientific является крупнейшей в мире компанией-производителем аналитического и лабораторного оборудования в годовом обороте более 4 млрд. долларов, что позволяет компании вкладывать значительные средства в разработку новых и усовершенствование старых моделей приборов для получения лучших аналитических характеристик оборудования.



Атомно-абсорбционные спектрометры являются недорогими и надежными приборами для заводских лабораторий по контролю качества ввозимого сырья на входе и конечного продукта на выходе. Прибор имеет 6-ти позиционную турель для ламп с полым катодом, что позволяет определять от 6 до 12-ти (при использовании двухэлементных ламп) элементов без смены ламп из одной пробы. Атомно-абсорбционный метод анализа сейчас активно вытесняется методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой за счет целого ряда неоспоримых преимуществ.

Оптико-эмиссионные спектрометры серии iCAP 6000 компании Thermo Fisher Scientific являются на сегодняшний день наиболее компактными из всех приборов данного типа. Сочетая в себе потрясающие аналитические характеристики, простоту обслуживания и легкую замену запчастей, эти приборы позволяют наиболее эффективно решать любые аналитические задачи в секторе элементного анализа, которые в принципе могут возникнуть в современной лаборатории.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой на сегодняшний день является наиболее эффективным методом многоэлементного анализа таких образцов как, например, геологические образцы. Обладая близкими аналитическими характеристиками с методом ИСП-ОЭС, «специализирующемся» на d-элементах, метод ИСП-МС наиболее идеально подходит для определения редкоземельных элементов и тяжелых металлов.



**INTERTECH Corporation** – специализируется на поставках оборудования для молекулярного анализа, эксклюзивный представитель компании Thermo Fisher Scientific.

### Спектрофотометры для ультрафиолетовой/видимой области спектра



**Серия Helios** включает несколько моделей приборов, работающих в видимой или в УФ/Видимой области спектра. Высокое соотношение цены качества сделало спектрофотометры этой серии стандартом для лабораторий спектрального анализа. Все приборы имеют встроенное программное обеспечение и могут управляться с компьютера.



**Серия Nicolet Evolution**, включает приборы, которые удовлетворяют самым высоким требованиям точности, правильности и надежности результатов при выполнении особо точных анализов. Отличные оптические характеристики, высокая надежность и уникальная система внутренней проверки выгодно отличают эти приборы от аналогичного оборудования.

### ИК-Фурье спектрометры и микроскопы Nicolet



Nicolet IR100



Nicolet IS10



Nicolet 670

Уникальные и надежные приборы для проведения ИК анализа для рутинных и исследовательских задач. Приборы отличаются высокой воспроизводимостью результатов и простота обслуживания. Удобное и понятное оператору программное обеспечение OMNIC проводит постоянное диагностирование всех компонентов системы, позволяет получать и обрабатывать ИК спектры, выполнять количественный и качественный анализ. С этими приборами совместим целый ряд приставок для проведения самых разнообразных анализов.



Nicolet Centaurus



Nicolet IN10



Nicolet Continuum

ИК микроскопы представляют собой мощные инструменты для микроанализа образцов и картографирования поверхности, сочетают возможность одновременного получения ИК спектров и изображения объекта. ИК микроскопы Nicolet адаптированы для широкого круга задач, включающий: контроль качества на производстве, криминалистика, материаловедение, исследование дефектов и включений, исследование покрытий и многослойных пленок, анализ распределения ингредиентов в таблетках.

**Мы обеспечиваем полную сервисную поддержку и послегарантийное обслуживание**



## Оборудование для термоанализа компании TA Instruments



Американская компания **TA Instruments** в настоящее время является абсолютным мировым лидером по разработке и продажам аналитических приборов для термического анализа и реологических исследований. Исторически фирма образовалась как приборостроительный отдел известного концерна **Dupont**, специализирующегося на разработке и производстве новых материалов.



В процессе своего развития фирма приобрела богатейший опыт в разработке оборудования для анализа полимерных материалов сложного состава и композитов. Этот опыт позволил TA Instruments после отделения от Dupont стать ведущим производителем термоаналитического и реологического оборудования. Фирма постоянно ведет научные исследования и финансирует несколько групп разработки приборов и программного обеспечения, ищет возможности и внедряет новые методы анализа и технологии способствующие улучшению качества



аналитических данных, точности и воспроизводимости анализа. В России и ряде стран бывшего СССР эксклюзивным представителем фирмы **TA Instruments** является **Intertech Corporation**.

Компания производит: дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК), термогравиметрические анализаторы (ТГА), включающие также уникальные приборы для изучения сорбции различных веществ, прибор позволяющий одновременно регистрировать сигналы ДСК, ТГА и ДТА, термомеханические анализаторы (ТМА), динамические механические анализаторы (ДМА) и уникальные реометры.



Отдельно стоит отметить также микро- и нанокалориметры, не имеющие себе равных по чувствительности.



Компания Intertech Corporation уже более 5 лет занимается поставками оборудования фирмы TA Instruments и за прошедшее время приобрела колоссальный опыт в поставке и сервисном обслуживании данных приборов. У компании есть собственные сервис-инженеры, отвечающие, непосредственно, за установку и обслуживание приборов для термоанализа. Данным фактом обуславливается уверенность наших клиентов в том, что приобретенный ими термоанализатор проработает столько, сколько нужно его пользователю.

INTERTECH Corporation - специализируется на поставках новейшего оборудования для наноструктурного анализа материалов и покрытий.



#### СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ МИКРОСКОПЫ (Veeco)

По статистике, наибольшее количество СЗМ-изображений, публикуемых в научной периодике, сделаны на микроскопах Veeco. Линейка зондовых микроскопов Veeco многочисленна, каждый прибор это проверенный временем, надежный и точный инструмент для исследования свойств поверхности, таких как адгезия и упругость (режим Harmonix), концентрация носителей заряда (Емкостная микроскопия) и многих другие. Компания предлагает широкий выбор моделей: от приборов для фундаментальных исследований до автоматизированных производств.



#### РЕНТГЕНОВСКИЕ И ОЖЕ- СПЕКТРОМЕТРЫ (ThermoFisher Scientific)

Многофункциональные рентгеновские микрозонды последнего поколения, позволяющие проводить полный спектр неразрушающих РФЭС (XPS) исследований. Приборы обладают уникальными возможностями построения электронно-оптических изображений выбранного участка без сканирования. Имеют возможность регистрации спектров ионного рассеяния, комплектуются модулями оже-спектроскопии, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной и оже-микроскопии. Широкий выбор опций позволяет решать любые, даже самые нестандартные исследовательские задачи. Полная автоматизация системы упрощает эксплуатацию и повышает воспроизводимость результатов измерений.



#### НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ (Hysitron inc.)

Поставляемые системы позволяют проводить полный спектр наномеханических испытаний различных материалов (разрешение смещения 0.0004 нм): индентирование, скретч-тест, износ, акустические и электрические свойства, топография поверхности и построение карт изменения свойств по поверхности образца и т.д. Большой выбор зондов для различных материалов делает возможным применение приборов во многих областях научных исследований и на производстве. Приборы Hysitron стоят в лабораториях ведущих университетов и производственных компаний мира.



#### ТЕРМОАНАЛИЗ НАНОСТРУКТУР (Anasys Instruments)

Системы исследовательского уровня для исследования топографии поверхности, фазовой структуры, термохимических реакций в материале, теплопроводность отдельных фаз в полимерах, определять различия в степени отверждения отдельных фаз и их температуры стеклования и т.д. Макс. Данные приборы являются новым витком развития зондовой микроскопии. Качество систем подтверждается тем, что руководство компании стояло у истоков разработки и создания оборудования для сканирующей зондовой микроскопии и локального термоанализа.

Компания «Термо Техно» существует на российском рынке с 2000 года и специализируется на поставках и сервисном обслуживании высокотехнологичного оборудования для контроля химического и фазового состава различных материалов.

В течение многих лет компания «Термо Техно» является эксклюзивным дистрибьютором на рынках СНГ компании «Thermo Fisher Scientifics» (раньше «ARL») - крупнейшего мирового производителя аналитического оборудования.

Мы гордимся тем, что нашими клиентами и партнерами является большое количество предприятий, занимающих лидирующие положения практически во всех отраслях промышленности, науки и образования Российской Федерации, Украины и других стран СНГ. Нашими партнерами являются такие крупные холдинги, как ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», ОАО «Северсталь», ОАО «Азовсталь», ОАО «НЛМК», ООО «Уральская Сталь», ОАО «Ависма», ОАО «Апатит», ОАО «Криворожсталь», ОАО «Мечел», ОАО «ММК им. Ильича», ОАО «Электростальский машиностроительный завод», ОАО «НЛМК»; заводы корпораций РУСАЛ - БрАЗ, НкАЗ, САЗ, КрАЗ, СУАЛ - ИркАЗ, УАЗ; цементные заводы корпорации Евроцемент Групп; научно-образовательные учреждения - МГУ, МГСУ-МИСИ, СПбГУ, ВГУ, БГУ, ЮФУ, СФУ, НГТУ, Институт катализа РАН, ОмЦКП, Институт Геологии РАН, ФГУП «ГИРЕДМЕТ», ФГУП «ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского»... И это далеко не полный список.

## EDXRF / WDRF / XRD ПРИБОРЫ

### Alpha Series™

#### Портативный XRF анализатор

Переносной рентгенофлуоресцентный спектрометр, без радиоизотопов для анализа всех видов сталей, сплавов, смесей. Экспресс сортировка, «да/нет» по «отпечатку» спектра. Опции: почвы, руды, краски, фильтры, пыль и пр.



### ARL QUANT'X

#### Настольный EDXRF спектрометр

Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр ARL QUANT'X - анализатор химического состава элементов новейшего поколения, предназначенный для решения широкого круга аналитических задач.

### ARL OPTIM'X

#### Последовательно-одновременный WDXRF спектрометр

Анализ элементов от F до U, Анализ твердых, жидких и порошковых проб; Одновременное определение до 8 элементов, (на 4 мультихроматорах); Последовательный анализ на гониометре SmartGonio; Последовательно-одновременный анализ: SmartGonio и мультихроматор (на 2 элемента).



### ARL 9900 (серия)

#### Один прибор - две технологии: XRF + XRD

ARL 9900 – серия рентгенофлуоресцентных приборов для контроля продукции различных отраслей производства, основанные на запатентованной технологии комбинированного рентгенофлуоресцентного (XRF) и рентгенодифракционного (XRD) (опционально) анализа в одном приборе.

### ARL X'TRA

#### Порошковый рентгеновский дифрактометр (XRD)

Рентгеновская дифракция является универсальным неразрушающим методом анализа, предоставляющим информацию о структуре и фазовом составе различных материалов.







**Компания ХРОМЛАБ предоставляет полный спектр услуг по обучению персонала и оснащению лабораторий хроматографическими материалами и оборудованием:**



**Широчайший ассортимент продукции для всех видов хроматографии: от ТСХ до препаративной ВЭЖХ и флэш-хроматографии**



**Разработка методов разделения любой степени сложности**



**Консультирование, обучение персонала лабораторий**



**Организация тематических семинаров и тренинг курсов**



**КОНТАКТЫ:**

Тел./факс: (495)6486032  
(812)4480745

E-mail: [sales@chromlab.ru](mailto:sales@chromlab.ru)  
[WWW.CHROMLAB.RU](http://WWW.CHROMLAB.RU)

## Программный комитет

Г. Н. Аношин —	Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
В. И. Вершинин —	Омский государственный университет
В. М. Грузнов —	Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск
<b>М. С. Захаров</b> —	Тюменский государственный университет
Ю. А. Золотов —	Институт общей и неорганической химии РАН, Москва
В. В. Иваненко —	Институт химии ДВО РАН, Владивосток
<b>Ю. А. Карбаинов</b> —	Томский политехнический университет
С. В. Качин —	Красноярский государственный университет
Н. А. Колпакова —	Томский политехнический университет (зам. председателя)
Р. Г. Комптон —	Оксфорд, Великобритания
Л. Г. Лавренова —	Новосибирский государственный университет
В. В. Малахов —	Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск (председатель)
<b>Л. Л. Петров</b> —	Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск
Б. И. Петров —	Алтайский государственный университет, г. Барнаул
А. Л. Померанцев —	Институт химической физики РАН, Москва
А. И. Сапрыкин —	Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
В. Н. Сидельников —	Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск
И. Р. Шелпакова —	Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
О. В. Шуваева —	Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
В. П. Фадеева —	Новосибирский институт органической химии СО РАН

## Организационный комитет

В. А. Власов —	Томский политехнический университет (председатель)
А. А. Бакибаев —	Томский политехнический университет (зам. председателя)
С. В. Романенко —	Томский политехнический университет (зам. председателя)
Г. Б. Слепченко —	Томский политехнический университет
С. В. Темерев —	Алтайский государственный университет, г. Барнаул
А. И. Мамаев —	Северская государственная технологическая академия
Е. В. Ларионова —	Томский политехнический университет (секретарь)
О. А. Аврамчик —	Томский политехнический университет (технический секретарь)

Оригинал-макет: *С.В. Романенко, В.В. Жук*