

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА  
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ РАН  
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**III ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
с международным участием**

***МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ***



**Краснодар  
29 сентября – 05 октября 2019 г.**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН по АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА  
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ РАН  
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**III ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
с международным участием**

***МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ***

**г. Краснодар  
29 сентября – 05 октября 2019 г.**

**УДК 543**

**III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии  
с международным участием,  
Краснодар, 29 сентября – 05 октября 2019 г.**

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

Золотов Ю.А., академик – Почетный Председатель  
Большов М.А., д.ф.-м.н. – председатель  
Пупышев А.А., д.х.н. – зам. председателя  
Темердашев З.А., д.х.н. – зам. председателя  
Киселева Н.В., к.х.н. – ученый секретарь  
Карандашев В.К., к.х.н.  
Карпов Ю.А., академик РАН  
Колотов В.П., чл.-корр. РАН  
Лабусов В.А., д.т.н.  
Лебедев А.Т., д.х.н.  
Ревенко А.Г., д.т.н.  
Сапрыкин А.И., д.х.н.  
Спиваков Б.Я., чл.-корр. РАН  
Филиппов М.Н., д.ф.-м.н.  
Шпигун О.А., чл.-корр. РАН  
Штыков С.Н., д.х.н.

Конференция проводится при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования РФ, компаниями:  
ООО «Аналит-Продактс», ООО «НКЦ “ЛАБТЕСТ”»,  
ООО «ПрофЛаб», ООО «Троицкий инженерный центр»,  
«ИНТЕРТЕК ТРЕЙДИНГ КОРПОРЕЙШН», ООО «НПО “СПЕКТРОН”»,  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника», ООО «ЦТС “Наука”»,  
группа компаний «Интераналит», ООО «Термо Техно Инжиниринг»,  
ООО «НПО “Спектроприбор”», АО «МС-АНАЛИТИКА»

ISBN 978-5-9905792-6-2

<b>I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДОВ</b>	
<b>АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ</b>	<b>9</b>
Золотов Ю.А.	9
Большов М.А.	10
Гречников А.А. <sup>1</sup> , Никифоров С.М. <sup>2</sup>	11
Oleg Boyarkin	12
Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю., Цивильский И.В.	13
Карандашев В.К. <sup>1</sup> , Лейкин А.Ю. <sup>2</sup>	14
Филиппов М.Н.	15
Кацков Д.А.	16
<b>II. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ</b>	
<b>ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ</b>	<b>17</b>
Абакумова Д.Д., Темердашев З.А., Абакумов А.Г.	17
Байсанов О.А. <sup>1</sup> , Спивак-Лавров И.Ф. <sup>2</sup> , Шугаева Т.Ж. <sup>2</sup>	18
Белозерова А.А., Печищева Н.В., Куликова А.С., Шуняев К.Ю.	19
Борисова А.Р. <sup>1</sup> , Горяинов С.В. <sup>1,2</sup> , Эспарза С. <sup>1</sup> , Половков Н.Ю. <sup>2</sup>	20
Борисевич И.С. <sup>1,2</sup> , Виноградова А.К. <sup>1</sup> , Пожидаев В.М. <sup>2</sup>	21
Гринштейн И.Л., Делятинчук Н.Н., Коркина Д.А.	22
Гусельникова Т.Я. <sup>1</sup> , Цыганкова А.Р. <sup>1,2</sup> , Сапрыкин А.И. <sup>1,2</sup>	23
Гусельникова Т.Я. <sup>1</sup> , Цыганкова А.Р. <sup>1,2</sup> , Сапрыкин А.И. <sup>1,2</sup>	24
Доржиева А.М. <sup>1</sup> , Зарубина О.В. <sup>1</sup> , Брянский Н.В. <sup>1</sup>	25
Дубенский А.С., Шешуков В.С., Окينا О.И., Кузьмичев А.Б., Ляпунов С.М.	26
Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.	27
Зыбинский А.М., Колотов В.П.	28
Зыбинский А.М. <sup>1</sup> , Колотов В.П. <sup>1</sup> , Карандашев, В.К. <sup>2</sup>	29
Карандашев В.К. <sup>1</sup> , Колотов В.П. <sup>2</sup> , Садыков И.И. <sup>3</sup>	30
Леднев В.Н. <sup>1,2</sup> , Сдвиженский П.А. <sup>1,2</sup> , Асютин Р.Д. <sup>3</sup> , Гришин М.Я. <sup>1</sup> , Першин С.М. <sup>1</sup>	31
Назаров Р.Р., Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х.	32
Назаров Р.Р., Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х.	33
Огнев В.Е., Громьяк И.Н., Седых Э.М., Дину М.И., Тюрин Д.А., Колотов В.П.	34
Отопкова П.А., Потапов А.М.	35
Паникарова Р.В., Пименов В.Г., Сторожева Т.И.	36
Печищева Н.В., Зайцева П.В.	37
Решетникова И.С. <sup>1</sup> , Кузнецова О.В. <sup>2</sup> , Казиминова К.О. <sup>1</sup> , Алексенко С.С. <sup>3</sup> , Штыков С.Н. <sup>1</sup>	38
Сапрыкин А.И.	39
Сайко А.В. <sup>1</sup> , Цыганкова А.Р. <sup>2,3</sup>	40
Серегина И.Ф. <sup>1</sup> , Большов М.А. <sup>1,2</sup> , Осипов К. <sup>3</sup> , Хамизов Р.Х. <sup>4</sup> , Даванков В.А. <sup>5</sup>	41
Сторожева Т.И., Пименов В.Г., Паникарова Р.В.	42
Хамизов Р.Х. <sup>1</sup> , Долгоносков А.М. <sup>1</sup> , Фокина О.В. <sup>2</sup> , Колотилина Н.К. <sup>1</sup>	43
Цыганкова А.Р. <sup>1,2</sup> , Федосова А.А. <sup>1,2</sup> , Сапрыкин А.И. <sup>1,2</sup>	44
<b>III. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ</b>	<b>45</b>
Байгильдиев Т.М., Вокуев М.Ф., Огородников Р.Л., Рыбальченко И.В., Родин И.А.	45
Байгильдиева Д.И., Плющенко И.В., Шпигун О.А., Родин И.А.	46
Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.	47
Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М., Лепшеев Д.Д., Пономарь М.А.	48
Кривошеина М.С. <sup>1</sup> , Борисов Р.С. <sup>1,2</sup> , Заикин В.Г. <sup>1</sup>	49
Крылов В.А. <sup>1</sup> , Котков А.М. <sup>2</sup> , Созин А.Ю. <sup>3</sup> , Пушкарев Г.В. <sup>1,2</sup>	50



Крылов В.А., Мосягин П.В., Смирнова Л.В. ....	51
Куликова Л.Н. <sup>1</sup> , Горяинов С.В. <sup>1,2</sup> , Половков Н.Ю. <sup>2</sup> , Эспарза С. <sup>1</sup> , Борисов Р.С. <sup>1,2</sup> , Заикин В.Г. <sup>2</sup> .....	52
Лебедев А.Т. ....	53
Никитин Е.В. <sup>1</sup> , Григорьев А.М. <sup>2</sup> , Родин И.А. <sup>3</sup> .....	54
Орлова О.И., Савельева Е.И., Каракашев Г.В. ....	55
Первухин В.В., Шевень Д.Г. ....	56
Плющенко И.В., Родин И.А. ....	57
Родин И.А. <sup>1</sup> , Байгильдиев Т.М. <sup>1</sup> , Браун А.В. <sup>2</sup> , Ставрианиди А.Н. <sup>1</sup> , Рыбальченко И.В. <sup>2</sup> .....	58
Рыбальченко И.В. ....	59
Савельева Е.И., Алюшина Т.И., Каракашев Г.В., Копейкин В.А., Уколов А.И., Кессених Е.Д., Шачнева М.Д., Костюк И.О. ....	60
Сулименков И.В. <sup>a</sup> , Тазиев К. Р. <sup>b,c</sup> , Козловский В. И. <sup>a,d</sup> .....	61
Терентьев А.Г. <sup>1</sup> , Хатымов Р.В. <sup>2</sup> .....	62
Шабуня П.С. <sup>1</sup> , Фатыхова С.А. <sup>1</sup> , Скуратович Т.А. <sup>2</sup> , Молчан О. В. <sup>2</sup> .....	63
Шадрина М.А. <sup>1</sup> , Ботиров Э.Х. <sup>2</sup> .....	64
Шилько Е.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В. Милевская В.В. ....	66
<b>IV. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ</b> .....	67
Агапов И.О. <sup>1</sup> , Иванов А.В. <sup>1,2</sup> , Ферапонтов Н.Б. <sup>1</sup> , Токмачёв М.Г. <sup>3</sup> , Троров Х.Т. <sup>4</sup> , Гагарин А.Н. <sup>1</sup> .....	67
Алиева Н.В., Мирзаева Х.А. ....	68
Антонова Т.В., Криванкова М.В. ....	69
Антонова Т.В., Усова С.В. ....	70
Габидулина М.К., Косырева И.В., Доронин С.Ю. ....	72
Гамзаева У.Г. <sup>1</sup> , Алиева Н.В. <sup>2</sup> , Мирзаева Х.А. <sup>3</sup> .....	73
Герасимов В.П., Герасимова О.А., Ростовцев Р.Н. ....	74
Горбунова М.О. <sup>1,2</sup> , Баян Е.М. <sup>1</sup> , Кулягинова М.С. <sup>2</sup> , Гаршина М.С. <sup>1</sup> .....	75
Горбунова М.О. <sup>1,2</sup> , Апяри В.В. <sup>3</sup> , Кулягинова М.С. <sup>1</sup> , Фурлетов А.А. <sup>3</sup> .....	76
Доронин С.Ю., Соколова Т.А. ....	77
Ермакова Н.А., Волкова С.С., Шустова М.С. ....	78
Желток В.А., Малевич А.Э., Пицевич Г.А. ....	79
Зуев Б.К., Фадейкина И.Н., Пеункова Е.С. ....	80
Камнев А.А., Тугарова А.В. ....	81
Као Ньят Линь, Акимова М.Г., Зяблов А.Н. ....	82
Касимцева К.С., Решетникова И.С., Штыков С.Н. ....	83
Кисурина Д., Малевич А.Э., Пицевич Г.А. ....	84
Лапшин А.Н. ....	85
Лекомцев А.С. ....	86
Магомедкеримова З.М. <sup>1</sup> , Увайсова С.М. <sup>1,2</sup> , Бабуев М.А. <sup>1</sup> .....	87
Максименко Е.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Борисенко Н.И. ..	88
Морозова А.А., Комова Н.С., Павлов А.М., Русанова Т.Ю. ....	89
Мохов А.В. ....	90
Орлов О.И., Мухамедиева Л.Н., Озеров Д.С., Царьков Д.С., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш., Малашевич С.В., Ставровский Д.Б. ....	91
Панчук В.В., Легин А.В., Кирсанов Д.О., Семенов В.Г. ....	92
Починок Т.Б., Скоркина Д.А., Анисимович П.В. ....	93
<sup>a,b</sup> Пушкарев Г.В., <sup>b</sup> Котков А.П., <sup>b</sup> Полежаев Д.М., <sup>b</sup> Ермолаев С.В., <sup>b</sup> Исаев Д.В., <sup>b</sup> Калинин А.Л., <sup>a</sup> Крылов В.А. ....	94
Разников В.В. <sup>1</sup> , Разникова М.О. <sup>2</sup> , Сулименков И.В. <sup>1</sup> .....	95
Редькин Н.А., Лобачев А.Л. ....	96

Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лактюхин К.А.....	97
Татаева С.Д., Гаджибакарова З.М., Магомедов К.Э. ....	98
Федорова О.В., Валова М.С., Корякова О.В., Мурашкевич А.Н. ....	99
Хальзова С.А. <sup>1</sup> , Андреев С. А. <sup>1</sup> , Зяблов А.Н. <sup>2</sup> .....	100
Чернова Р.К., Федотова О.В., Каневская И.В., Варыгина О.В.....	101
Шестопалова Н.Б. <sup>1</sup> , Чернова Р.К. <sup>2</sup> .....	102
Штыков С.Н.....	103
<b>V. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ</b>	
<b>СПЕКТРОМЕТРИЯ</b> .....	<b>104</b>
Абзябарова Л.И. <sup>1</sup> , Хамдеев М.И. <sup>2</sup> , Ерин Е.А. <sup>1</sup> , Хусаинов Д.Т. <sup>1</sup> .....	104
Антонов Д.О. ....	105
Балак Г.М., Кузнецова О.Ю., Кушнарева Ю.И., Приваленко А.Н.....	106
Барановская В.Б. <sup>1,2</sup> , Еськина В.В. <sup>2,3</sup> , Кошель Е.С. <sup>2,3</sup> , Карпов Ю.А. <sup>1,2</sup> .....	108
Болдова С.С. <sup>1</sup> , Лабусов В.А. <sup>1,2</sup> , Кацков Д.А. <sup>3</sup> , Неклюдов О.А. <sup>1</sup> , Ващенко П.В. <sup>1</sup> .....	109
Болдова С.С. <sup>1,2</sup> , Кацков Д.А. <sup>3</sup> , Лабусов В.А. <sup>1,2,4</sup> , Неклюдов О.А. <sup>1,2</sup> , Ващенко П.В. <sup>1,2</sup> .....	110
Бурьлин М.Ю., Копейко Е.С.....	111
Бурьлин М.Ю., Галай Е.Ф., Комаров А.С.....	112
Бурьлин М.Ю., Спицын Н.Ю., Яценко А.В.....	113
Горский Е.В., Чурин А.Е., Кривцун В.М., Абраменко Д.Б., Кошелев К.Н. ....	114
Зайцева П.В. <sup>1,2</sup> , Пупышев А.А. <sup>1</sup> .....	115
Зуев Б.К., Жирков А.А., Ягов В.В., Коротков А.С. ....	116
Лабусов В.А. <sup>1,2,3</sup> , Бехтерев А.В. <sup>2</sup> , Зарубин И.А. <sup>1,2</sup> .....	117
Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Голубков М.Г., Лагутин А.С., Малашевич С.В., Палкина Л.А., Ставровский Д.Б. ....	118
Носков А.И., Данилина Е.В., Гильмутдинов А.Х.....	119
Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Пустьмаков А.Н.....	120
Савинов С.С., Зверьков Н.А., Разживин А.В., Будаляева Р.М., Титова А.Д., Дробышев А.И. ....	121
Хамдеев М.И. <sup>1</sup> , Абзябарова Л.И. <sup>2</sup> , Ерин Е.А. <sup>1</sup> , Хусаинов Д.Т. <sup>1</sup> .....	122
Абдрахманова З.Т., Кан А.Н., Юн Р.В., Ким В.В., Ефименко С.А.....	123
Абдрахманова З.Т., Кан А.Н., Юн Р.В., Ким В.В., Ефименко С.А.....	124
Аиден С. <sup>1</sup> , Панчук В.В. <sup>1,2</sup> , Кирсанов Д.О. <sup>1</sup> , Семенов В.Г. <sup>1,2</sup> .....	125
Амосова А.А. <sup>1</sup> , Чубаров В.М. <sup>1</sup> , Пашкова Г.В. <sup>2</sup> .....	126
Андриенко В.Н. <sup>1</sup> , Соколова Л. И. <sup>1*</sup> , Буторина А. В. <sup>1</sup> , Афанасьева Е. Л. <sup>1</sup> , Горовой П. Г. <sup>2</sup> .....	127
Бузин В.И., Нистратова Е.А. ....	128
Волков А.И. <sup>1</sup> , Кологриева У.А. <sup>1</sup> , Ковалёв А.И. <sup>1</sup> , Вайнштейн Д.Л. <sup>1</sup> , Чижев П.С. <sup>2</sup> , Серёгина И.Ф. <sup>2</sup> .....	129
Горностаева Т.А.....	130
Захарова М.С., Войтенко М.В. ....	131
Калинин Б.Д. ....	132
Калинин Б.Д. ....	133
Китов Б.И., Тимахина А.П. ....	134
Красильникова Ю.А. <sup>1</sup> , Дубенский А.С. <sup>1,2</sup> , Шаранов П.А. <sup>1</sup> , Серёгина И.Ф. <sup>1</sup> , Алов Н.В. <sup>1</sup> , Большов М.А. <sup>1,3</sup> , Павлова Л.А. <sup>4</sup> .....	135
Кузьмина Т.Г. <sup>1</sup> , Тронева М.А. <sup>1,2</sup> , Ромашова Т.В. <sup>1</sup> .....	136
Кузьмина Т.Г. <sup>1</sup> , Тронева М.А. <sup>1,2</sup> , Ромашова Т.В. <sup>1</sup> .....	137
Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Новикова Н.Г. ....	138
Лукьянченко Е.М. <sup>1</sup> , Егоров В.К. <sup>2</sup> , Руденко В.Н. <sup>1</sup> , Егоров Е.В. <sup>2</sup> .....	139
Мухамедова М.М. <sup>1,2</sup> , Пашкова Г.В. <sup>1,2</sup> , Айсуева Т.С. <sup>3</sup> .....	140

Науман В.В., Волкова С.С., Паничева Л.П., Сидоровская Е.А.....	141
Овчинникова И.Г., Федорова О.В., Маточкина Е.Г., Кодесс М.И., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.....	142
Пантеева С.В. <sup>1</sup> , Пашкова Г.В. <sup>1</sup> , Чубаров В.М. <sup>2</sup> .....	143
Пухова О.Е. <sup>1,2</sup> , Васекина Т.Ф. <sup>1</sup> , Левченко С.Д. <sup>1</sup> .....	144
Ревенко А.Г.....	145
Ревенко А.Г. <sup>1</sup> , Дуймакаев Ш.И. <sup>2</sup> .....	146
Татаринов В.В., Кузаков А.С. ....	147
Тихомирова Т.И. <sup>1</sup> , Рожманова Н.Б. <sup>1</sup> , Шаяхметова Н.М. <sup>2</sup> .....	148
Чубаров В.М. <sup>1</sup> , Амосова А.А., Финкельштейн А.Л. ....	149
Шипко М.Н. <sup>1</sup> , Сибирев А.Л. <sup>2</sup> , Степович М.А. <sup>3</sup> , Масленникова О.М. <sup>4</sup> .....	150
Большаков Е.С. <sup>1</sup> , Иванов А.В. <sup>1,2</sup> , Золотов Ю.А. <sup>1,2</sup> .....	151
Барафостова Т.Е., Денисюк С.В., Захаров А.В., Калинин Б.Д., Лебедев Ю.А., Лукьянов Е.А. ....	152
Гашимова Э.М. <sup>а</sup> , Темердашев А.З. <sup>а</sup> , Порханов В.А. <sup>б</sup> , Поляков И.С. <sup>б</sup> , Перунов Д.В. <sup>б</sup> , Азарян А.А. <sup>а</sup> , Дмитриева Е.В. <sup>а</sup> .....	153
Гоганов А.Д., Калинин Б.Д., Масленников А.Г., Санжеев П.Д.....	154
Каримова Т.А. <sup>а</sup> , Бухбиндер Г.Л. <sup>б</sup> , Мукина Л.Р. <sup>в</sup> , Качин С.В. <sup>а</sup> .....	155
Кирсанов Д.О. <sup>1</sup> , Панчук В.В. <sup>1,2</sup> , Легин А.В. <sup>1</sup> , Семенов В.Г. <sup>1,2</sup> .....	156
Колотов В.П., Зыбинский А.М., Жилкина А.В.....	157
Магомедов К.Э., Рамазанов А.Ш., Татаева С.Д. ....	158
Марковский М.Г., Гугучкина Т.И., Агеева Н.М.....	159
Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Шилько Е.А., Пушкова А.Г...	160
Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Семенова Д.В., Карпов А.В., Кравченко А.А. ....	161
Померанцев А.Л., Родионова О.Е.....	162
Рукосуева Е.А., Дивянин Н.Н., Беклемишев М.К.....	163
Силаев Д.В. <sup>1,2</sup> , Шестопалова Н.Б. <sup>1</sup> , Фомина Ю.А. <sup>1</sup> , Русанова Т.Ю. <sup>2</sup> .....	164
Туров Ю.П., Гузньева М.Ю., Лазарев Д.А., Муравская Ю.А. ....	165
Туров Ю.П., Гузньева М.Ю., Лазарев Д.А. ....	166
Турова П.Н., Коряковцев П.А., Родин И.А., Ставрианиди А.Н. ....	167
Юновидов Д.В., Сидорова Е.Е., Бахвалов А.С., Соколов В.В. ....	168
<b>VIII. АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ</b> .....	<b>169</b>
Абакумов А.Г., Темердашев З.А. ....	169
Абакумов А.Г., Темердашев З.А. Васильев А.М., Васильева Л.В. <sup>1</sup> , Рамазанов А.Ш. <sup>2</sup> .....	170
Амигуд Г.Г., Верхорубова А.В., Матушкина А.Н. ....	171
Базык А.Д., Васильева Л.В., Васильев А.М. ....	172
Брыкалов А.В., Серов А.В., Блинов А.В., Белик Е.В., Шанаева Е.А. ....	173
Волков А.И. <sup>1</sup> , Осипов К. <sup>2</sup> , Кологриева У.А. <sup>1</sup> .....	174
Волкова М.А., Пузик А.Ю. ....	175
Вячеславов А.В. <sup>а</sup> , Ермолаева Т.Н. <sup>б</sup> .....	176
Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Шахназарова Н.М. ....	177
Громьяк И.Н., Седых Э.М., Торопченнова Е.С., Жилкина А.В., Лоренц К.А., Колотов В.П. ....	178
Губин А.С. <sup>1</sup> , Суханов П.Т. <sup>1</sup> , Шихалиев Х.С. <sup>2</sup> , Кушнир А.А. <sup>1</sup> , Потапов М.А. <sup>2</sup> , Коноплева В.А. <sup>1</sup> .....	179
Густова М.В. <sup>1</sup> , Чинь Тхи Тху Ми <sup>2</sup> , Норов Н. <sup>3</sup> , Густова Н.С. <sup>1</sup> , Дмитриев С.Н. <sup>1</sup> .....	180
Дерябина Ю.М., Тихова В.Д., Сартаков М.П., Осницкий Е.....	181
Заякина С.Б., Шавекин А.С. ....	182
Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А.....	183

Кривошеева А.С., Пиль Л.И.....	184
Кузнецов А.А., Брюхова А.С., Волкова Н.В., Фомиченко К.И.....	185
Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А., Малашевич С.В., Семенов В.М., Бабаков А.М., Ставровский Д.Б.....	186
Лисицкая Р.П., Харитоновна Л.А., Мокшина Н.Я.....	187
Лундовская О.В. <sup>1</sup> , Цыганкова А.Р. <sup>1,2</sup> , Медведев Н.С. <sup>1</sup> , Сапрыкин А.И. <sup>1,2</sup> .....	188
Мамедова Ч.А., Шыхалиев Н.Г., Чырагов Ф.М. ....	189
Марданова В.И., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. ....	190
Метелица С.И., Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В., Кондратьева Т.С., Лосев В.Н. .....	191
Пауль С.Ю., Каникевич Д. В., Горский Е. В., Ребриков Д.В. ....	192
Пашкова Г.В. <sup>1,2</sup> , Жиличева А.Н. <sup>2</sup> , Пантеева С.В. <sup>1</sup> , Ухова Н.Н. <sup>1</sup> , Чубаров В.М. <sup>3</sup> , Марфин А.Е. <sup>1</sup> , Дудкин Т.В. <sup>1</sup> .....	193
Подолкина Е.А. <sup>1,2</sup> , Ханина М.А. <sup>2</sup> , Лежнена М.Г. <sup>2</sup> , Кузнецова Ю.А. <sup>2</sup> .....	194
<i>Рудаков О.Б.<sup>1</sup>, Хорохордин А.М.<sup>1</sup>, Черноусова О.В.<sup>2</sup> .....</i>	<i>195</i>
Рудакова Л.В. <sup>1</sup> , Ветрова Е.Н. <sup>1</sup> , Рудаков О.Б. <sup>2</sup> .....	196
Рыбчук А.П.....	197
Сауд Али Мунир, Голева Е.А., Васильева В.И., Карпенко М.С. ....	198
Серегина И.Ф. <sup>1</sup> , Огнев В.Е. <sup>2</sup> , Седых Э.М., Колотов В.П. <sup>2</sup> .....	199
Симонова Г.В., Калашникова Д.А. ....	200
Степакова А.Н., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Милевская В.В., Шилько Е.А. .....	201
Сумина Е.Г., Угланова В.З., Петракова А.....	202
Татарникова В.Е., Гузняева М.Ю., Туров Ю.П. ....	203
Темердашев А.З., Дорогин Р.В., Галай Е.Ф., Абакумов А.Г. ....	204
Токарева Е.В., Зыбинский А.М., Колотов В.П. ....	205
Хамдеев М.И., Ерин Е.А.....	206
Хвостиков В.А. <sup>1</sup> , Карандашев В.К. <sup>1</sup> , Шишлина Н.И. <sup>2</sup> , Колчина А.С. <sup>1</sup> , Бурмий Ж.П. <sup>1</sup> , Лобода А.Ю. <sup>3</sup> .....	207
Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.....	208
Шавекин А.С., Заякина С.Б., Мальцев А.Е. ....	209
Юновидов Д.В., Сидорова Е.Е., Надежин М.Н., Соколов В.В.....	210
Яцишина Е.Б., Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Малахов С.Н., Куликова И.С. ....	211
<b><i>IX. ОТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА</i></b> .....	<b><i>212</i></b>
<b><i>В СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ</i></b> .....	<b><i>212</i></b>
Алиев Э.Г. <sup>1</sup> , Бахманова Ф.Н. <sup>2</sup> , Гамидов С.З. <sup>2</sup> , Чырагов Ф.М. <sup>2</sup> .....	212
Бехтерев В.Н.....	213
Бехтерев В.Н. <sup>1,2</sup> , Гаврилова С.Н. <sup>2</sup> .....	214
Волженин А.В. <sup>1</sup> , Петрова Н.И. <sup>1</sup> , Медведев Н.С. <sup>1</sup> , Сапрыкин А.И. <sup>1,2</sup> .....	215
Дмитриева А.А., Трофанчук В.М., Танеева А.В., Новиков В.Ф.....	216
Догадкин Д.Н., Колотов В.П., Догадкин Н.Н., Широкова В.И., Жилкина А.В., Торопченова, Е.С., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А., Громяк И.Н. ....	217
Жилкина А.В., Колотов В.П., Тюрин Д.А., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Зыбинский А.М.....	218
Золотарева Н.И., Гражулене С.С.....	219
Кравченко А.А. <sup>1,2</sup> , Николаева И.В. <sup>2</sup> , Палесский С.В. <sup>2</sup> .....	220
Кузьмина Т.Г. <sup>1</sup> , Тронева М.А. <sup>1,2</sup> , Ромашова Т.В. <sup>1</sup> .....	221
Осипов К. <sup>1</sup> , Марютина Т.А. <sup>1,2</sup> .....	222
Попова Е.С., Моржухина С.В., Илюшкина А.С., Зуев Б.К.....	223
Попова Е.С., Моржухина С.В., Илюшкина А.С. ....	224
Сыпалов С.А., Кожевников А.Ю., Иванченко Н.Л., Попова Ю.А.....	225



Уколов А.И., Шачнева М.Д., Радлов А.С.....	226
Медведев Н.С. <sup>1</sup> , Волженин А.В. <sup>1</sup> , Сапрыкин А.И. <sup>1,2</sup> .....	227

# I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

## Современные тенденции развития аналитической химии

*Золотов Ю.А.*

*Химический факультет Московского государственного университета*

*им. М.В. Ломоносова, 199991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 3*

*zolotov@analyt.chem.msu.ru*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

*1199991 Москва, Ленинский проспект, 31*

Тенденции развития аналитической химии могут быть рассмотрены в нескольких разрезах: 1) общая методология анализа, общие подходы к нему, 2) методы анализа, 3) анализируемые объекты; 4) аналиты и 5) глобальные или национальные проблемы, при решении которых химический анализ играет существенную роль. Будут, по-видимому, иметь значение следующие общеметодологические направления: поиск (особенно в других науках) и исследование новых свойств, явлений или закономерностей, которые могут быть положены в основу принципиально новых методов и средств анализа; развитие внелабораторного анализа; миниатюризация анализа; разработка новых подходов к вещественному анализу; неразрушающий анализ твердых тел, локальный (распределительный) и дистанционный анализ; развитие новых подходов к идентификации веществ и объектов как таковых с использованием математических методов (распознавание образов); дальнейшая автоматизация массового анализа однотипных проб; развитие наноаналитики; совершенствование систем ступенчатого анализа со скринингом проб на первых ступенях. Из методов анализа особенно интенсивно будут, как можно ожидать, развиваться масс-спектрометрические, в том числе функционирующие при комнатных условиях; спектрометрические с использованием всего электромагнитного спектра; биохимические и, почти наверняка, хроматографические, а также непрерывно действующие химические сенсоры и их системы и, конечно, новые методы пробоподготовки. Среди объектов анализа наибольшее внимание будут привлекать биомедицинские, фармацевтические объекты, пищевые продукты, объекты окружающей среды, а также многие технологические, включая нефть, газ и продукты их переработки. Из аналитов на первых местах будут компоненты биологических жидкостей и тканей; вредные вещества, присутствующие в окружающей среде; элементы и химические соединения, важные при добыче, переработке и использовании минерального сырья; компоненты пищи, а также взрывчатые вещества и наркотики. Что касается важнейших научно-технологических или социальных проблем, то мы увидим среди них медицинскую диагностику, экологический контроль, борьбу с терроризмом и ряд других.

## Лазеры в аналитической спектроскопии

*Большов М.А.*

*Институт спектроскопии РАН, 108840, Москва, Троицк, ул. Физическая 5*

*Химический факультет Московского государственного университета*

*им. М.В. Ломоносова, 199991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 3*

Появление в 70-х–80-х годах прошлого века интенсивных коммерческих лазеров с плавно перестраиваемой длиной волны излучения породило изрядный энтузиазм и надежды в сообществе аналитиков. Спектральная яркость таких лазеров на много порядков превышала яркость традиционных источников резонансного излучения типа ламп с полым катодом или безэлектродных разрядных ламп, что обеспечивало значительный рост чувствительности определения малых содержаний элементов по сравнению с классическими источниками. Однако при дальнейших исследованиях выяснились основные недостатки этих методов – определение только одного элемента в одном цикле измерения (одноэлементность) и достаточно высокая стоимость лазерных спектрометров. Одновременно с этим происходило стремительное развитие методов элементного анализа, основанных на индуктивно связанной плазме – ИСП-АЭС и ИСП-МС. Практически к середине 90-х годов эти методы вытеснили все методы элементного анализа с использованием перестраиваемых по частоте лазеров.

Вместе с тем достаточно успешно развивались методы, основанные не на резонансном взаимодействии лазерного излучения со свободными атомами элемента в аналитическом объеме, а использующие высокую интенсивность лазерного излучения. Сфокусированное на поверхность твердого образца излучение обеспечивало испарение материала и образование плазмы с высокой температурой в объеме над поверхностью. В простейшем варианте регистрируется эмиссия атомов или ионов аналита из различных зон плазмы – лазерно индуцированная эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС). В более сложном варианте испаренный материал подается потоком инертного газа в плазму (ИСП) с последующей регистрацией масс-спектра испаренного материала. В докладе будут проанализированы достоинства и проблемы методов ЛИЭС и ЛА-ИСП-МС.

В последние десятилетия успешно развиваются методы диагностики, основанные на абсорбционной спектроскопии (АС) с диодными лазерами (ДЛ). Эти лазеры имеют исключительно малую ширину спектральной линии (до  $10^{-3}$   $\text{см}^{-1}$ ) и могут быстро перестраиваться в достаточно широком спектральном диапазоне ( $3\text{--}10$   $\text{см}^{-1}$ ). В докладе будут представлены результаты использования метода ДЛАС в самых разных областях: диагностике состояния больного по выдыхаемому воздуху, поиске утечек на магистральных трубопроводах, контроле производственных процессов, определении параметров горячих зон в до- и сверхзвуковых потоках газа.

Будет кратко обсужден метод когерентного анти-стоксовского рассеяния (КАРС), а, также, приведены примеры использования лазерного излучения в уникальных научных экспериментах на ускорителях в ЦЕРН.

## Лазерные методы в масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении

*Гречников А.А.<sup>1</sup>, Никифоров С.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва*

*grechnikov@geokhi.ru*

<sup>2</sup>*ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва*

Масс-спектрометрия с ионизацией при атмосферном давлении относится к числу наиболее интенсивно развивающихся областей современной аналитической химии. Важным стимулом такого развития является возможность анализа жидких и твердых проб сложного состава, и в том числе, биологических образцов, без предварительной пробоподготовки. Среди большого числа новых вариантов и способов реализации масс-спектрометрического анализа, предложенных за последние годы, важное место занимают технологии, основанные на применении лазерных методов.

В докладе рассмотрены основные подходы к использованию лазерного излучения в масс-спектрометрии органических соединений с ионизацией при атмосферном давлении. Лазерное излучение может выполнять ряд функций, в том числе:

– лазерный отбор пробы. При анализе твердых образцов лазерный импульс обеспечивает испарение выбранного участка исследуемого образца с высоким пространственным разрешением. Варьируя плотность мощности энергии излучения, можно проводить последующий масс-спектрометрический анализ как адсорбированных на поверхности образца химических соединений, так и самого образца;

– лазерная десорбция/ионизация при воздействии излучения на твердую мишень, которая реализуется при использовании методов MALDI и SALDI;

– лазерная ионизация соединений в газовой фазе, для реализации которой могут быть использованы: прямая ионизация жестким УФ-излучением, резонансная многофотонная ионизация (REMPI), а также ионизация излучением лазерной плазмы (APLPI). В докладе подробно рассмотрен метод APLPI как новый, перспективный метод масс-спектрометрического анализа.

Аналитические возможности лазерной масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении продемонстрированы на ряде примеров, включающих:

– on-line анализ химического состава атмосферы;

– диагностику различных заболеваний, включая онкологические;

– определение состава органических загрязнителей и вредных веществ на различных поверхностях.

– скрининг фармацевтических препаратов;

– построение масс-спектрометрических изображений, в том числе – отпечатков пальцев, выделение патологических участков на срезах тканей, построение распределения биологически активных соединений в биологических тканях.

## **Спектроскопия – масс-спектрометрия холодных биологических ионов для идентификации изомеров**

*Oleg Boyarkin*

*Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Station 6, CH-1015 Lausanne, Switzerland*

A reliable identification of isomeric forms of biomolecules is on high demand in life science research and in a variety of analytical applications. Over the last few years we demonstrated a successful use of a combination of high-resolution UV photodissociation spectroscopy of cryogenically cooled ions with high-resolution mass spectrometry (2D UV-MS) for highly accurate library-based identifications and quantification of peptides, carbohydrates and drugs molecules.

The method implies, first, measurements of 2D UV-MS fingerprints of all targeted isomeric peptides, cooled in our experiments to  $T \sim 10$  K. These library data arrays then can be used for identification of one of the peptides or for quantification of relative concentrations of the isomers in their solution mixtures, using mathematical methods of matrix decomposition.

Надежная идентификация изомерных форм биомолекул востребована в исследованиях в области биологических наук и в различных аналитических приложениях. За последние несколько лет мы продемонстрировали успешное использование комбинации УФ-фотодиссоциативной спектроскопии высокого разрешения криогенно-охлажденных ионов с масс-спектрометрией высокого разрешения (2D УФ-МС) для высокоточной идентификации на основе библиотеки и количественного определения пептидов, углеводов и молекул лекарств.

Метод предполагает, во-первых, измерения 2D-отпечатков УФ-МС всех целевых изомерных пептидов, охлажденных в наших экспериментах до  $T \sim 10$  К. Затем эти массивы библиотечных данных можно использовать для идентификации одного из пептидов или для количественного определения относительных концентраций изомеров в их растворных смесях, используя математические методы матричного разложения.

## **Индуктивно связанная плазма: что это такое и как она работает**

*Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю., Цивильский И.В.*

*Казанский национальный исследовательский технический университет*

*им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань*

*AlbertGilmutdinov@kai.ru*

Благодаря сочетанию уникальных характеристик (рекордные чувствительность и динамический диапазон, возможность многоэлементного и изотопного анализа) оптическая и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES и ICP-MS) являются на сегодняшний день наиболее распространенными и эффективными методами элементного анализа.

Источником возбужденных атомов и ионов в обоих случаях является горелка с индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Несмотря на то, что аналитические применения ИСП начались еще в 60-х годах прошлого века, этот тип плазмы активно исследуется до настоящего времени. Причиной этому является сложность физико-химических процессов, протекающих в высокочастотном безэлектродном разряде, особенно если он происходит вблизи границы резкого перепада давления (в системе ICP-MS). Понимание этих процессов критически важно для разработки новых и оптимизации работы существующих горелок, а также методик элементного анализа с улучшенными характеристиками. Особое внимание уделяется численному моделированию ИСП, предсказания которого по надежности не уступают результатам реальных экспериментов. Сегодня разработаны «виртуальные» плазменные горелки, являющиеся точными цифровыми копиями реального инструмента. Для создания таких математических моделей необходимо хорошо понимать физику работы горелки с индуктивно-связанной плазмой.

В докладе в наглядной и доступной форме представлены базовые сведения о процессах, протекающих в спектрохимической индуктивно связанной плазме, даны последние результаты ее экспериментального и численного исследования и показано, как это связано с улучшением метрологических характеристик элементного анализа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России, госконтракт в рамках 220-го постановления №14.Z50.31.0023, госзадание № 9.3236.2017/4.6 и РФФИ, проект №18-42-160015/18.*



## **Современное состояние метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой**

*Карандашев В.К.<sup>1</sup>, Лейкин А.Ю.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
г. Черноголовка*

*karap@iptm.ru*

*<sup>2</sup>Московское представительство «Интертек Корпорейшн».  
119049, Москва, Крымский Вал, д. 3, стр. 2*

В настоящее время метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) благодаря простоте ввода анализируемого образца в источник ионов, работающий при атмосферном давлении, низким пределам определения (ppb и ниже) и возможности одновременного определения практически всех элементов периодической системы, превратился в один из ведущих методов элементного и изотопного анализа.

В докладе рассмотрено современное состояние приборной базы и исследовательских работ в области МС-ИСП при использовании спектрометров различного типа: квадрупольных, с двойной фокусировкой (электростатической и магнитной) и времяпролетных. Приведены данные о последних разработках в этой области, аппаратурном оформлении, аналитических возможностях и способах борьбы с основными ограничениями метода (матричный эффект, спектральные интерференции). Представлены результаты анализа опубликованных за последние 5 лет работ в области МС-ИСП (тематика, распределение по странам, тип публикаций и т.д.), в том числе публикационной активности российских авторов. Приведены примеры анализа различных объектов и рассмотрено современное состояние и перспективы развития метода.

## «Безэталонный» рентгеноспектральный анализ: реальность или миф

Филиппов М.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва  
fil@igic.ras.ru

Существенный прогресс в ЭЗРСМА был связан с появлением энергодисперсионных детекторов (ЭДС). Быстрый прогресс в аппаратуре, появление цифровых импульсных процессоров и кремниевых дрейфовых детекторов (silicon drift detector (SDD)), появление эффективных алгоритмов деконволюции спектров в процессе обработки, уже через два десятилетия привели к тому, что метрологические характеристики ЭЗРСМА с ЭДС/SDD достигли уровня характеристик для ЭЗРСМА с использованием детекторов с волновой дисперсией (ВДС), если применять измерительный протокол с экспериментально определяемыми  $k$ -отношениями. Однако такая схема проведения анализа значительно замедляет процесс измерений и требует наличия большого количества ОС. В итоге основные преимущества ЭЗРСМА/ЭДС оказываются нереализованными. Вероятно, по этой причине развитие пошло несколько иным путем. Большинство коммерческих систем ЭДС вообще не дают штатной возможности реализации протокола с экспериментальным определением  $k$ -отношений, а ориентированы на другую схему, получившую название «безэталонный анализ» (БА). Речь идет о процедуре анализа, в которой не предусмотрено измерение сигнала от ОС непосредственно при анализе данного объекта. Интенсивность ОС было предложено не измерять, а вычислять или брать из базы данных. Вычисленные или библиотечные значения интенсивностей от ОС и измеренные значения интенсивностей определяемых элементов в исследуемом объекте позволяют рассчитать  $k$ -отношения. За два десятилетия такой подход широко распространился для приборов с ЭДС. Это привело к созданию широко рекламируемой идеологии «одной кнопки».

Обсуждаются две основные версии БА: анализ «из первых принципов» и БА с «удаленными образцами сравнения» («remote standards»). Полной информации о правильности результатов анализа с использованием различных версий различных версий БА нет. В то же время, согласно [1] в последние 20 лет 95% определений с использованием ЭДС осуществляют по алгоритму БА. При этом проблема правильности анализа как-бы отошла на второй план. По данным [2] 95% результатов анализов, выполненных с помощью коммерческих версий БА, имеют относительное расхождение в интервале  $\pm 30\%$ .

Резюмируя сказанное о БА в ЭЗРСМА можно утверждать, что на сегодняшний день этот метод на практике, как правило, является полуколичественным и к публикуемым результатам ЭЗМА с ЭДС следует относиться с осторожностью.

Обсуждаются пути решения проблемы правильности в ЭЗРСМА. Кратко рассмотрены аналогичные проблемы в других версиях РСА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00271.*

### Библиографические ссылки

1. Newbury D. E. and Ritchie N. W. M. Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS) // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 493.
2. Ritchie N. W. M. and Newbury D. E. Standardless analysis – better but still risky // Microsc. Microanal. 2014. V. 20 (Suppl 3). P. 696.

## **Многоэлементный атомно-абсорбционный анализ - terra incognita**

*Кацков Д.А.*

*Технологический Университет, Претория, ЮАР*

*dkatskov@gmail.com*

Перспективы появления на рынке приборов атомно-абсорбционных (АА) спектрометров с электротермической (ЭТ) атомизацией и источником непрерывного спектра для одновременного определения нескольких элементов требуют анализа потенциальных возможностей и вероятных проблем, связанных с устройством и внедрением этих приборов в аналитическую практику.

Принципиальной особенностью многоэлементных АА измерений с импульсной атомизацией пробы является быстрый мониторинг спектра поглощения паров пробы, позволяющий отслеживать поведение резонансных линий разных элементов в каждом отдельном опыте. Рабочий диапазон определения и пределы обнаружения зависят от чувствительности соответствующих линий, спектрального разрешения прибора и геометрии поглощающего слоя. При наличии достаточно яркого и стабильного источника излучения и полной атомизации, рабочий диапазон прямого определения может составить 5–6 порядков.

Эффективной реализации потенциала многоэлементных АА спектрометров в аналитических лабораториях можно ожидать при потребности в большом количестве определений разных элементов, а также при исследовании состава уникальных образцов и веществ, требующих трудоемкой химической обработки, микрообъектов, твердых проб или органических жидкостей. Решение этих задач, однако, априори предъявляет повышенные требования к технике измерений и технологии атомизации.

Опыт работы с прототипами многоэлементных приборов, созданных в Институте Автоматики и Электрометрии СО РАН, показывает, что основные задачи в части техники измерений и обработки результатов в основном решены производителями оборудования. Ключевыми элементами программы расчетов является быстрое ПЗС детектирование спектра прошедшего через атомизатор излучения, расчет поглощения, коррекция непрерывного и дискретного фона, интегрирование атомной абсорбции по контуру линии и времени, а также автоматическая линейаризация градуировочных графиков в широком интервале концентраций. Разработанная техника уже позволяет исследовать структуру атомных и молекулярных спектров поглощения паров пробы, транспортные процессы, химические реакции в испарителе и другие фундаментальные для АА спектрометрии проблемы.

Можно предсказать, однако, что решение ряда практических задач по многоэлементному определению потребует исследования применимости арсенала технических и методических приемов, ранее разработанных для одноэлементного ЭТАА анализа (например, с использованием различных конструкций атомизаторов, химических модификаторов или генерацией легколетучих соединений) или разработки новых технологий атомизации. На этой стадии многоэлементный проект потребует творческого участия работников аналитических лабораторий.

## **II. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ**

### **Оценка возможности ИСП-АЭС определения олова в морской воде**

*Абакумова Д.Д., Темердашев З.А., Абакумов А.Г.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
abakumova.dd@gmail.com*

При проведении экологического мониторинга водных экосистем важной составляющей является контроль содержания олова и различных форм его существования.

Сложности определения олова в морской воде, в первую очередь, связаны со сложной матрицей исследуемого объекта и многообразием форм олова, присутствующих в природных объектах. Низкий уровень содержания данного элемента определяет необходимость использования высокочувствительных спектральных методов анализа, таких как ИСП-АЭС.

С целью минимизации матричных эффектов, вызванных высоким солевым фоном морской воды в данном исследовании, применялись различные варианты подготовки проб к анализу. Наиболее эффективными способами пробоподготовки оказались кислотная минерализация исследуемого образца в присутствии смеси серной кислоты и перекиси водорода, а также СВЧ-кислотное разложение с царской водкой в качестве окислителя.

Анализ полученных растворов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 7400 (Thermo Scientific, USA). Установлено влияние матричных компонентов на возбуждение спектров аналита, поэтому проводились исследования по выбору условий построения градуировочной зависимости. Учитывая наличие в анализируемой матрице макроэлементов (Na, Mg, K и Ca) и их влияние на аналитический сигнал аналита, нами предложено проводить градуировку спектрометра с использованием искусственной морской воды. Данный подход позволяет эффективно нивелировать матричные неспектральные влияния и минимизировать систематические погрешности определения.

Оптимизированы условия определения олова в морской воде и проведена оценка чувствительности и селективности его определения в различных условиях.

*Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.*

## Использование призмного масс-анализатора с конусовидной ахроматической призмой в режиме масс-спектрографа

*Байсанов О.А.<sup>1</sup>, Спивак-Лавров И.Ф.<sup>2</sup>, Шугаева Т.Ж.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Военный институт Сил Воздушной обороны, Актобе, Казахстан*

<sup>2</sup>*Актюбинский региональный государственный университет, Актобе, Казахстан*

Согласно «теореме о потоке» [1] для увеличения качества масс-анализаторов необходимо расширить ионный пучок перед входом в магнитное поле, максимально увеличивая магнитный поток, пронизывающий пучок. Эта идея была реализована в масс-спектрометре Матсуда [2], где расширение пучка перед входом в секторный магнит достигается с помощью системы квадрупольных линз. Однако этот процесс более эффективно осуществляется в конусовидной ахроматической призме (КАП), электрическое поле которой не только расширяет пучок перед входом в магнитное поле, но и обеспечивает фокусировку по энергии. В результате в КАП достигается рекордная угловая дисперсия по массе, равная примерно 50 рад. на 100% изменения массы [3]. Такая высокая угловая дисперсия при использовании КАП в призмном масс-анализаторе, снабженном коллиматорной и фокусирующей линзами позволяет получать рекордное разрешение на приборе с небольшими линейными размерами. Как и в призмном светооптическом спектрометре, линейная дисперсия призмного масс-анализатора с КАП определяется произведением угловой дисперсии призмы на фокусное расстояние фокусирующей линзы. В результате на небольшом приборе с линейными размерами порядка 1 м можно получить линейную дисперсию, равную примерно 50 м, что при микронных ширинах щелей источника и приемника ионов позволяет получить разрешение порядка  $10^7$ .

В КАП реализуются электрическое и магнитное поля типа  $1/r$ . В таком поле все частицы однородного параллельного плоского пучка в средней плоскости КАП движутся по подобным траекториям, в результате сохраняется его параллельность и на выходе из КАП. Это свойство позволяет использовать в призмном масс-анализаторе широкие пучки, что не приводит к дополнительным абберациям. Параллельность объемного пучка в КАП обеспечивается телескопичностью в вертикальном направлении.

Нами был рассчитан призмный масс-анализатор с КАП и с трансаксиальными коллиматорной и фокусирующей линзами. Показано, что в таком масс-анализаторе при одинаковых с [3] размерах и параметрах пучка может быть достигнуто на порядок большее разрешение 50000 при фокусном расстоянии линз равном 20 см.

Масс-анализатор с КАП может быть использован как компактный масс-спектрограф, если в фокальной плоскости фокусирующей линзы установить позиционный детектор. При этом можно одновременно воспроизводить довольно широкий участок масс-спектра порядка 1000 а.е.м. с высоким разрешением.

### *Библиографические ссылки*

1. Гликман Л.Г., Спивак-Лавров И.Ф. Письма в журнал технической физики. 16 (13) (1990) 26.
2. Ishihara M.A., Kammei Y., Matsuda H. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. 363 (1995) 440.
3. Spivak-Lavrov I.F. Advances in Imaging and Electron Physics. 193 (2016). Burlington: Academic Press. P. 45–128.

## **Разработка ИСП-АЭС методики определения сурьмы в металлургических материалах с предварительным концентрированием на $MnO_2$**

*Белозерова А.А., Печищева Н.В., Куликова А.С., Шуняев К.Ю.  
Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург  
aa\_belozerova@mail.ru*

Сурьма является токсичным элементом, способным оказывать вредное воздействие на окружающую среду и человека, а также на качество товарной продукции металлургического производства.

Эффективным коллектором для выделения микроколичеств сурьмы из растворов является  $MnO_2$ , который полнее других соосаждает сурьму и используется для ее концентрирования и отделения от матричных компонентов при определении ее содержания [1–2].

В данной работе изучена возможность концентрирования сурьмы из модельных растворов, имитирующих продукты разложения металлургических материалов, двумя способами: 1) соосаждением на свежеполученном  $MnO_2$  (по реакции перманганата калия и сульфата марганца (с последующим растворением осадка в соляной кислоте); 2) сорбцией на композите  $MnO_2$ /механоактивированный графит.

Изучено влияние кислотности раствора, времени сорбции, массы сорбента на степень извлечения сурьмы (все – в статическом режиме).

Изучено влияние некоторых основных компонентов металлургических материалов (Fe, Cu, Ni, Cr) на степень извлечения сурьмы. Подобраны оптимальные условия измерения эмиссии для ИСП-АЭС определения сурьмы в растворах после концентрирования (аналитическая линия, способ градуировки спектрометра, операционные параметры).

*Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий.*

### *Библиографические ссылки*

1. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. – М.: Наука, 1978. – 224 с.
2. Омаров Х.Б. и др. Использование оксида марганца (IV) в качестве сорбента сурьмы и висмута из кислых медьсодержащих растворов // Проблемы современной науки. – 2017. Т. 2. № 27. С. 67–73.



## **Экспрессное обнаружение добавок растительных жиров в продуктах переработки коровьего молока методом масс-спектрометрии DART**

*Борисова А.Р.<sup>1</sup>, Горяинов С.В.<sup>1,2</sup>, Эспарза С.<sup>1</sup>, Половков Н.Ю.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва*

*alexandra.r.borisova@gmail.com*

*<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Фальсификация продуктов питания является глобальной проблемой, затрагивающей все группы населения. Особенно остро проблема стоит в мегаполисах, являющихся глобальными конгломератами потребителей и производителей пищевых продуктов. Молоко и молочные продукты, занимающие важную часть рациона, с целью удешевления затрат на их производство нередко фальсифицируют растительными жирами и маслами, что предопределяет необходимость проведения анализа такой продукции. Традиционные подходы, отраженные, в частности, в действующей на территории РФ нормативной документации требуют существенных затрат времени на пробоподготовку и проведение анализа. В то же время, растущая популярность метода масс-спектрометрии с прямым анализом в реальном времени (direct analysis in real time, DART) обусловлена способностью этого метода обеспечивать экспрессный качественный, а иногда и количественный, анализ пищевых продуктов без или с минимальной подготовкой проб. Результатом является сокращение процедур пробоподготовки, времени анализа и, следовательно, его удешевление. Активно предпринимаются попытки и по использованию этого метода для детектирования стероидов в различных жирах [1]. Однако даже использование в сочетании с DART масс-спектрометрии высокого разрешения, принципиально увеличивающей чувствительность метода за счет определения точной массы ионов, не позволяет достичь необходимых пределов обнаружения. Использование дериватизации, с другой стороны, обеспечивает увеличение эффективности ионизации, что было показано на примере детектирования различных метаболитов в сыворотке крови методом DART [2]. При этом, очевидно, что экспрессность применяемого масс-спектрометрического подхода предъявляет особые требования ко времени, необходимому для проведения дериватизационных процедур. Ранее нами было показано, что для такой дериватизации может быть использовано взаимодействие спиртов с основными соединениями образованием солей [3]. В настоящей работе этот подход был использован для детектирования растительных стероидов в продуктах переработки коровьего молока: сметане, сливках, сыре и сгущенном молоке. Полученные данные сравнивались с результатами применения газохромато-масс-спектрометрии с ионизацией электронами. Полученные результаты подтвердили потенциал применения описанного подхода в качестве экспрессного скринингового метода для таких продуктов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-70035 мол\_а\_мос.*

### *Библиографические ссылки*

1. Alberici R.M., Fernandes G.D., Porcari A.M., Eberlin M.N., Barrera-Arellano D., Fernández F.M. Food Chemistry, 2016. Vol. 211, pp. 661–668
2. Zhou M., McDonald J. F., Fernández F M. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2010. Vol.21, pp. 68–75
3. Borisov R.S., Esparza C., Goriainov S.V., Zaikin V.G. Talanta, 2019. Vol. 200, pp. 31–40.

## Способ идентификации смоляных кислот

Борисевич И.С.<sup>1,2</sup>, Виноградова А.К.<sup>1</sup>, Пожидаев В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва  
igo09volga@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», г. Москва

Идентификация растительных метаболитов, имеющих в своем строении минимальные химические различия, всегда являлась трудной задачей аналитической химии. К таким соединениям относятся смоляные кислоты (СМК) абиеганового ряда. Данные вещества отличаются друг от друга только положением сопряженных двойных связей.

Традиционно используемая для их определения газовая хроматография из-за низкой летучести кислот требует дополнительной стадии пробоподготовки – дериватизации, что сопряжено с воздействием ряда неблагоприятных факторов (высокая температура, высокая кислотность среды). Это увеличивает погрешность определения, а также приводит к нежелательной изомеризации абиеганов, и изменяет качественный состав исходной матрицы.

Жидкостная хроматография не требует дериватизации и позволяет проводить анализ смоляных кислот в мягких условиях, тем самым снижая погрешность определения и вероятность изомеризации смоляных кислот. Однако использование даже масс-спектрометрического детектора не гарантирует достоверной идентификации потому, что молекулы СМК имеют одинаковую массу, общие схемы фрагментации и одни и те же характеристические масс-ионы. Вместе с тем, различные смоляные кислоты имеют максимумы поглощения при разных длинах волн, что предполагает хорошую перспективу для их идентификации при использовании детектора диодной матрицы (*diode array detector*), позволяющего снимать полный спектр в УФ/Вид диапазоне в каждой точке хроматограммы.

В работе было проведено исследование 16 образцов живичной смолы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и 21 образца живичной смолы ели европейской (*Picea abies*) на ВЭЖХ при 7 разных длинах волн УФ-детектора (210, 220, 240, 250, 270, 282, 300 нм). Обработка и анализ полученных хроматограмм позволил выбрать наиболее перспективные длины волн для сравнительного анализа составов СМК.

Анализ образцов при оптимальных длинах волн детектора диодной матрицы (220, 240, 282, 300 нм) позволил провести достоверную идентификацию в сосновой живице хвойных пород деревьев абиегановой, дегидроабиегановой, неоабиегановой, левопимаровой, палюстровой кислот.

## **Прямое высокочувствительное определение элементного состава нефтепродуктов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой**

*Гринштейн И.Л., Делятинчук Н.Н., Коркина Д.А.  
ООО «Аналит Продактс», г. Санкт-Петербург  
lab@analit-spb.ru*

В настоящее время разработано множество нормативных документов, по определению содержания микроэлементов в нефти и в различных нефтепродуктах. Практически, в каждом из них большую часть времени анализа занимает пробоподготовка, предполагающая устранение органической матрицы пробы или экстракцию целевых элементов. Если же анализ проводят с прямым вводом нефтепродуктов (без разложения органической матрицы), то достигаемые пределы обнаружения большинства методов позволяют определять только относительно высокие концентрации элементов. Основным лимитирующим фактором, ограничивающим применение АЭС ИСП для определения микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов, является сложность или невозможность проведения анализов в наиболее чувствительном аксиальном режиме обзора плазмы.

Нами разработан метод прямого анализа нефтепродуктов с использованием ИСП-спектрометра с вертикальной горелкой и аксиальным обзором плазмы. Предложенный метод в значительной степени или полностью исключает пробоподготовку, обеспечивает максимальную чувствительность анализа, позволяет избавиться от мешающих влияний углерода, обеспечивает высокую надежность получаемых результатов и существенно уменьшает сложность и длительность всей аналитической процедуры.

### *Библиографические ссылки*

1. José-Luis Todoli. Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. A Practical Guide / José-Luis Todoli, Jean-Michel Mermet. Elsevier Science, 2008. – 300 с.
2. Amélie Leclercq. Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: a tutorial review. Part I. Theoretical considerations/ Amélie Leclercq, Anthony Nonell, José Luis Todolí Torró, Carole Bresson, Laurent Vio, Thomas Vercouter, Frédéric Chartier. Analytica Chimica Acta, 2015. – 97 с.

## Оценка пределов обнаружения аналитов при анализе высокочистого германия и его оксида методами АЭС

Гусельникова Т.Я.<sup>1</sup>, Цыганкова А.Р.<sup>1,2</sup>, Сапрыкин А.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090

tguselnikova@niic.nsc.ru

Германий является одним из наиболее чистых простых веществ, получаемых в настоящее время. Из-за расширяющегося круга практического применения германия и его оксида (оптика, материаловедение, медицина и др.) растут требования к его чистоте. Современные инструментальные атомно-эмиссионные (АЭС) методы анализа не обеспечивают требуемых пределов обнаружения (ПО) для большинства технологически важных и распространенных элементов-примесей. Предварительное отделение основы позволяет снизить ПО аналитов за счет увеличения аналитической навески и устранения влияния матричного компонента. Для анализа высокочистого германия и его оксида основу проб отгоняют в виде  $\text{GeCl}_4$ . Метрологические характеристики комбинированных методик анализа зависят от таких параметров как температура плазмы, эффективность атомизации и возбуждения аналитов, стабильность источников возбуждения спектров и др.

В данной работе отгонку германия в виде  $\text{GeCl}_4$  проводили в двухкамерных автоклавах микроволновой печи Mars 5 [1]. Концентраты примесей анализировали методами АЭС с дуговым (ДПТ) и индуктивным (ИСП) источниками возбуждения. Сравнение метрологических характеристик методик ААС-ДПТ и ААС-ИСП показало, что обе методики позволяют определять до 50 элементов-примесей с ПО в интервале от  $n \cdot 10^{-8}$  до  $n \cdot 10^{-4}$  % мас. Однако для ряда элементов методика АЭС-ДПТ дает ПО существенно ниже, например: Ag –  $5 \cdot 10^{-8}$  (ДПТ) и  $3 \cdot 10^{-6}$  % мас (ИСП); Ga –  $2 \cdot 10^{-7}$  (ДПТ),  $2 \cdot 10^{-5}$  % мас (ИСП); In –  $4 \cdot 10^{-7}$  (ДПТ) и  $3 \cdot 10^{-5}$  % мас (ИСП); Au –  $5 \cdot 10^{-7}$  (ДПТ) и  $2 \cdot 10^{-6}$  % мас (ИСП); Pb –  $1 \cdot 10^{-6}$  (ДПТ) и  $2 \cdot 10^{-5}$  % мас (ИСП) и др.

Для выяснения причин различия ПО аналитов нами была проведена оценка атомной и ионной температуры плазмы в зоне регистрации аналитических сигналов для ДПТ и ИСП разрядов в присутствии 1% германия (максимально количество германия, остающегося после отгонки) и без него. Расчёт температуры плазмы ДПТ и ИСП проводили по методу Больцмана. Для получения численного значения атомной, ионной температуры измеряли интенсивности атомных, и ионных линий железа введенного в растворы проб. В таблице представлено сопоставление атомных и ионных температур в зоне регистрации аналитического сигнала для ДПТ (при токе 13А и напряжении 220 В) и ИСП (при мощности 1150 Вт).

Таблица

Атомные и ионные температуры ИСП и ДПТ плазмы

Т, К	ДПТ		ИСП	
	СБ*	СБ* + 1 % Ge	РК**	РК** + 1 % Ge
Атомная	6500 ± 160	6400 ± 180	7500 ± 130	7400 ± 180
Ионная	6800 ± 110	6800 ± 200	9100 ± 140	9100 ± 140

\* – спектральный буфер (графитовый порошок + 4% NaCl), \*\* – раствор кислот

Видно, что присутствие германия не оказывает влияния на атомную и ионную температуры плазмы. Для ИСП значение ионной температуры плазмы значительно выше, поэтому интенсивность сигналов атомных линий существенно ниже.

*Работа выполнена по Программе РАН на 2013–2020 годы (проект V.45.1.4.).*

### Библиографические ссылки

1. Гусельникова Т.Я. и др. // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. С. 50.

## **Сравнение аналитических возможностей атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения спектров и способами регистрации спектров**

*Гусельникова Т.Я.<sup>1</sup>, Цыганкова А.Р.<sup>1,2</sup>, Сапрыкин А.И.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090*

*<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090*

*tguselnikova@niic.nsc.ru*

Проведено сравнение аналитических возможностей атомно-эмиссионных методик анализа высокочистого диоксида германия (IV) после предварительного отделения основы с возбуждением спектров в дуге постоянного тока и индуктивно связанной плазмой.

Концентрирование примесей проводили в микроволновой системе MARS 5 после реакционного превращения с использованием специально сконструированного фторопластового вкладыша, позволяющего одновременно загружать контрольный опыт и три параллельных навески пробы.

Определены списки аналитов для АЭС ДПТ и АЭС ИСП методик. Проведено сравнение пределов обнаружения разработанных комбинированных методик. Рассчитаны температуры плазм при введении в нее концентратов, полученных после отделения основы. Проведено исследование зависимости полученных пределов обнаружения от энергий ионизации и температуры плазмы. Одновременно проведена оценка возможностей различных способов регистрации спектров: анализатор МАЭС (ВМК «Оптоэлектроника») и твердотельный полупроводниковый детектор CID86 (Thermo). Рассмотрены достоинства и ограничения указанных способов регистрации спектров.

## Определение основных и примесных элементов в стандартных образцах методом ЛА-ИСП-МС

*Доржиева А.М.<sup>1</sup>, Зарубина О.В.<sup>1</sup>, Брянский Н.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт геохимии им. А.П. Виноградова

Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), г. Иркутск

*mahlyanova.anna@mail.ru*

На сегодняшний день метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) остается актуальным и востребованным методом прямого элементного и изотопного анализа горных пород, минералов, стекол и других твердофазных веществ. Несмотря на многолетнее развитие метода и достигнутые в нем успехи, одним из главных недостатков метода являются эффекты элементного фракционирования пробы, оказывающие влияние на воспроизводимость и правильность результатов анализа [1].

Исследование многоэлементных стандартных образцов (СО) различного состава: силикатные NIST SRM 610, 612, 614 (National Institute of Standards and Technology), сплавленные базальтовые ТВ-1G, BHVO-2G, BIR-1G и нефелитовое NKT-1G стекла (United States Geological Survey) [2, 3] проводилось на приборном комплексе, состоящем из квадрупольного масс-спектрометра NexION 300D (Perkin Elmer, США) и платформы лазерной абляции NWR-213 (New Wave Research, США) в Центре Коллективного Пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии СО РАН. В таблице представлены основные метрологические характеристики: показатель воспроизводимости ( $\sigma_{\text{Ротн}}$ , %) и точности ( $\pm\Delta$ , %), предел обнаружения (ПО) разработанной методики измерений массовых долей основных и примесных элементов методом ЛА-ИСП-МС. Чувствительность методики характеризовали пределом обнаружения ( $C_{0.997}$ ), установленному по 3 $\sigma$ -критерию.

Таблица

Метрологические характеристики методики измерения ЛА-ИСП-МС методом

Элемент	Li	Na	Ca	Cr	V	Pb	Th	U
ПО, мкг/г	0.5	0.2	0.2	0.05	0.04	0.03	0.06	0.2
$\pm\Delta$ , %	14.5	4.7	6.0	1.6	1.3	1.0	0.9	5.6
$\sigma_{\text{Ротн}}$ , %	43.0	3.5	6.1	5.5	3.1	5.1	16.4	22.9

Разработанная методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими допустимых значений, приведенных в ОСТ 41-08-265-04 [4], что соответствует III категории точности количественного химического анализа.

### Библиографические ссылки

1. Шаззо Ю.К., Карпов Ю.А. Лазерный пробоотбор в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в неорганическом анализе твердых проб: элементное фракционирование – главный источник погрешностей // Журн. Аналитической химии. – 2016. Т. 71. №. 11. С. 1123–1136.

2. Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enweiler J. Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines // Geostandards and geoanalytical research. 2011. V. 35. №. 4. P. 397–429.

3. GeoRem. Query by Sample Criteria. [http://georem.mpch-ainz.gwdg.de/sample\\_query](http://georem.mpch-ainz.gwdg.de/sample_query)

4. ОСТ 41-08-265-04. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа». М.: РИС ВИМС, 2005. – 80 с.



## Некоторые методические аспекты U-Pb изотопного датирования детритовых цирконов методом ЛА-МС-ИСП: особенности анализа и обработки данных

*Дубенский А.С., Шешуков В.С., Окина О.И., Кузьмичев А.Б., Ляпунов С.М.  
Геологический Институт Российской Академии Наук (ГИН РАН), Москва  
alexchem206@gmail.com*

U-Pb изотопное датирование урансодержащих минеральных фаз (таких, как детритовые цирконы) является одним из наиболее важных методов геохронологии, главным образом благодаря возможности расчета возраста по нескольким системам изотопных отношений, что значительно повышает достоверность возрастных определений. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП) остается наиболее доступным и простым методом для U-Pb изотопно-геохронологических исследований. Метод обладает высокой пропускной способностью, а по разрешению и точности ненамного уступает ионному зонду с масс-спектрометрией вторичных ионов (SIMS). Системы, основанные на лазерах и магнитно-секторных масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой немногочисленны. Это обусловлено небольшим количеством лабораторий, оснащенных этим оборудованием. В связи с этим актуальной является разработка универсальной методики проведения изотопного анализа на таком оборудовании. Также важным аспектом является процедура обработки данных.

В Геологическом институте РАН (Москва) ведутся работы по U-Pb изотопному датированию детритовых цирконов методом ЛА-МС-ИСП с применением масс-спектрометра высокого разрешения Element2 (Thermo Fisher Scientific) и системы лазерной абляции NWR-213 (Electro Scientific Industries), укомплектованной с двухсекционной рабочей камерой (2-volume cell). За основу была взята методика анализа и аналитический протокол, аналогичные описанным в работах [1–3]. Для обработки данных применялись программные пакеты Glitter и Iolite, а также Isoplot [4]. Подготовка масс-спектрометра к анализу проводилась при линейном сканировании стандарта циркона 91500. Для ионизации вещества использовалась типовая кварцевая горелка и пары конусов (skimmer/sample cone) из разных материалов (Al, Ni или Pt). Физические параметры масс-спектрометра и лазера настраивались на максимум сигналов Pb<sup>+</sup> и U<sup>+</sup> и минимум отношения UO<sup>+</sup>/U<sup>+</sup>. При этом одновременно производился контроль сигнала отношения <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U (стандартное значение составляет ~ 0,18 для циркона 91500). В докладе будут приведены подробные характеристики методики измерения.

Получены результаты U-Pb датирования стандартных цирконов: 91500, GJ-1, PLS, MT, SL-2, R-33. Относительная погрешность измерений не превышает 2–4% (1σ). Данные удовлетворительно совпадают с известными значениями, полученными методами TIMS [1, 5, 6] и ЛА-МС-ИСП [2, 3]. Выполнено сравнение результатов анализа групп детритовых цирконов в ГИН РАН и лабораторий GEMOC, Arizona LaserChron Center, Department of Geosciences of National Taiwan University of Taipei.

*Работа выполнена в рамках государственной темы в ГИН РАН № 0135-2016-0029.*

### *Библиографические ссылки*

1. S.E. Jackson et al., Chem. Geol., 2004, 211, 47-69.
2. Z. Chang et al., G. G. G., 2006, 7. No 5.
3. D. Frei et al., Chem. Geol., 2009, 261, 261–270.
4. E. Van Achterbergh et al., MAC Short Course Series, 2001, v. 29, 239–243.
5. M. Wiedenbeck et al., Geostandards Newsletter, 1995, v. 19, No 1, 1–23.
6. J. Sláma et al., Chem. Geol., 2008, 249, 1–35.

## Возможности аналитического контроля высокочистых халькогенидных стёкол методом АЭС-ИСП

*Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.*

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН  
Нижний Новгород, iliya@citydom.ru*

В настоящее время актуальна разработка экспрессных методик аналитического контроля новых перспективных оптических материалов, в частности, высокочистых халькогенидных стёкол. Макрокомпоненты в стёклах обычно определяют рентгеновскими методами химического анализа. Основная проблема при этом состоит в приготовлении образцов сравнения, идентичных анализируемым пробам. Для определения широкого круга примесей на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-5}$ % в чистых веществах обычно используют высокочувствительные методы элементного анализа: атомно-эмиссионную спектрометрию и масс-спектрометрию, но соответствующих методик анализа стёкол в литературе не найдено.

Целью настоящей работы является исследование возможностей метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения матричного и примесного состава халькогенидных стёкол с точностью и пределами определения, соответствующими применению этих материалов в оптике, в том числе, волоконной.

Выбраны реактивы и условия растворения проб. Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corp., Великобритания).

*Определение матричных элементов.* Показано, что при надлежащем выборе условий анализа и элемента сравнения возможно снижение относительного стандартного отклонения аналитического сигнала до 0.003–0.01 и достижение необходимых характеристик градуировочных функций в широком диапазоне матричного состава анализируемых проб. Наборы градуировочных растворов возможно готовить на основе доступных простых веществ чистотой 3N–4N. Достижимая относительная погрешность отношения концентраций определяемых элементов в таких растворах составляет  $< 0.001$  и практически не ограничивает возможности АЭС-ИСП. Продемонстрировано, что АЭС-ИСП с успехом может применяться для определения матричных элементов в исследуемых стёклах с точностью, характеризуемой неопределённостью 0.05–0.1% мол. ( $P = 0.95$ ). Сопоставлены результаты анализа реальных проб методами АЭС-ИСП, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и гравиметрии. По достигнутым метрологическим характеристикам результатов анализа АЭС-ИСП не уступает рентгеновским методам, не требуя при этом наборов твёрдых адекватных образцов сравнения.

*Определение примесей.* Ввиду сравнительно слабых помех со стороны матричных элементов для достижения низких пределов определения примесей анализировали растворы проб с высоким содержанием матричных элементов (0.1 г/мл). Выбраны аналитические линии примесей и условия анализа. Пределы обнаружения примесей (3 $\sigma$ -критерий) составили: Ba, Be, Cd, Li, Sr, Y –  $n \cdot 10^{-8}$  мас. %, Ag, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Sc, Ti, V, Zn –  $n \cdot 10^{-7}$  мас. %, Al, As, B, Ca, Ga, In, K, La, Nb, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl, W –  $n \cdot 10^{-6}$  мас. %, Bi, Ge, P, S, Si –  $n \cdot 10^{-5}$  масс. % ( $n = 1-9$ ).

Таким образом показано, что методом АЭС-ИСП возможно определять как матричные элементы халькогенидных стёкол с неопределённостью 0.05–0.1% мол., так и примеси с пределами обнаружения  $10^{-8}$ – $10^{-5}$ % масс.

## **Применение технологии 3D-печати для создания циклонической распылительной камеры для атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП**

*Зыбинский А.М., Колотов В.П.*

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

*119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

*az89@inbox.ru*

Распылительная камера в атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии при анализе растворов обеспечивает формирование потока мелкодисперсного аэрозоля, вводимого в плазму. В зависимости от свойств исследуемого раствора выбирается наиболее подходящая распылительная камера, как по материалу, из которого она изготовлена, так и по производительности. Благодаря эффективному переносу аэрозоля в плазму наиболее распространенным вариантом является циклоническая распылительная камера. Изготовление стеклянной камеры с особой геометрией является относительно сложной задачей.

3D-печать уже применяется для создания посуды, реакторов со сложной геометрией и различных вспомогательных устройств. В частности, при 3D-печати распылительной камеры можно протестировать различные аэродинамические конфигурации для повышения эффективности процесса формирования потока аэрозоля.

Нами использована технология моделирования методом послойного наплавления (англ. FDM) пластика. В качестве тестового образца разработана 3D модель с геометрией идентичной оригинальной циклонической стеклянной распылительной камеры производства «Glass Expansion». Кроме того, были напечатаны другие распылительные камеры с различной геометрией для достижения максимальной производительности. Так как камеры представляют собой симметричные изделия, то для упрощения их печати и возможности контроля степени чистоты обработки внутренних стенок они были изготовлены из двух частей с последующей склейкой.

Обнаружено, что внутренняя поверхность камер требует дополнительной обработки растворителем для обеспечения сглаживания неровностей и увеличения эффективности переноса аэрозоля в плазму. Одним из вариантов решения этой проблемы может быть использование принтеров с более высоким разрешением и, соответственно, качеством изготовления стенок.

Произведены сравнения параметров распылительных камер: «эффект памяти», величина сигнала, стабильность, стойкость камер из различного материала к кислотам. Выявлены преимущества и недостатки применения 3D печатных распылительных камер для АЭС-ИСП анализа.

## **Разрешение спектральных интерференций в сложных матрицах на примере определения РЗЭ в ниобий-редкоземельных рудах методом АЭС-ИСП с использованием программного обеспечения**

*Зыбинский А.М.<sup>1</sup>, Колотов В.П.<sup>1</sup>, Карандашев, В.К.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, ул. Косыгина, 19  
az89@inbox.ru*

*<sup>2</sup>ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых  
материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 6*

Разработано программное обеспечение «SpectReS» (The Emission Spectra Resolving System), оптимизирующее задачу определения заданных элементов. Программа содержит обширную базу данных по спектральным линиям, позволяющую на основании априорной информации о составе образца моделировать спектры, учитывая при этом индивидуальные характеристики спектрометра и выход интенсивностей при заданных параметрах. Разработан способ математического разрешения спектральных интерференций. В основе способа лежит специальная градуировка спектрометра, результатом которой является матрица системы линейных уравнений с коэффициентами интерференций. Результаты измерений анализируемого образца определяют правую часть системы линейных уравнений. Особенностью программы является то, что она позволяет, как предложить набор градуировочных смесей, так и разрешить спектральные интерференции с использованием алгоритма регуляризации с предоставлением оценки неопределенности измерений. Важным аспектом работы является оценка определения реальных пределов обнаружения при наличии спектральных интерференций для изменяемых концентраций компонентов при различных степенях перекрытий. На примере определения РЗЭ в ниобий-редкоземельных рудах представлены возможности программного обеспечения и представлены результаты с оценкой их неопределенности. Проведен анализ сертифицированных образцов состава редкоземельных руд. Используя разработанный подход по разрешению спектральных интерференций, была аттестована методика прямого определения РЗЭ в их рудах. Методика успешно применяется в отраслевом институте для оценки запасов редкоземельных руд.

## **Использование радиоактивных изотопов в ИСП-МС анализе различных объектов**

*Карандашев В.К.<sup>1</sup>, Колотов В.П.<sup>2</sup>, Садыков И.И.<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка*

*karan@iptm.ru*

*<sup>2</sup>ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19*

*<sup>3</sup>Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан (ИЯФ АН РУз)*

В настоящее время метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) широко используется в анализе различных объектов: от материалов микроэлектроники до геологических и биологических объектов. Для повышения надежности результатов анализа в методе широко используют стабильные обогащенные изотопы, например в варианте изотопного разбавления. Использование таких изотопов возможно только для элементов с несколькими стабильными изотопами, а для моноизотопных элементов (Sc, Co, Mn, As, Y, Nb, Rh, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm и Au) это невозможно. В докладе приведены первые результаты использования радиоактивных короткоживущих ( $T_{1/2} < 20$  час) изотопов таких элементов в сочетании с МС-ИСП на примере анализа образцов кремния и горных пород. Также приведены примеры использования более долгоживущих изотопов при разработке новых методик МС-ИСП анализа различных объектов.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №18-53-41007.*

# Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для in-situ многоэлементного анализа состава металлического изделия в процессе его выращивания методом аддитивной технологии

Леднев В.Н.<sup>1,2</sup>, Сдвиженский П.А.<sup>1,2</sup>, Асютин Р.Д.<sup>3</sup>, Гришин М.Я.<sup>1</sup>, Першин С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова, РАН, г. Москва

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э Баумана, г. Москва

Для проведения количественного многоэлементного анализа композиционного износостойкого покрытия (частицы карбида вольфрама в хромоникелевой матрице) в процессе его нанесения методом аддитивной технологии (коаксиальная лазерная наплавка) был разработан компактный зонд спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП). Конструкция зонда позволяет выбирать место пробоотбора (ванна расплава металла, зона кристаллизации, застывшая поверхность). С использованием зонда реализован количественный многоэлементный анализ содержания углерода, вольфрама и никеля в режиме реального времени при синтезе износостойкого покрытия. Результаты СЛИП измерений хорошо соотносятся с результатами офлайн анализа стандартными методами (рентгеновской флуоресцентной спектрометрии, рентгеноспектральным электронно-зондовым микроанализом, методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе фирмы «LECO») [1].

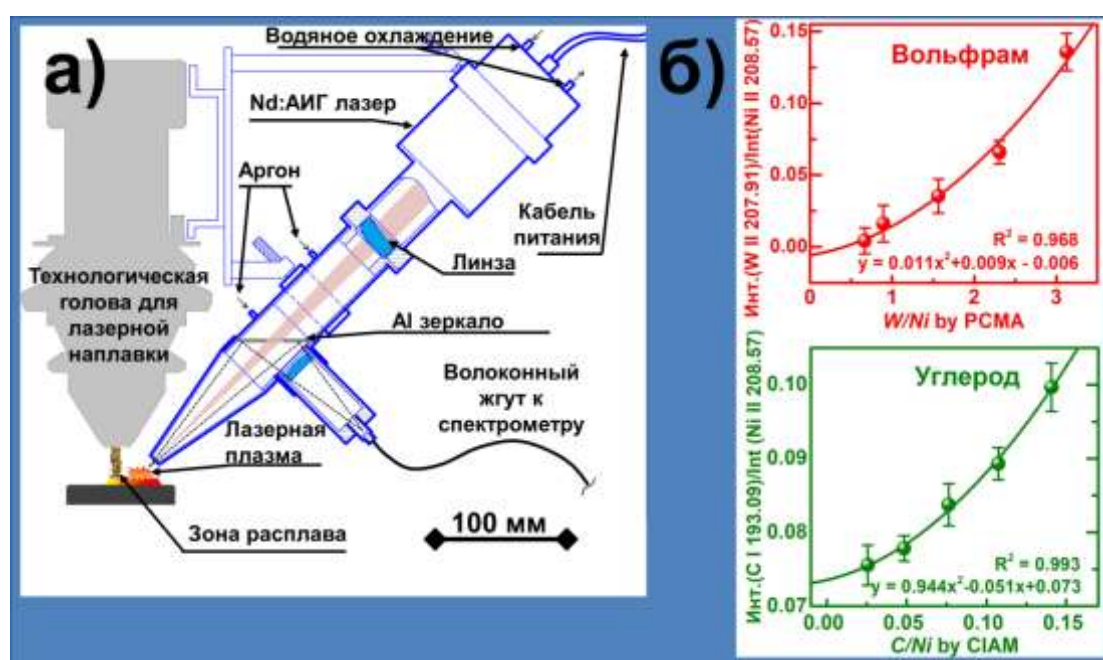


Рисунок – Схема (а) зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы, установленного на технологическую голову установки коаксиальной лазерной наплавки. Градуировочные графики (б) вольфрама и углерода методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы СЛИП

## Библиографические ссылки

1. Vasily N. Lednev, Pavel A. Sdvizhenskii, Roman D. Asyutin, Roman S. Tretyakov, Mikhail Ya. Grishin, Anton Ya. Stavertiy, Sergey M. Pershin, In situ multi-elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy in additive manufacturing // Additive Manufacturing, 2019. V. 25. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.043>

## **Перераспределение химических элементов в частицах порошка жаропрочного сплава на основе никеля в ходе их обработки в индуктивно-связанной плазме**

*Назаров Р.Р., Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х.*

*Казанский национальный исследовательский технический университет*

*им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань*

*AlbertGilmutdinov@kai.ru*

Аустенитный жаропрочный сплав на никелевой основе Inconel 718 используется в производстве элементов газотурбинных двигателей благодаря его высоким механическим свойствам при умеренных и высоких температурах. Для обеспечения высокого качества изделий, выращенных аддитивными методами, к исходному порошковому материалу предъявляются жесткие требования по степени сферичности и однородности фракционного состава. Серийно изготавливаемый методами газовой атомизации порошок не обладает достаточной сферичностью и требует дополнительной обработки, которую, как правило, проводят в индуктивно-связанной плазме. Плазменная обработка порошка не только изменяет морфологию поверхности его частиц, но и способна изменить его физико-химические характеристики. Известно, что в процессе лазерного спекания порошка сплава Inconel 718 происходит пространственное перераспределение легирующих элементов под воздействием нагрева в присутствии кислорода. Поэтому представляет интерес исследования изменений физико-химических характеристик порошка Inconel 718 при его плазменной обработке.

Использовали ИСП плазматрон мощностью 40 кВт и частотой 5 МГц. Показано, что плазменная обработка улучшает сферичность частиц и делает фракционный состав более узким за счет выгорания мелкой фракции порошка. При электронно-микроскопическом исследовании шлифов частиц установлено, что в присутствии кислорода формируется частица типа ядро-оболочка с никелевым ядром и оболочкой из оксидов легирующих элементов. При обработке порошка в аргоно-водородной плазме эффект сегрегации химических элементов в поперечном сечении частиц порошка не наблюдается.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России, госконтракт в рамках 220-го постановления №14.Z50.31.0023, госзадание № 9.3236.2017/4.6 и РФФИ, проект №18-42-160015/18.*

## **Технологическая индуктивно-связанная плазма – «назад в будущее»**

*Назаров Р.Р., Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х.*

*Казанский национальный исследовательский технический университет*

*им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань*

*AlbertGilmutdinov@kai.ru*

Исторически первое упоминание о высокочастотном безэлектродном разряде было сделано еще в 1884 г. в работах В.Хишторфа (Hittorf W.), а его прикладное использование началось только в 40-х годах прошлого века с работ Г.И. Бабата, создавшего мощный (до 100 кВт) радиочастотный плазматрон и получившего в широком диапазоне давления воздуха и размеров разрядной трубки индуктивно-связанную плазму (ИСП). По мере накопления информации об ИСП активно развивались и ее прикладные аспекты – высокотемпературная обработки материалов и плазмохимия. В дальнейшем бурное развитие аналитических приложений ИСП – оптической эмиссионной и масс-спектрометрии несколько затмили технологические направления.

В последнее время вновь проявился активный интерес к технологической ИСП. На сегодняшний день в качестве приоритетов технологического развития выступают лазерные аддитивные технологии, которые, совместно с разработкой порошковых материалов и композиций, составляют основу аддитивного производства. Его ключевой проблемой является отсутствие или недостаточный ассортимент высококачественных порошковых материалов для послойного синтеза изделий. Один из перспективных методов изготовления высококачественных порошковых материалов различной степени дисперсности – это их синтез в технологической ИСП. Высокие температуры (десятки тысяч кельвинов) в плазменном факеле, его чистота и химическая инертность позволяют создавать широкий спектр порошковых, в том числе и градиентных материалов.

Представлен исследовательский плазмохимический реактор, позволяющий осуществлять сфероидизацию, а также синтез композитных порошковых материалов и примеры его использования для создания порошков для аддитивных технологий.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России, госконтракт в рамках 220-го постановления №14.Z50.31.0023, госзадание № 9.3236.2017/4.6 и РФФИ, проект №18-42-160015\18.*



## **Определение гидридообразующих элементов методом АЭС-ИСП в биологических объектах водных систем на территории с высокой техногенной нагрузкой**

*Огнев В.Е., Громяк И.Н., Седых Э.М., Дину М.И., Тюрин Д.А., Колотов В.П.  
ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва  
nookie.iris@yandex.ru*

«Норильский никель» одно из крупнейших предприятий по добыче цветных и драгоценных металлов, а также селена, теллура и серы. Ежегодные объемы атмосферных выбросов и техногенных стоков позволяют оценивать сам город и Норильский район как одну из самых загрязненных территорий страны. Трансграничные переносы летучих соединений мышьяка, селена, теллура и т.д. приводят к распространению этих и других загрязнителей на другие территории.

Для оценки уровня экологического состояния водных систем и его изменения при воздействии аэротехногенных переносов необходимы данные о содержании токсичных элементов как в самом водоеме, так и в биологических объектах.

Исследована возможность группового определения As, Se, Sb, Sn, Bi, Te методом АЭС-ИСП-ГГ в тканях (мышцы, печени, почки) рыб различного вида (щука и окунь), обитающих в водоемах Норильского района.

Гидридная система к АЭС-ИСП спектрометру ICAP-6500 Duo Thermo Scientific состоит из акриловой реакционной ячейки и сепаратора газ-жидкость, газовый выход из которого присоединен к плазменной горелке спектрометра. Подобраны оптимальные условия для системы (диаметр инжектора – 0,75 мм; скорость потока распылительного газа – 0,35 мл/мин), исследованы влияния добавок 0,5 и 1% раствора KI; увеличения концентрации восстановителя NaBH<sub>4</sub> от 0,5 до 2,5% и раствора HCl в пробах до 6M. Выявлено, что при низких содержаниях ионов металлов Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в анализируемых образцах (менее 0,1 мг/л), для образования гидридов оптимальным использовать 2,5%-раствор восстановителя NaBH<sub>4</sub> и 50% HCl без добавок KI. Показано, что при обработке проб HCl аналитический сигнал селена заметно увеличивается.

Минерализацию анализируемых образцов проводили в СВЧ-комплексе Минотавр-1. Использовали смесь HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для навесок от 7 до 300 мг ткани; после разложения объем анализируемого раствора составил 15–50 мл. Для контроля правильности анализа использовали биологические и растительные стандартные образцы различной природы: тканей байкальского окуня (БОК-2), листьев виргинского табака (СТА-VTL-2), травосмеси (СБМТ-02). Проведены сопоставления результатов определения полученных методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, позволяющие оценить уровень загрязнения территории. Пределы обнаружения при пересчете на твердый образец (навеска 20 мг, объем 50 мл) для метода АЭС-ИСП-ГГ составили 0,1 мкг/г для As, Bi, Sb; 0,6–1,0 мкг/г для Sn, Se и Te.

## Изотопный анализ обогащенного кремния-28 методом ИСП-МС высокого разрешения с использованием внутреннего стандарта

*Отюкова П.А., Потапов А.М.*

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород  
P.Otopkova@ihps.nnov.ru*

Высокие требования к изотопной чистоте кремния-28 (более 99.99%) ставят задачу измерения изотопных концентраций в очень широком диапазоне  $n \times 10^{-5}$  – 100% с высокой точностью. Стандартные методики и приемы высокоточного измерения вариаций изотопного состава природного кремния, основанные на одновременном измерении всех изотопов в разбавленных растворах ( $< 10$  мкг/г) на многоколлекторных ИСП-МС и использовании метода «взятия в вилку» стандартом [1] не применимы для обогащенных изотопов, ввиду широкого диапазона определяемых изотопных концентраций и отсутствия адекватных стандартов.

Цель работы – исследовать возможность использования внутреннего стандарта (ВС) для повышения точности изотопного анализа обогащенного кремния на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с ИСП.

При больших значениях изотопных отношений ( $R > 10^5$ ) прямое измерение интенсивностей всех изотопов в одном растворе не позволяет реализовать требуемую точность, поэтому измерения концентрации основного и «примесных» изотопов необходимо проводить на растворах разной концентрации. Для достижения низких пределов обнаружения «примесных» изотопов измерения требуется проводить на растворах кремния с высокой концентрацией матрицы 0.2–0.3%, что приводит к значительному матричному влиянию и снижению трансмиссии интерфейса в процессе анализа.

В работе была исследована возможность использования внутреннего стандарта для коррекции дрейфа чувствительности детектора и уровня фона, а также изменения трансмиссии прибора в процессе анализа. Изучена зависимость изменения сигналов изотопов кремния и элементов, выбранных в качестве ВС, от реагента, использованного для перевода кремния в раствор, концентрации кремния в растворе и от времени распыления пробы. Показано, что величина матричного подавления определяется в основном массой аналита, но в процессе измерения, по мере осаждения соединений матричного элемента на конусах масс-спектрометра, начинает проявляться влияние величины первого потенциала ионизации элемента. Установлено, что при переводе кремния в раствор с применением HF наиболее подходящим внутренним стандартом является  $^{121}\text{Sb}$ . Применение нормировки на ВС позволяет снизить стандартное отклонение сходимости измерения основного изотопа в три раза и снизить отклонение от опорного значения в 7 раз по сравнению с традиционной методикой изотопного разбавления. При переводе кремния в раствор нагреванием с КОН или тетраметиламмонием наименьшая погрешность получена при использовании в качестве внутреннего стандарта  $^{69}\text{Ga}$ .

### *Библиографические ссылки*

1. Van den Boorn, S.H.J.M. et al. J. Anal. At. Spectrom., 2006. V.21. P. 734–742.

## Определение примесей в сере методом АЭС-ИСП

*Паникарова Р.В., Пименов В.Г., Сторожева Т.И.  
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород  
rim@ihps.nnov.ru*

Высокочистую серу часто используют для синтеза материалов полупроводниковой техники и инфракрасной оптики, где к примесному составу предъявляются жесткие требования. При исследовании различных свойств моноизотопной серы также необходимо определять широкий круг примесей на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  % мас.

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

Цель работы – разработка методик определения широкого круга примесей в сере методом АЭС-ИСП. Анализ серы проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corp., Великобритания). Пробу серы растворяли в азотной кислоте в автоклавах в микроволновой печи MDS-6 при повышенном давлении и температуре 150°C. Растворение в закрытом сосуде препятствует потери легколетучих примесей.

Исследованы матричные помехи при распылении в индуктивно связанную плазму растворов с концентрацией серы до 150 мг/мл. Установлено, что относительно слабые матричные помехи позволяют использовать для анализа растворы проб с концентрацией до 100 мг/мл с целью достижения низких пределов определения примесей, что не вызывает технических трудностей.

На основе проведенных исследований разработаны методики определения  $\approx 40$  элементов-примесей в сере, включая наиболее распространённые металлы (Al, Ca, Cu, Mg, Fe) и Si, и обычно теряемые при концентрировании отгонкой матрицы элементы (P, As, Sb, Se, Te). Пределы определения примесей, оценённые по бs-критерию, составили  $\sim 10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас.

Для дальнейшего снижения пределов обнаружения разработана методика, включающая в себя отгонку матрицы с дальнейшим смывом и анализом концентрата методом АЭС-ИСП. Подобраны оптимальные условия отгонки серы, при которых не происходит потери более труднолетучих примесей при максимальной скорости отгонки серы. Установлено, что для полного перехода примесей в раствор, смыв концентрата необходимо проводить азотной кислотой при нагревании. При отгонке теряются примеси As, Sb, Se, Te, однако по многим примесям удалось снизить пределы обнаружения до  $\sim 10^{-7}$ – $10^{-8}$  % мас.

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

## Исследование сорбции галлия на механоактивированном $\text{TiO}_2$ из щелочных растворов с целью ИСП-АЭС определения

*Печищева Н.В., Зайцева П.В.*

*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101  
pechischeva@gmail.com*

Галлий является редким рассеянным элементом и широко востребован в современных отраслях промышленности. Одним из основных источников получения галлия являются алюминатные растворы, образующиеся в результате обработки бокситов растворами щелочей. Для контроля процессов извлечения галлия необходимо уделять особое внимание аналитическим методикам его определения. Атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение галлия на фоне высоких концентраций сопутствующих элементов является непростой аналитической задачей. Поэтому особое внимание необходимо уделять отделению галлия от матрицы пробы. Последние исследования показали перспективность механоактивированного  $\text{TiO}_2$  в качестве сорбента для извлечения ионов галлия [1] в кислой среде ( $\text{pH} = 3$ ). Отметим, что сорбционное поведение галлия в щелочных растворах изучено мало.

В данной работе растворы, содержащие галлий и механоактивированный  $\text{TiO}_2$ , в течение 30 минут подвергали воздействию ультразвука для диспергирования агломерированных частиц  $\text{TiO}_2$  во всем объеме раствора и интенсификации процесса сорбции. После этого образовавшуюся суспензию центрифугировали (800 об/мин) для отделения сорбента от раствора. Содержание галлия в растворах до и после сорбции определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 2100 DV фирмы Perkin Elmer.

Согласно полученной зависимости степени извлечения ионов галлия от  $\text{pH}$ , максимальная степень сорбции ионов галлия достигает при  $\text{pH} = 3$  и при  $\text{pH} = 9-10$ . При этих оптимальных значениях были получены изотермы сорбции, которые проверены на соответствие теоретическим моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Сопоставлены значения сорбционной емкости и характеристики средства поверхности сорбентов к ионам галлия, полученные в кислой и щелочной среде.

*Работа выполнена при поддержке проекта № 18-10-3-28 Комплексной программы Уральского отделения РАН.*

### *Библиографические ссылки*

1. Мельчакова О.В., Печищева Н.В., Коробицына А.Д. Механоактивированный рутил и его сорбционные свойства по отношению к галлию и германию // Цветные металлы. – 2019 – № 1 – С. 32–39.

## Изучение биологических свойств наночастиц магнетита методами атомной спектроскопии

Решетникова И.С.<sup>1</sup>, Кузнецова О.В.<sup>2</sup>, Казмирова К.О.<sup>1</sup>, Алексенко С.С.<sup>3</sup>, Штыков С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

shtykovsn@mail.ru

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

<sup>3</sup>Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, Саратов

Магнитные наночастицы (МНЧ) и, в частности, магнетит, находят широкое применение: от медицины, где они используются для целей визуализации, противораковой терапии и адресной доставки лекарств, до анализа следовых количеств, в котором МНЧ служат в качестве эффективных сорбентов. В последнем случае, так называемый метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) позволяет реализовать принципиально новый подход к концентрированию веществ за счет отделения твердого сорбента (вместе с концентратом) от анализируемого раствора посредством воздействия постоянного магнитного поля. С другой стороны, МНЧ на основе магнетита биомедицинского назначения имеют неоспоримые преимущества перед наночастицами других видов вследствие их биосовместимости и малой токсичности. При внутривенном введении наночастицы подвергаются воздействию биомолекул (аминокислоты, белки и др.), формирующих на их поверхности «корону», которая, по сути, и определяет последующее биологическое поведение и воздействие МНЧ на клетку. Поэтому как аналитическое, так и биомедицинское применение МНЧ требует изучения происходящих изменений их состояния с привлечением современных спектроскопических методов.

Нами методом химического осаждения при смешивании растворов солей железа в степени окисления +2 и +3 в щелочной среде синтезированы суперпарамагнитные МНЧ, поверхность которых модифицировали полиакриловой кислотой (ПАА) или полиэтиленимином, создающими отрицательный и положительный поверхностный заряд, соответственно. Методами просвечивающей электронной микроскопии и динамического рассеяния света охарактеризованы размер ( $6,2 \pm 1,6$  и  $10 \pm 2$  нм соответственно) и дзета-потенциал полученных модифицированных МНЧ.

Разработан оригинальный подход [1] к изучению превращений МНЧ, покрытых ПАА, в сыворотке крови человека, основанный на измерении доли биомолекул, которые связываются с наночастицами, по сигналу изотопа серы методом МС-ИСП высокого разрешения (мультиколлекторная система). Для отделения МНЧ и их белковых конъюгатов от сывороточных белков и аминокислот использована ступенчатая ультрафильтрация. Тот же подход, но с измерением железа методом АЭС-МС, позволил показать что МНЧ, модифицированные полиакриловой кислотой, достаточно устойчивы в сыворотке крови.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №18-03-01029а и 19-03-00053а).*

### Библиографические ссылки

1. Kuznetsova O., Reshetnikova I., Shtykov S.N., Karandashev V.K., Keppler B.K., Timerbaev A.R. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. P. 4270–4272.

# Способы расширения аналитических возможностей инструментальных атомноспектральных и масс-спектрометрических методов

*Сапрыкин А.И.*

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск  
saprykin@niic.nsc.ru*

Актуальность проблемы получения высокочистых веществ (ВЧВ) обусловлена развитием технологий получения материалов с заданными функциональными свойствами. Одновременно с развитием химии ВЧВ и технологий глубокой очистки развивались многоэлементные методы количественного химического анализа (КХА). Именно благодаря развитию и совершенствованию этих методов удалось достичь значительных успехов в микро- и оптоэлектронике.

В настоящее время приоритетными методами контроля чистоты являются многоэлементные инструментальные методы, к которым относятся методы атомной эмиссии, атомной абсорбции, рентгеновской флуоресценции и масс-спектрометрии. Опыт аналитических лабораторий ИХВВ РАН, ГИРЕДМЕТ и ИНХ СО РАН показал, что для характеристики химического состава ВЧВ недостаточно даже полного арсенала самых высокочувствительных и информативных инструментальных методов [1].

Целью данного сообщения является обобщения опыта аналитических лабораторий контроля чистоты ВЧВ по расширению информативности инструментальных методов (набора определяемых элементов и снижения пределов их обнаружения) путём сочетания эффективных способов пробоподготовки, включая концентрирование микропримесей и совершенствованием систем введения концентратов микропримесей в плазменные источники различного типа.

На примере анализа ос.ч. реактивов (используемых в процессе подготовки проб); полупроводниковых материалов; высокочистых оксидов, используемых в качестве прекурсоров для создания уникальных сцинтилляционных и лазерных кристаллов будут показаны преимущества и очерчены перспективы сочетания разделения и концентрирования и одного из наиболее эффективных способов введения концентратов микропримесей в плазменные источники атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных и масс-спектрометрических приборов – электротермического испарения (ЭТИ).

В результате для вышеперечисленных объектов: существенно расширен список одновременно определяемых элементов, на 1–2, а в некоторых случаях на 3 порядка величины (до  $10^{-10}$  %) снижены пределы обнаружения элементов-примесей. Показано, что использование ЭТИ в сочетании с предварительным концентрированием позволяет принципиально расширить аналитические возможности методик КХА. Тем не менее, уверенно могу заявить, что потенциал развития комбинированных и/или гибридных методов реализован еще далеко не полностью. Для решения актуальных материаловедческих задач сегодняшнего дня требуется не только возможность использования современного приборного парка, но главным образом создание коллектива высококвалифицированных специалистов различного профиля: менеджеров-организаторов, химиков-аналитиков, физиков и инженеров приборостроителей.

*Работа выполнена по Программе РАН на 2013–2020 годы (проект V.45.1.4.) и при финансовой поддержке РФФИ по проекту РФФИ №19-74-30011.*

*Библиографические ссылки*

1. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. – М.: Наука, 2003. – 236 с.

## Анализ CoMoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки методом АЭС ИСП

*Сайко А.В.<sup>1</sup>, Цыганкова А.Р.<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup>ФГБУВО Новосибирский государственный университет, Новосибирск

*saiko@catalysis.ru*

Для гидроочистки нефтяных фракций традиционно используют Co(Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы нанесенного типа [1]. Свойства катализаторов зависят от свойств носителя: формы и размера гранул, пептизирующей и выгорающей добавок, диаметра и размера пор и др., а также от нанесенных активных металлов: количества и соотношения металлов, формы введения в катализатор и др. Известно, что реакции гидрирования происходят на сульфидных центрах CoMoS или NiMoS фазы [2], поэтому необходим тщательный аналитический контроль активных металлов в катализаторах.

Для контроля основных активных и примесных металлов в катализаторах обычно используют классические химические методы, характеризующиеся высокой точностью и низкой погрешностью результата, однако процедуры длительны и трудоёмки. Существуют и обзорные методы, позволяющие одновременно определять основные и примесные компоненты катализаторов, однако точность их оставляет желать лучшего.

При аналитическом контроле процесса синтеза/производства Co(Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов приоритетными являются многоэлементные, экспрессные методы, обеспечивающие определение аналитов в широком диапазоне концентраций. К таким методам можно отнести АЭС ИСП, метрологические характеристики которого позволяют с высокой точностью определять содержание основных активных металлов.

Регистрацию спектров проводили с использованием спектрометра высокого разрешения iCap-6500 (Thermo) в стандартных условиях, рекомендованных заводом производителем. Были выбраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от матричного влияния и способ градуирования, обеспечивающие правильность полученных результатов.

В катализаторах, полученных методом пропитки, определяли Co, Mo и Ni. Носитель представлял собой гранулы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сложность анализа катализаторов гидроочистки заключается в невозможности достичь полного растворения пробы без применения агрессивных концентрированных неорганических кислот. Были оценены различные способы пробоподготовки: смыв с поверхности гранул после измельчения и полное растворение в смеси неорганических кислот. При определении Co, Mo и Ni использовали метод последовательных разбавлений и метод добавок. Установлено, что при смыве с поверхности гранул найденная концентрация аналитов на 10–15% ниже, чем при полном растворении образца. Для подтверждения правильности полученных результатов использовали титрометрию. Результаты, полученные разными методами, удовлетворительно совпадают в пределах доверительного интервала, что служит доказательством правильности разработанной АЭС ИСП методики.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710077-4).*

*Библиографические ссылки*

1. J.A.R. van Veen / Catalysis Today. – 2017. – V. 292 – P. 2–25.
2. C. Sattayanon et al. / Fuel Processing Technology. – 2017. – V.166. – P.217–227.

## Учет и устранение матричных влияний при МС-ИСП анализе растворов сложного состава

*Серегина И.Ф.<sup>1</sup>, Большов М.А.<sup>1 2</sup>, Осипов К.<sup>3</sup>, Хамизов Р.Х.<sup>4</sup>, Даванков В.А.<sup>5</sup>*

*<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва*

*<sup>2</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк, г. Москва*

*<sup>3</sup>МФТИ, Долгопрудный, Московская область*

*<sup>4</sup>ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва*

*<sup>5</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва*

*sereginairinaf6@mail.ru*

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является незаменимым методом анализа сложных растворов. Существенным ограничением метода являются физико-химические помехи со стороны компонентов матрицы. Исследованы и количественно оценены вклады основных неспектральных помех в искажение результатов анализа. Показано, что влияние солевой, органической и кислотной матриц носит аддитивный характер. Изучена возможность устранения рассматриваемых неспектральных помех путем настройки операционных параметров работы прибора. Обнаружено, что основной вклад в нивелирование помех вносят повышение мощности генератора и снижение скорости потока аргона через распылитель. За счет дополнительной оптимизации потенциала на линзе-экстракторе удается повысить чувствительность определения элементов. Установлено, что при выборе «устойчивых» инструментальных параметров возможно использование одного внутреннего стандарта для правильного определения элементов, сильно различающихся по массе. На основании этого предложено два подхода к полному устранению исследуемых неспектральных помех при анализе биологических образцов: 1) измерение в «стандартном» режиме работы прибора с использованием внутреннего стандарта, подобранного исходя из близости первых потенциалов ионизации элемента и аналита; 2) анализ в режиме «устойчивых» параметров с применением в качестве ВС одного единственного элемента независимо от его атомной массы и ПИ.

Для устранения кислотного эффекта изучены возможности сорбционного метода «удерживания» («замедления») кислоты. Ранее этот метод использовался в технологических процессах. Сорбционное разделение нитратов и азотной кислоты проведено на анионообменном сорбенте и нейтральном сверхсшитом полистироле разных марок. Получены данные о сорбции и десорбции 39 элементов. Обнаружена более высокая эффективность разделения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и азотной кислоты на нейтральном Стиросорбе 584. Установлено, что большинство элементов количественно выходят из колонки с анионитом при пропуске 2–4 мл анализируемого раствора. При этом концентрация  $\text{HNO}_3$  снижается в 20 раз. Обнаружено аномальное поведение Ag, Pb, Th, U на анионите АВ-17. Ag, Pb, Th, U отличаются высоким удерживанием на сорбенте. Эти элементы элюируются после пропускания 4 колоночных объемов деионированной воды. Впервые обнаружены различия в поведении нитратов редкоземельных металлов, лантаноидов и переходных металлов в процессах разделения с использованием эксклюзионной хроматографии на Purolite MN270, методом «удерживания кислоты».



## **Анализ дигидрофосфата калия и ортофосфорной кислоты методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой**

*Сторожева Т.И., Пименов В.Г., Паникарова Р.В.  
ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых  
Российской академии наук, Нижний Новгород  
tstorogeva@mail.ru*

Нелинейные монокристаллы дигидрофосфата калия (KDP) являются распространенными преобразователями частоты лазерного излучения и используются в качестве электрооптических затворов. В основном монокристаллы выращивают из пересыщенного раствора KDP, поэтому не только к монокристаллам, но и к прекурсорам (ортофосфорная кислота) предъявляются жесткие требования по примесному составу. Лимитируемые примеси влияют не только на оптические свойства, но и на направление и скорости роста разных граней монокристалла. Влияние многих примесей не изучено или изучено недостаточно. В связи с этим необходимы методики определения широкого круга примесей.

На основе проведенных исследований разработаны методики одновременного определения порядка 60 элементов-примесей в KDP и ортофосфорной кислоте. Подготовка пробы KDP включала в себя растворение навески в бидистиллированной воде с добавлением небольшого количества азотной кислоты для перевода всех примесей в раствор. Все используемые реактивы доочищали непосредственно перед анализом дистилляцией без кипения.

Определение примесей проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corp., Великобритания). Выбраны спектральные линии свободные от значимых наложений и оптимальные условия одновременной регистрации аналитического сигнала всего перечня примесей.

Изучение влияния матричных элементов на результаты анализа показало, что при распылении в индуктивно связанную плазму растворов проб с массовой долей KDP до 1% наблюдается уменьшение аналитических сигналов на 10–30%. Дальнейшее увеличение концентрации KDP в растворе не приводит к существенному занижению аналитических сигналов. Анализ растворов проб с массовой долей более 5% не целесообразно использовать, т.к. происходит значительное засоление горелки. С целью достижения низких пределов определения примесей использовали растворы с массовой долей пробы 5%. Для ортофосфорной кислоты оптимальное содержание пробы в анализируемых растворах составило 10% мас. Анализ растворов проб KDP и ортофосфорной кислоты проводили, используя метод добавок.

Проведена оценка метрологических характеристик разработанных методик анализа. Пределы определения примесей составили  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  % мас. Относительная стандартная неопределенность результатов анализа не превышала 0,1. Правильность результатов анализа подтверждена варьированием массы аналитической навески и методом добавок.

## **Эффект усиления сигнала в атомной эмиссии с помощью наноразмерных ионитов**

*Хамизов Р.Х.<sup>1</sup>, Долгоносов А.М.<sup>1</sup>, Фокина О.В.<sup>2</sup>, Колотилина Н.К.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, Москва, khamiz@mail.ru*

*<sup>2</sup>Научно-производственное предприятие АО «НПП “Радий”», Москва*

При многих достоинствах метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа растворов, он существенно уступает по чувствительности более дорогостоящим методам, таким как ИСП-МС. Разрыв в возможностях этих двух методов может быть сокращен весьма простым методом пробоподготовки. В работе впервые реализована идея концентрирования следовых компонентов в процессе генерирования аналитического сигнала в методе ИСП АЭС. Показано, что излучение атомов, собранных наночастицами, имеет большую светимость, чем излучение равномерно распределенных атомов. Суммарный объем анализируемого раствора и содержание (концентрация) в нем определяемых элементов при этом не изменяются. Эффект, названный наносорбционным усилением атомной эмиссии (НСУ), возможно, обусловлен малыми по сравнению с длинами волн излучаемого спектра размерами частиц сорбента и связанной с этим когерентностью излучения сорбированных атомов. Усиление сигнала прямо связано со степенью концентрирования аналитов, происходящего в плазменной камере. Для осуществления предлагаемого метода в пробу, подаваемую на анализ, дозируют чрезвычайно малое количество гидрозоля глубоко очищенного наноразмерного катионообменника в водородной форме, что позволяет существенно снизить пределы обнаружения различных элементов, представленных в пробе катионными формами. Идея апробирована на примере определения 45 элементов и показано, что при использовании наноразмерного катионита в качестве модификатора анализируемого раствора эффект наблюдается во всех случаях, кроме элементов, образующих анионы. В докладе представлены теоретическая интерпретация эффекта и большой массив экспериментальных данных.

# Изучение УФ-диапазона индуктивно связанной плазмы. Поиск и идентификация спектральных линий

*Цыганкова А.Р.<sup>1,2</sup>, Федосова А.А.<sup>1,2</sup>, Сапрыкин А.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>ФГБУВО Новосибирский государственный университет

*alphiya@yandex.ru*

Данные о спектрах атомов и их ионов необходимы для решения ряда фундаментальных и прикладных задач, но особенно востребованы в реальной аналитической практике для определения химического состава многокомпонентных сталей и сплавов. В настоящее время имеются различные по полноте и детализации таблицы спектральных линий (СЛ); программное обеспечение атомно-эмиссионных спектрометров (АЭС) также содержит базы данных СЛ. В основном, современные и архивные издания базируются на таблицах Гаррисона [1]. Таблицы СЛ для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСИП) составлены Боумансом [2] путём эмпирического преобразования таблиц для других источников возбуждения спектров (дуга постоянного тока, искра и др.). Таблицы Боуманса содержат 896 линий для 67 элементов в диапазоне от 189 до 480 нм. Следует отметить, что в таблицах СЛ активно используемых в количественном АЭС ИСИП анализе пропущено большое количество достаточно интенсивных линий, что вызывает ошибки обусловленные спектральными интерференциями [3].

Так в подавляющем большинстве таблиц и баз данных СЛ чаще всего отсутствует информация о спектральных линиях нераспространённых элементов в коротковолновой части УФ-С диапазона. В аналитической практике при анализе образцов сложного состава часто возникает трудность выбора спектральных линий для ряда элементов. Для преодоления обозначенных проблем необходимо дополнительное проведение детального изучения спектрального диапазона от 168 до 200 нм; исправить и дополнить таблицы линиями малораспространённых элементов и обеспечить их в практическое применение при решении актуальных аналитических задач.

В качестве первого объекта наших исследований был выбран иридий, металл платиновой группы, содержание которого необходимо определять в объектах различной природы (геология, материаловедение, экология) в широком диапазоне концентраций. Регистрацию спектров проводили с использованием спектрометра высокого разрешения iCap-6500 (Thermo) в стандартных условиях, рекомендованных производителем: мощность плазмы 1150 Вт, поток газа-распылителя 0,7 л/мин, скорость перистальтического насоса – 50 об/мин.

Была детально изучена область от 168 до 200 нм, в которой идентифицировано более 300 спектральных линий иридия разной интенсивности, не вошедших в современные базы данных СЛ. Выбраны наиболее интенсивные спектральные линии иридия, проведено сравнение их относительных интенсивностей и оценка пределов обнаружения (ПО). В спектральном диапазоне от 168 до 200 нм было найдено 35 спектральных линий с  $ПО \leq 3$  ppm. Самая интенсивная спектральная линия иридия в указанном диапазоне  $\lambda=180,010$  нм, для неё ПО составляет 0,09 ppm.

*Работа выполнена по Программе РАН на 2013–2020 годы (проект V.45.1.4).*

- 
1. Harrison G.R. Wavelength Tables, M.I.T., New York, 1939.
  2. Boumans P.W.J.M. // Spectrochimica Acta, Vol. 368, No. 3, pp. 169-203, 1981.
  3. Winge R.K., Fassel V.A., Peterson V.J., Floyd M.A. ICP\_AES. An Atlas of Spectral Information. Physical sciences data; v. 20; 1985; 548 p; Elsevier; Amsterdam, 1985.

### III. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

#### **Определение продуктов деструкции нервно-паралитических отравляющих веществ в моче методом анионообменной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием**

*Байгильдиев Т.М., Вокуев М.Ф., Огородников Р.Л., Рыбальченко И.В., Родин И.А.  
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва  
timurbaychem@gmail.com*

В последнее время в связи с возрастающей международной напряженностью и постоянной угрозой со стороны террористических организаций участились случаи применения отравляющих веществ. Нервно-паралитические отравляющие вещества (НПОВ) G-серии (GB, GD и GF), а также V-серии (VX, VR) являются высокотоксичными соединениями, которые неоднократно применяли во время военных столкновений и террористических актов. Так как основной целью применения НПОВ является поражение людей и личного состава войск, то для оценки степени воздействия ОВ очень важной задачей является разработка, усовершенствование и упрощение существующих способов определения НПОВ и их маркерных соединений в биологических жидкостях. Также разработка таких способов необходима для контроля степени заражения персонала, вовлеченного в мероприятия по уничтожению существующих запасов химического оружия или ликвидирующего последствия его применения. Своевременное определение маркеров НПОВ в моче человека может спасти ему жизнь или установить серьезность воздействия ОВ на его организм.

В окружающей среде и организме человека и животных НПОВ быстро гидролизуются с образованием алкилметилфосфоновых кислот (АМФК). В дальнейшем АМФК намного медленнее превращаются в конечный продукт гидролиза – метилфосфовую кислоту (МФК). МФК является наиболее стабильным и долгоживущим маркером НПОВ, однако ее определение не позволяет установить конкретный тип примененного ОВ. АМФК менее стабильны, однако являются маркерами применения определенного типа НПОВ. Также существует группа ОВ второго поколения. Эти вещества схожи по действию и смертельности с широко известными ОВ, но в отличие от них, никогда не производились в промышленных масштабах, а рассматривались лишь в качестве перспективных агентов. Алкилфосфоновые кислоты (этил-, пропил-, изопропил-) могут являться продуктами деструкции данной группе НПОВ. Таким образом, для достоверного установления факта применения НПОВ должен быть разработан способ совместного определения МФК, алкилфосфоновых кислот (АФК) и АМФК, что является непростой задачей, так как МФК и АФК значительно отличаются по свойствам от АМФК.

В данной работе представлен универсальный способ одновременного определения широкого диапазона полярных (МФК, АФК) и умеренно полярных (АМФК) маркеров НПОВ в моче методом анионообменной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием с использованием ионообменной твердофазной экстракции, анионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола в качестве неподвижной фазы и изотопно-меченных внутренних стандартов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-00057.*

## **Определение фальсифицированных рукописных штрихов, подвергавшихся умышленному ускоренному старению, с использованием метода хромато-масс-спектрометрии и возможностей статистического анализа**

*Байгильдиева Д.И., Плющенко И.В., Шпигун О.А., Родин И.А.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1. стр. 3  
ahdisha1705@gmail.com*

В судебной практике довольно часто возникают споры, связанные с подлогом документов и, в связи с этим, требуется установить факт монтажа – выполнение дописок, последовательность нанесения фрагментов (подписей, числовых обозначений, оттисков печати), умышленное воздействие на документ различными подручными средствами. Определение абсолютной давности изготовления документа – одна из основных задач судебно-технической экспертизы документов. Эта задача ставится обычно в тех случаях, когда требуется установить время выполнения документа, например, в целях определения времени совершения преступления, установлении факта подделки документа с точки зрения невозможности его выполнения в соответствии с датой, указанной в документе и другое. Решение подобных задач сводится к применению методик исследования реквизитов и материалов документов с использованием различных физико-химических методов. При этом исследуются физико-химические свойства самого материала письма, то есть свойства пасты шариковой ручки, чернил, фломастеров или краски для струйных принтеров.

В данной работе описано использование метода статистической обработки сырых данных, полученных методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Образцы рукописных штрихов, выполненных пастами шариковых ручек синего цвета, подвергались искусственному старению под воздействием УФ-, ИК-излучения и повышенных температур. После чего экстракты образцов штрихов естественного старения и образцов состаренных штрихов анализировали на жидкостном хроматографе в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием с электрораспылительной ионизацией. С помощью математической модели статистического анализа полученных данных удалось выделить в отдельную группу образцы штрихов естественного старения, что позволяет отличить фальсифицированные образцы документов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-03-00369\_а.*

## **Совместное определение полярных продуктов деструкции нервно-паралитических отравляющих веществ методом ВЭЖХ-МС/МС с предварительной дериватизацией п-метоксифенацилбромидом**

*Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
vokuevmihail@mail.ru*

На сегодняшний день появление новых террористических группировок, а также нестабильность в международных отношениях создают угрозу применения различных видов химического оружия (ХО) против мирного населения. Наиболее опасными представителями ХО являются отравляющие вещества нервно-паралитического действия (НПОВ), которые в свою очередь представляют собой производные фосфорорганических кислот (зарин (GB), зоман (GD), циклозарин (GF), VX, VR).

Маркерами НПОВ являются стабильные алкилфосфоновые кислоты (АФК) и алкилметилфосфоновые кислоты (АМФК), которые образуются в результате гидролиза НПОВ и присутствуют в образцах длительное время. По их содержанию в объектах окружающей среды или в биологических материалах можно сделать вывод об использовании ХО. Поэтому создание современных аналитических методов для обнаружения и определения продуктов деструкции НПОВ является важной задачей аналитической химии.

Целью данного исследования являлось создание надежного высокочувствительного способа совместного определения АФК (метил-, этил-, пропил-) и АМФК (этил-, изопропил-, изобутил-, пинаколил-) с использованием жидкостной тандемной хроматомасс-спектрометрии.

Поскольку АФК и АМФК являются полярными низкомолекулярными соединениями, что затрудняет их чувствительное ВЭЖХ-МС определение в условиях обращено-фазовой хроматографии, то для их определения была применена реакция дериватизации с п-метоксифенацилбромидом. В результате реакции в случае АМФК образуются продукты по одной ОН-группе, в случае же АФК образуются продукты как по одной, так и по двум ОН-группам. На основе интерпретации масс-спектров первого и второго порядка выбраны характеристичные переходы, позволяющие проводить чувствительное определение в режиме мониторинга выбранных реакций. Показано, что в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов молекулярные ионы производных АМФК не образуются, поэтому в данном режиме возможно определение только АФК. Однако в режиме регистрации положительно заряженных ионов возможно детектировать продукты по одной и по двум группам, как следствие, возможно одновременное определение сразу всех рассматриваемых кислот.

Подобраны условия хроматографического разделения в режиме обращенно-фазовой хроматографии. Установлено, что в режиме гидрофильной хроматографии АМФК не разделяются и имеют низкие значения факторов удерживания. Показано, что реакция дериватизации протекает только в присутствии оснований, таких как  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Et}_3\text{N}$ . Оптимизированы условия проведения реакции. Установлено, что присутствие воды в реакционной смеси сильно снижает выход реакции. Достигнутый предел обнаружения фосфоновых кислот составил 0.1 нг/мл.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-13-00057.*

## **Способ определения некоторых селективных модуляторов андрогенных рецепторов в моче человека методом УВЭЖХ-МС/МС**

*Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М., Лепшеев Д.Д., Пономарь М.А.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
catherine\_dmitrieva@outlook.com*

Ежегодное расширение списка запрещенных Всемирным антидопинговым агентством (ВАДА) веществ приводит к разработке новых препаратов, обладающих близкими, а зачастую и превосходящих аналоги по своему фармакологическому действию, свойствами. Одним из таких классов соединений являются селективные модуляторы андрогенных рецепторов (САРМ), описанные впервые более двух десятилетий назад в качестве альтернативы анаболическим стероидам со сниженными побочными эффектами. Следовательно, разработка методик их определения в биологических жидкостях человека представляет значительный интерес.

К настоящему времени было описано несколько способов определения САРМов в различных биологических жидкостях, включая «разбавил и вколл», твердофазную (ТФЭ) и жидкость-жидкостную (ЖЖЭ) экстракцию. Разбавление пробы приводит к получению «грязных» проб, а отсутствие стадии концентрирования является причиной невысокой чувствительности определения. В то же время ТФЭ и ЖЖЭ – довольно сложные и длительные процедуры, в которых используются значительные объемы токсичных растворителей.

Для преодоления данных недостатков предложен способ определения некоторых САРМов (S-4, S-22) в моче человека с использованием дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с последующим УВЭЖХ-МС/МС детектированием. В качестве экстрагента и диспергента использовали, соответственно, хлороформ и метанол. Их объемы, а также другие факторы, влияющие на процесс экстракции, оптимизировали с применением плана Бокса-Бенкена и центрального композитного плана.

*Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-43-233001 р\_мол\_а, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.*

# Новые реакционные матричные соединения для детектирования карбоновых кислот методом масс-спектрометрии МАЛДИ

Кривошеина М.С.<sup>1</sup>, Борисов Р.С.<sup>1,2</sup>, Заикин В.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

borisov@ips.ac.ru

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва

Развитие метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) в области изучения аналитов различного рода и масс-спектрометрической визуализации поверхностей ограничивается низкой эффективностью перевода в ионизированное состояние низкомолекулярных, слабополярных и неполярных соединений. Наиболее распространенным решением таких проблем сейчас является дериватизация с введением связанного заряда или легкоионизируемой группы. При этом традиционный подход, подразумевающий предварительное получение производного с последующим подбором матричного соединения для его анализа методом МАЛДИ требует достаточно большой работы по оптимизации процедур пробоподготовки. Поэтому в настоящее время активно развивается направление, связанное с применением соединений, которые могли бы одновременно выступать в качестве дериватирующего агента и матриц. Ранее нами было показано [1], что такой подход может быть успешно применен для анализа карбонилсодержащих соединений с использованием в качестве реакционной матрицы триптамина, и спиртов с применением хлорангидридов традиционных матричных соединений [2]. В настоящей работе описывается использование такого подхода для карбоновых кислот. Хотя эти соединения более полярны, чем ранее упомянутые карбонильные соединения и спирты, выход их ионов при регистрации отрицательных ионов не велик. Поэтому для повышения эффективности десорбции/ионизации аналитов такого рода мы применили различные органические основные соединения, проявляющие матричные свойства, которые взаимодействуют с кислотами с образованием соответствующих солей. Анионы таких солей легко десорбируются в условиях МАЛДИ, что позволяет регистрировать интенсивные пики этих ионов.

В качестве основных органических матричных соединений были опробованы 4-(диметиламино)бензальдегид, N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендимаин, *o*-, *m*- и *n*-формилпиридины. В качестве модельных аналитов использовался набор жирных, карбоциклических и ароматических карбоновых кислот. В ходе пробоподготовки растворы аналитов (2 мг/мл) и матричных соединений (30 мг/мл) в абсолютизированном ТГФ смешивались и наносили на стальную мишень. Масс-спектры МАЛДИ регистрировали на масс-спектрометре Bruker autoflex speed, оснащенный твердотельным УФ-лазером с  $\lambda = 355$  нм и рефлектронном.

Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ модельных соединений содержали пики ионов  $[M-H]^-$  аналитов. Сравнение абсолютных интенсивностей пиков ионов и соотношений сигнал/шум показал, что наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве матрицы 4-(диметиламино)бензальдегида.

## Библиографические ссылки

1. M.S. Slyundina, N.Y. Polovkov, R.S. Borisov, V.G. Zaikin // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72, no. 13. – P. 1295–1299.

2. Слюндина М.С., Борисов Р.С., Заикин В.Г. Масс-спектрометрия. – 2018. – Т. 15. № 2. – С. 83–88.



## Газохроматографический анализ фосфина высокой чистоты с масс-спектрометрическим детектированием

Крылов В.А.<sup>1</sup>, Котков АМ.<sup>2</sup>, Созин А.Ю.,<sup>3</sup> Пушкарев Г.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие

Научно-производственное предприятие «Салют»

<sup>3</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород  
k658995@mail.ru

Фосфин высокой чистоты используется в качестве исходного материала при газофазном выращивании сложных гетероэпитаксиальных структур  $A^{III}B^V$  и для легирования полупроводников IV группы. Целевые свойства эпитаксиальных структур в значительной мере определяются природой и концентрацией примесей в фосфине. Целью исследования являлась разработка хромато-масс-спектрометрического анализа высокочистого фосфина. В работе изучен примесный состав фосфина, синтезированного в ФГУП «Салют». Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра TRACE ISQ с квадрупольным масс-анализатором. Дозирование фосфина в хроматограф осуществляли автоматическим краном-дозатором «Valco EN2C6WEZPH-CER5», функционирующим в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80). Для хромато-масс-спектрометрического анализа использовали капиллярные адсорбционные колонки GS-GasPro 60 м x 0.32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем и 25 м x 0.26 мм,  $d_f$  -0.25 мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Для повышения надежности идентификации примесей их предварительно концентрировали методом ректификации. Идентификацию примесей проводили сравнением экспериментальных масс-спектров, базы данных NIST и с известными из литературы. Примеси, отсутствующие в этих источниках, идентифицировали по фрагментным ионам, полученным при электронном ударе. В фосфине установлено присутствие постоянных газов, предельных и непредельных углеводородов  $C_1$ - $C_5$ , хлорсодержащих и ароматических углеводородов, арсина, германа, силана, сероводорода, их гомологов и алкилпроизводных, сероуглерода, сероокиси углерода, изопропантиола. Всего идентифицировано 60 примесных веществ. Впервые идентифицированы и установлено содержание примесей дифосфина, ди- и трисилана, диарсина, алкилпроизводных фосфина, силана и арсина, изопропантиола, хлорметана, хлорэтилена, 2-хлорпропана, ди- и трихлорэтилена, хлороформа. Количественное определение примесей в фосфине проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков, записанных в режиме мониторинга заданных ионов. Пределы обнаружения примесей, рассчитанные по 3 $\sigma$ -критерию, составляют  $1 \times 10^{-5}$ – $5 \times 10^{-7}$  мол.% и не уступают уровню лучших опубликованных в литературе. Для каждой примеси выбирали ионы со значениями  $m/z$ , для которых наблюдалось максимальное соотношение сигнал/шум. Правильность определения примесей подтверждали методом добавок и варьированием величины пробы. Погрешность определения примесей не превышала 16–20%.

## **Повышение чувствительности хромато-масс-спектрометрического определения диалкил-о-фталатов и полихлорированных бифенилов снижением поправки холостого опыта**

*Крылов В.А., Мосягин П.В., Смирнова Л.В.*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*

*Нижний Новгород, Россия*

*k658995@mail.ru*

Важной современной экологической проблемой является высокочувствительное определение следовых количеств диалкил-о-фталатов и полихлорированных бифенилов. Содержание этих токсикантов в воде и напитках необходимо контролировать на уровне концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  мг/л. Наиболее подходящим методом решения этой задачи является хромато-масс-спектрометрия. Но даже в этом случае возможны ограничения, связанные с поправкой холостого опыта.

Нами установлено, что основной вклад в формирование сигнала холостого опыта вносят: фон самоуплотняющейся хроматографической мембраны (септы) по линии с  $m/z = 149$  а.е.м. (поступление диалкил-о-фталатов из материала пластифицированной септы); эффект "памяти" элементов хроматографической аппаратуры; недостаточная чистота используемых растворителей.

В работе исследовано поступление диалкил-о-фталатов из хроматографических септ. Использование отечественных септ не позволяет определять в воде дибутилфталат и бис(2-этилгексил)фталат на уровне концентраций ниже  $4 \cdot 10^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  мг/л, что на три порядка выше пределов их хромато-масс-спектрометрического детектирования. Установлено, что для септы Agilent P/N 5183-4757-S характерно наименьшее поступление диалкил-о-фталатов. Ее использование приводит к 100-кратному уменьшению фоновых пиков диалкил-о-фталатов по сравнению с отечественной септой. Эффект "памяти" элементов хроматографической аппаратуры в основном обусловлен сорбцией аналитов на частицах септ, которые накапливаются в объеме лайнера испарителя после прокалывания септы иглой микрошприца. Для устранения этого фактора формирования сигнала холостого опыта предложена установка в верхней части лайнера фильтрующего стекловолоконного слоя. Полностью решить проблему фоновых пиков диалкил-о-фталатов позволило использование насадки Merlin, которая обеспечивает безсептовое дозирование пробы в испаритель.

Для определения перечисленных аналитов в режиме селективного ионного мониторинга используется сканирование по линиям с  $m/z$ : 163, 149, 186, 256, 258, 220, 290, 292, 254, 326, 328, 290, 360, 362, 145, 360, 362, 324, 394, 396 а.е.м. Для уменьшения сигнала холостого опыта от высококипящих примесей, формирующих фоновый сигнал для  $m/z$  163–396, применена эффективная очистка растворителей методом рэлеевской дистилляции. Это позволило увеличить отношение сигнал/шум в 2–4 раза при определении полихлорированных бифенилов и в 2–9 раз при определении диалкил-о-фталатов.

Снижение сигнала холостого опыта путем устранения исследованных факторов позволило понизить предел хромато-масс-спектрометрического обнаружения диалкил-о-фталатов и полихлорированных бифенилов в воде с микроэкстракционным концентрированием до  $3 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  мг/л.

## **Реакционная масс-спектрометрия DART: новый взгляд на повышение эффективности ионизации аналитов**

*Куликова Л.Н.<sup>1</sup>, Горяинов С.В.<sup>1,2</sup>, Половков Н.Ю.<sup>2</sup>, Эспарза С.<sup>1</sup>, Борисов Р.С.<sup>1,2</sup>, Заикин В.Г.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва  
l-n.kulikova@yandex.ru*

*<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Развитие химических методов превращения соединений в их производные для улучшения тех или иных аналитических характеристик началось еще в середине прошлого века. Особую популярность приобрело использование таких дериватизационных методов в масс-спектрометрии, где первоначальная нацеленность на применение дериватизации для улучшения газохроматографических свойств аналитов, сменилась, в связи с быстрым распространением «мягких» масс-спектрометрических методов, на получение производных, обладающих большей эффективностью (десорбции/ионизации). Особняком в этом случае стоят сравнительно новые методы масс-спектрометрии с ионизацией при нормальных условиях (ambient mass spectrometry), концепция применения которых не подразумевает проведение каких-либо сложных процедур пробоподготовки. Вместе с тем, поскольку все эти методы построены на свойственных низкоэнергетической масс-спектрометрии ионизационных процессах (протонировании, депротонировании и катионизации), вопрос увеличения эффективности (десорбции/ионизации) и структурно-аналитической информативности стоит для них не менее остро.

В нашей работе мы предприняли попытку оценить перспективы для разработки дериватизационных подходов в масс-спектрометрии с «прямым анализом в режиме реального времени» (DART). Очевидно, что соответствующие методы химической модификации аналитов должны быть исключительно экспрессны, а в наиболее оптимальном случае – не требовать никаких дополнительных процедур кроме смешения с реагентом. Одним из таких дериватизационных приемов явилось проведение взаимодействия спиртов и органических оснований непосредственно в источнике ионов DART. Впервые было установлено, что в результате происходит замещение гидроксильной группы на основание с образованием соли, катион которой обеспечивает регистрацию соответствующих пиков ионов с высокой интенсивностью. Дальнейшее изучение этого процесса показало, что выход этих ионов зависит от природы основания и температуры потока гелия.

Полученные результаты заложили основу для изучения и других реакций, которые могут протекать в указанных условиях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-70035 мол\_а\_мос.*

## Комбинированные методы масс-спектрометрического анализа образцов объектов окружающей среды

*Лебедев А.Т.*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ  
a.lebedev@org.chem.msu.ru*

Списки экотоксикантов насчитывают уже тысячи соединений. Становится физически невозможно проводить регулярный мониторинг всех этих ксенобиотиков. Более того, каждый день в окружающей среде появляются все новые антропогенные соединения и продукты их трансформации. Эффективное решение проблемы – предварительный нецелевой анализ на конкретном объекте (завод, озеро, город, регион). Результатом оказывается список приоритетных экотоксикантов для данного объекта. Именно они становятся целевыми аналитами для последующего мониторинга на регулярной основе. Однако классическая ГХ-МС уже не справляется с надежным нецелевым анализом. Лишь комбинация методов масс-спектрометрии может решить подобные аналитические задачи. Нецелевой анализ следует проводить с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР) с электронной ионизацией (ИЭ) и мягкими методами ионизации, а также тандемной газовой хроматографии (ГХ×ГХ). В работе представлены примеры таких исследований.

Образцы дождевой воды из России, Франции и Чили, воды из облаков Франции, московского и арктического снега, были отобраны в 2016–2019 годах. Пробоподготовка осуществлялась по методу USEPA 8270. Использовали прибор GC-HRT+4D (LECO, USA) с разрешающей способностью более 25000, оснащенный длинной неполярной и короткой среднеполярной колонками. Для идентификации использовали библиотеку масс-спектров NIST17, а также методы ручной интерпретации. Помимо классических масс-спектров ИЭ использовали спектры ХИ с регистрацией положительных и отрицательных ионов и индексы удерживания по первой и второй колонке.

Образцы природных объектов обычно представляют собой сложные смеси с тысячами компонентов. При этом самые интересные для экологов соединения часто присутствуют в следовых количествах, а их спектры зачастую искажены. ГХ×ГХ разделяет компоненты с очень близкими хроматографическими характеристиками. Число пиков в режиме ГХ×ГХ обычно в 3–4 раза больше. Ряд примеров представляет трансформацию нечитаемого масс-спектра в режиме ГХ в 2–5 спектра компонентов, надежно идентифицируемых в режиме ГХ×ГХ. МСВР дает возможность установить правильное соединение, даже если оно находится далеко от начала библиотечного списка кандидатов, и полезно и при ручной интерпретации спектра, и для целевого поиска. Хороший пример – доказательство наличия в пробе суперэкотоксикантов, когда подозрительные пики видны на масс-хроматограммах по целочисленной массе. ХИ позволяет правильно идентифицировать соединения, в масс-спектрах ИЭ которых нет молекулярных ионов. Например, молекулярные ионы диалкилфталатов отсутствуют в спектрах ИЭ. Спектры ХИ предоставляют эту информацию, а фрагментные ионы дают возможность установить строение. Важную информацию можно получить при использовании отрицательных ионов, генерируемых при захвате электрона (ЕСNI). Примеры связаны с поиском полигалогенированных соединений. Чувствительность ЕСNI может быть в 100000 раз лучше ИЭ. Так полихлорированные бифенилы с 7–8 атомами хлора и нитросоединения зачастую остаются незамеченными в спектрах ИЭ, но их хроматографические пики в режиме ЕСNI имеют очень высокую интенсивность.

## Определение хроматомасс-спектрометрических характеристик метаболитов новых психоактивных веществ, полученных с помощью *in vivo* и *in vitro* методов

Никитин Е.В.<sup>1</sup>, Григорьев А.М.<sup>2</sup>, Родин И.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт криминалистики Центра специальной техники ФСБ России, г. Москва

<sup>2</sup>ГБУЗ Московской области «Бюро судебно-медицинской экспертизы», г. Москва

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва  
nikitin.com@mail.ru

Исходя из многообразия синтетических наркотиков, постоянной модификации их структур и динамики выявления новых соединений в незаконном обороте наркотических средств (НС) и психотропных веществ (ПВ), обнаружение продуктов их биотрансформации (метаболитов) и определение их хроматомасс-спектрометрических характеристик является чрезвычайно важной задачей в области химико-токсикологического анализа биологических объектов. Решение этой задачи позволяет определять вид токсиканта, попадающего в организм человека. Ввиду того, что характеристики метаболитов новых НС и ПВ как правило неизвестны, необходима разработка методов получения метаболитов, а также оценка возможностей этих методов.

**Эксперимент.** В данной работе было проведено сравнение наборов метаболитов синтетических каннабимиметиков (СК) АВ-FUBINACA и ADB-FUBINACA, полученных методами *in vitro* (с применением субклеточной фракции S9 человеческой печени) и *in vivo* (на лабораторных крысах) для установления основных путей биотрансформации и их различий. Результаты по основным метаболическим преобразованиям, полученные методами *in vitro* и *in vivo* сопоставлены с результатами анализа мочи наркозависимых людей.

Структурную идентификацию метаболитов выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения.

**Результаты.** В целом, метаболиты, полученные методом *in vitro* являются продуктами одно- и двух-стадийных трансформаций исходных СК (моногоксилирование, N-деалкилирование и гидролиз), и их предполагаемые структуры в наименьшей степени отличаются от структур исходных СК. В моче и сыворотке крови лабораторных крыс обнаружили дигидродиолы АВ-FUBINACA и ADB-FUBINACA, отсутствующие в продуктах ферментации *in vitro*. Однако, концентрация этих метаболитов была невысокой, что затрудняло получение достоверных масс-спектров. Метод *in vivo*, в отличие от *in vitro*, позволял получать только малоинформативные метаболиты, характеризующиеся большей степенью модификации исходной структуры и более глубоким окислением.

Несмотря на то, что набор метаболитов, полученный методом *in vitro*, имеет большее сходство с метаболическим профилем, наблюдаемым для людей, на данный момент целесообразно совместное применение обоих методов, что повышает достоверность заключений о структуре исходного соединения за счет обнаружения большего числа разнородных метаболитов.

## Совместное определение аддукта сернистого иприта с ДНК и ацетилцистеином методом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения

*Орлова О.И., Савельева Е.И., Каракашев Г.В.*

*ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России,  
г/н Кузьмоловский, Ленинградская область, Российская Федерация  
orlova\_oi3@mail.ru*

Важнейшим приложением метода ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения является определение биомолекулярных аддуктов ксенобиотиков в биопробах. Определение содержания нескольких биомолекулярных аддуктов в биопробе в рамках одной методики позволяет оптимизировать протокол биоаналитического исследования. Предложена методика совместного определения биомаркеров воздействия сернистого иприта (СИ) – депурированного аддукта с ДНК - N7-гидроксиэтилтиоэтил гуанина (N7-НЕТЕГ), и аддукта с ацетилцистеином (АЦЦ) - 1,1'-сульфонилбис[2-S-(N-ацетилцистеинил) этана (СБАЦЭ) в моче методом ВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией. Достигнутый предел количественного определения для обоих аналитов составляет 10 нг/мл. Градуировочные характеристики линейны в диапазоне 10–200 нг/мл. В настоящее время из 4-х типов аддуктов СИ с ДНК в качестве аналитически наиболее перспективного рассматривают N7-(2-гидроксиэтилтиоэтил)-2'-гуанин (N7-НЕТЕГ). Назначение методики – оценка эффективности применения АЦЦ в качестве сквенджера при поражениях СИ.

В отсутствие изотопномеченых аналогов определяемых веществ в качестве внутреннего стандарта использовали заведомо экзогенное соединение 8-(1-гидроксибутан-2-иламино)-1,3,7-триметил-1-пурин-2,6(3Н,7Н), дающее характеристичные сигналы иона-предшественника и продукт-иона ( $m/z$  282,15607 →  $m/z$  210,09855). С применением разработанной методики был исследован профиль экскреции N7-НЕТЕГ и СБАЦЭ после одномоментного внутрибрюшинного введения СИ (0,2 мг/кг) крысам. Пробы мочи крыс анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения (LTQ Orbitrap Velos с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении) в период до 7 суток после экспозиции. Разработанная схема пробоподготовки включает ТФЭ с последующим упариванием элюата досуха и перерастворением в фиксированном объеме подвижной фазы. Предел количественного определения составил 5нг/мл. Детектирование N7-НЕТЕГ производили в режиме регистрации продукт-иона, образующегося по реакции ( $m/z$  256,08627 →  $m/z$  105,03690). СБАЦЭ детектировали по переходам 445,07675 → 403.06454\*; 445,07675 → 357,0607.

## **Обнаружение взрывчатых и наркотических веществ при помощи масс-спектрометрии с ионизацией аэродинамическим распадом капель**

*Первухин В.В., Шевень Д.Г.*

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

*sh\_dim@ngs.ru*

Предложен способ ионизации аэрозоля для масс-спектрометрии при окружающих условиях – ионизация аэродинамическим распадом капель. (Aerodynamic Breakup Droplet Ionization – ABDI). Система ионизации была установлена на масс-спектрометр 6130 Quadrupole MS (Agilent) вместо коммерческого источника ионизации электрораспылением (ESI). За счет простоты реализации и эксплуатации, источник с ABDI ионизацией может стать хорошим дополнением к ионизации электрораспылением и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI), широко представленным коммерчески.

Были рассмотрены возможные механизмы ионизации анализируемых соединений из растворов.

Оптимизированы условия для метода ионизации аэродинамическим распадом капель по таким параметрам как температура всасывающего капилляра, расстояние между всасывающим капилляром и входным капилляром масс-спектрометра, норма потока через всасывающий капилляр.

Экспериментально получена «библиотека» масс-спектров по наркотическим и взрывчатым соединениям. В частности масс-спектры для морфина, папаверина, кодеина, героина, опия-сырца а также кокаина для наркотических соединений и масс-спектры гексогена (RDX), тринитротолуола (2,4,6-TNT), динитротолуола (2,4-DNT) и пентаэритритетранитрата (PETN) для взрывчатых соединений при ионизации аэродинамическим распадом капель. Следует отметить, что на примере взрывчатых соединений нами впервые была показана возможность получения отрицательных ионов для предложенного нами метода ионизации. Библиотечные масс-спектры по анализируемым соединениям из растворов были получены при концентрации  $10^{-5}$  г/мл.

На основе «библиотечных» спектров были получены пределы обнаружения (limit of detection, LOD) для каждого из заявленных соединений с ионизацией из растворов аэродинамическим распадом капель (ABDI). Результаты были сопоставлены с развитыми коммерчески методами ионизации, такими как ионизация электрораспылением (ESI) и химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI). Пределы обнаружения по целевым соединениям из растворов получились сопоставимы для всех трех методов ионизации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-79-00136.*

## **Хромато-масс-спектрометрическое ненаправленное профилирование и интеллектуальный анализ данных для выявления потенциальных биомаркеров**

*Плющенко И.В., Родин И.А.*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*plyushchenko.ivan@gmail.com*

В последние годы ощутимо проявляется интерес к омиксным технологиям. Главными отличительными особенностями стоит считать: уклон в сторону неинвазивной диагностики (в основном, анализ биожидкостей) и применение комбинации хроматографических/электрофоретических методов с масс-спектрометрическим/ЯМР детектированием с методами интеллектуального анализа данных (англ. data mining).

В этом ключе, наиболее популярны хромато-масс-спектрометрические методы. Главным недостатком методологии является искажение сигнала детектора вследствие загрязнения ионной оптики и/или действия матричного эффекта. Озвученный недостаток может быть преодолен путем применения специальных методов коррекции сигнала.

В данной работе было проведено хроматографическое профилирование с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения (ИЛ-ВП) образцов мочи, полученных от трех клинических групп пациентов. Были оценены и выбраны оптимальные методы коррекции сигнала детектора, а также нормализации содержания метаболитов (для устранения биологической вариативности). На следующем этапе был проведен статистический анализ в несколько стадий: определение оптимального поднабора переменных, машинное обучение с тюнингом параметров и кросс-валидацией (случайный лес, метод опорных векторов, k-ближайших соседей, проекция на скрытые структуры) и отбор переменных (рекурсивный отбор переменных Байесовским классификатором). Было показано, что возможно снизить пространство переменных до нескольких десятков (сохранив исключительно наиболее информативные признаки) и при этом добиться правильного разбиения образцов на группы методами обучения «без учителя» (кластеризация (k-средних, иерархические дендрограммы), метод главных компонент).



## Обнаружение продуктов биотрансформации циклогексилметилфторфосфоната методом ультра-ВЭЖХ-МС/МС

Родин И.А.<sup>1</sup>, Байгильдиев Т.М.<sup>1</sup>, Браун А.В.<sup>2</sup>, Ставрианиди А.Н.<sup>1</sup>, Рыбальченко И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские Горы, 1, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ «27 НЦ МО РФ», Бригадирский переулок, 13, 105005, Москва, Россия  
avbraun@yandex.ru

Фосфорорганические вещества нервно-паралитического действия (ФВНПД) являются высокотоксичными соединениями, которые были первоначально разработаны в качестве сильных пестицидов в 1930-е годы. С тех пор большое количество ФВНПД было синтезировано и накоплено в военных целях. Несмотря на то, что применение этих веществ запрещено Конвенцией по запрещению химического оружия [1] и запасы их планомерно уничтожаются, остаются опасения, что ФВНПД могут быть использованы в террористических целях. В рамках этой деятельности актуальной задачей является поиск комплексных подходов, позволяющих проводить диагностику в случаях воздействия ФВНПД на человека.

В рамках данных испытаний разработан подход извлечения фосфорилированного нонапептида (АБЦЗ), альбуминового аддукта (ТАЦЗ) и циклогексилметилфосфоновой кислоты (ЦГМФК) из плазмы крови человека, при искусственном заражении циклогексилметилфторфосфоната. Данный способ успешно использован в сочетании с последующим определением этих биомаркеров методом жидкостной хроматографии в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения. Предел обнаружения циклогексилметилфторфосфоната в человеческой плазме при детектировании в виде ТАЦЗ ограничен значением 0.05 нг/мл, а в случае ЦГМФК и АБЦЗ – 0.1 нг/мл.

Выбраны условия разделения циклогексилметилфосфоновой кислоты, в варианте обращено-фазовой ВЭЖХ-МС/МС, позволяющие проводить экспрессное обнаружение данного вещества в человеческой моче на уровне 0.05 нг/мл и выше.

Апробация предложенных процедур пробоподготовки проведена в рамках 4-го официального биомедицинского теста Организации по запрещению химического оружия, при анализе семи зашифрованных проб человеческой плазмы и мочи, искусственно загрязненных метаболитами циклогексилметилфторфосфоната. Удалось установить факт присутствия биомаркеров циклогексилметилфторфосфоната и подтвердить присутствие метаболитов циклогексилметилфторфосфоната в зашифрованных пробах плазмы крови и мочи, что подтвердилось независимым ГХ-МС/МС анализом.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20068 мол\_а\_вед.*

### *Библиографические ссылки*

1. Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, 1997, accessible through internet <http://www.opcw.org>.

## **Комплексное использование хроматографических и спектрометрических методов анализа для идентификации физиологически активных веществ в сложных матрицах**

*Рыбальченко И.В.*

*27 Научный центр Минобороны РФ, Москва*

*rivrus@mail.ru*

Рядом международных организаций разработаны системы обеспечения качества, в которых сформулированы требования и установлены критерии, относящиеся к аналитическим методикам, направленным на идентификацию физиологически активных веществ в сложных матрицах технологического, экологического и биологического происхождения. К таким организациям, в частности, относятся:

Всемирное антидопинговое агентство (WADA).

Организация по запрещению химического оружия (OPCW).

Федеральное агентство США по контролю лекарственных препаратов (FDA).

Агентство США по защите окружающей среды (EPA).

Комиссия Европейского союза (ЕС).

При этом в большинстве систем установлены весьма жесткие критерии, которые направлены на обеспечение высокой достоверности идентификации физиологически активных и, особенно, высокотоксичных веществ, что обусловлено большой практической значимостью информации, получаемой с помощью аналитических методик. Во многих системах обеспечения качества достоверность идентификации увязывается с применением независимых физических методов анализа, таких как хроматографические и спектрометрические.

В докладе рассмотрены требования и критерии достоверности идентификации физиологически активных веществ на примере системы обеспечения качества OPCW. Приведены результаты совместных с МГУ имени М.В. Ломоносова исследований по комбинированному использованию независимых хроматографических и спектральных методов для решения конкретных задач. Также рассмотрены примеры решения практических задач по идентификации токсичных химикатов в тестовых пробах российской лабораторией при проведении профессионального тестирования национальных лабораторий международной Организацией по запрещению химического оружия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00057).*

## **Аналитическая спектроскопия в методиках для исследования биоэквивалентности лекарственных средств**

*Савельева Е.И., Алюшина Т.И., Каракашев Г.В., Копейкин В.А., Уколов А.И., Кессених Е.Д., Шачнева М.Д., Костюк И.О.*

*ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России  
188 663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский  
niigp@rihphe.ru*

Аналитический этап исследования биоэквивалентности лекарственных средств следует после клинического, тем не менее, все основные вопросы, связанные с разработкой методики и планом ее валидационных испытаний, необходимо решить на этапе планирования исследования. В отдельных случаях объектом анализа является цельная кровь, но как правило – плазма крови. На подготовительном этапе решаются вопросы с выбором антикоагулянта, объемом плазмы, необходимым для анализа, и др. Это возможно только после того, как предъявлены требования к пределу определения, выбран используемый аналитический метод и подобран оптимальный внутренний стандарт. Для подавляющего большинства биоаналитических методик ВЭЖХ-МС/МС является техникой выбора. Важно, чтобы аналит и внутренний стандарт выходили с колонки как можно быстрее, но не попадали в область мертвого времени. Для обеспечения требования селективности количественные определения, как правило, проводят при регистрации площади пика продукт-иона. При исследовании препаратов, характеризующихся крайне низкой биодоступностью, даже регистрация продукт-иона в технике высокого разрешения не позволяет удовлетворить валидационных требований к преодолению матричного эффекта. В таких случаях при концентрировании и очистке проб, предшествующих инструментальному анализу, предпочтение отдается твердофазной экстракции, проведение которой крайне желательно организовать в автоматическом потоковом режиме не только для максимальной производительности, но и для соблюдения метрологических требований.

В докладе будут рассмотрены типичные проблемы при разработке и исполнении ВЭЖХ-МС/МС биоаналитических методик, а также пути их преодоления на примере определения в плазме крови биоаналогов препаратов ребагид, акинетон и презиста. Для определения металл-содержащих препаратов предпочтительна не молекулярная, а атомная спектроскопия. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании со стандартным и простым протоколом подготовки к анализу позволяет быстро разрабатывать методики, отвечающие всем требуемым валидационным характеристикам. В то же время, применение столь дорогостоящей техники в режиме регистрации одного элемента экономически нецелесообразно. Гораздо более бюджетной альтернативой является метод атомной абсорбции, но необходимые валидационные характеристики методики в этом случае иногда достигаются путем сочетания нескольких методических приемов, требующих серьезной научной проработки, как в случае с субцитратом висмута (препарат Де-Нол). Висмут экстрагировали из стабилизированной ЭДТА (с цитратом и гепарином получалось значительно хуже) плазмы крови в гексанон-2 в присутствии хелатирующего агента диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Аликвоту органического слоя вводили в графитовую кювету атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра вместе с модификатором N-ацетилцистеинатом платины. Измерение площади пика поглощения висмута проводили на резонансной длине волны 223,1 нм. В итоге нижний предел определения составил 3нг/мл, что было < 5% от максимальной концентрации и отвечало требованиям Коллегии Евразийской экономической комиссии.

# Использование метода матрично-активированной ионизации в масс-спектрометрии нелетучих органических соединений

Сулименков И.В.<sup>a</sup>, Тазиев К. Р.<sup>b,c</sup>, Козловский В. И.<sup>a,d</sup>

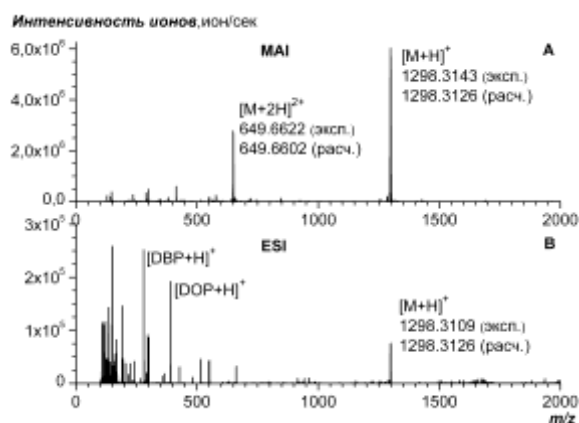
<sup>a</sup>Филиал института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Черноголовка

<sup>b</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>d</sup>Институт физически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка  
ilia@biner.ac.ru

Последние десять лет научным коллективом под руководством Сары Тримпин (Sarah Trimpin) проводится активное изучение нового метода высокоэффективной ионизации нелетучих химических соединений, который получил название матрично-активированной ионизации (MAI) [1]. В докладе представлены результаты масс-спектрометрических исследований синтезированной диады фуллерен-краситель, в которой краситель метилпирофеофорбид *a* присоединен напрямую к фуллерену по реакции 1,3-диполярного присоединения соответствующего иллида метилпирофеофорбида *d* и саркозина (реакция Прато), т.е. в фуллерене модифицирована только одна двойная связь и симметрия сфероида фуллерена минимально искажена. Гельпроникающая хроматография в системе сшитый полистирол пиридин позволила с высокой эффективностью отделить диаду от продуктов полиприсоединения.



Масс-спектры получены с помощью масс-спектрометра высокого разрешения Exactive Orbitrap (ThermoFisher Scientific, Германия). Для анализа раствор образца в трифторуксусной кислоте смешивался с насыщенным раствором матрицы (фталонитрил) в ацетонитриле в соотношении 1:1. Концентрация образца в приготовленном растворе составляла, по нашим оценкам,  $5 \cdot 10^{-6}$  М. Раствор наносился на металлическую проволочку, которая вводилась через входной капилляр

масс-спектрометра в область масс-спектрометрического интерфейса, где давление буферного газа составляло 2 mbar. Десорбируемые с проволочки ионы собирались ионной воронкой и транспортировались через отверстие скиммера к масс-анализатору. Кончик проволочки с нанесенным образцом находился на расстоянии 10 мм от скиммера. Величина рабочего разрешения масс-спектрометра составляла около 15000. Точность определения величин  $m/z$  – лучше 5 ppm. На рисунке представлены масс-спектры растворов образца, полученные при использовании модификации метода MAI и стандартного электроспрейного ионного источника (ESI). Интенсивность однозарядных протонированных ионов диады  $[M+H]^+$  в случае MAI почти в 20 раз превышает интенсивность этих ионов в случае ESI (с учетом различных концентраций образца в анализируемых растворах). Двухзарядные протонированные ионы диады  $[M+2H]^{2+}$  в электроспрейных масс-спектрах не наблюдались.

## Библиографические ссылки

1. Sarah Trimpin, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **27**, 4-21 (2016).

# Новые возможности газохроматографического масс-спектрометра с квадрупольным анализатором при работе с устройством для ионизации электронами различных энергий

*Терентьев А.Г.<sup>1</sup>, Хатымов Р.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И.Менделеева, г. Москва, gLsp\_9@muctrl.ru*

<sup>2</sup>*ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа, rustem@anrb.ru*

Метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ) известен с середины 80-х годов прошлого века. Широкого развития для аналитического применения метод не получил. Основной причиной этого являлась необходимость точного установления энергий резонанса исследуемого соединения, что требовало сложной настройки громоздкого оборудования.

Ранее авторами проводились исследования по адаптации метода МС ОИ РЗЭ при работе на современном газохроматографическом масс-спектрометрическом комплексе (ГХ/МСК). Было показана возможность получения и регистрации отрицательных ионов на современных ГХ/МСК с квадрупольным анализатором [1]. Исследования различных классов органических соединений, свидетельствуют о том, что с помощью метода МС ОИ РЗЭ возможно получение аналитической информации, существенно повышающей достоверность идентификации [2, 3]. Однако, для установления энергий резонансов исследуемых веществ авторами проводился «скрининг» по энергиям от 0 до 10 эВ, что требовало существенных временных и материальных затрат.

Для устранения этого недостатка авторами было предложено создать устройство, позволяющее во время проведения анализа многократно изменять энергию ионизирующих электронов (ИЭ). Это позволяет выявить все резонансные области вещества и, как следствие, получить максимально полный масс-спектр.

При испытаниях устройства, позволяющего получать ИЭ различных энергий, было установлено:

- масс-спектр отрицательных ионов, сформированный по всей длине хроматографического пика, соответствует масс-спектру из созданных баз данных;
- при «поскановом» просмотре масс-спектра возможно появление и регистрация интенсивных пиков молекулярных (депротонированных молекулярных) отрицательных ионов;
- масс-спектры, полученные с помощью устройства для изменения энергии ИЭ, хорошо воспроизводимы.

## *Библиографические ссылки*

1. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Иванова М.В. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе // Известия Уфимского научного центра РАН. 2014. № 3. С. 86–90.
2. Хатымов Р.В., Иванова М.В., Терентьев А.Г., Рыбальченко И.В. Различение стереоизомеров 2-хлорвинилдихлорарсина и бис-(2-хлорвинил)хлорарсина по данным масс-спектрометрии отрицательных ионов и квантовохимических расчетов // Журнал общей химии. 2015. № 11. С. 1855–1863.
3. Терентьев А. Г., Морозик Ю. И., Рыбальченко И. В., Дудкин А. В., Смирнов А. О., Галяев Г.В. Определение структурных характеристик О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации // Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12. №. 4. С. 259–267.

## ВЭЖХ/МС- и УФ-идентификация полиацетиленов череды различной видовой принадлежности

*Шабуня П.С.<sup>1</sup>, Фатыхова С.А.<sup>1</sup>, Скуратович Т.А.<sup>2</sup>, Молчан О. В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии НАН Беларуси, ул. Купревича, 5/2,  
220141, Минск, Беларусь. *iboh\_lfhi@rambler.ru*

<sup>2</sup>Институт экспериментальной ботаники НАН Беларуси, ул. Академическая, 27,  
220072, Минск, Беларусь

На территории Беларуси активно распространяются инвазивные вид череды: *Bidens frondosa*, *Bidens connata* и *Bidens vulgata*, которые ограничивают произрастание и вытесняют из биоценозов аборигенный вид *Bidens tripartita*. В связи с этим возникает необходимость в исследовании биологически активных соединений всех произрастающих видов череды, как потенциальных источников фармацевтического сырья.

Разделение компонентов спиртового экстракта различных частей череды проводили на колонке Zorbax Eclipse XDB C18 (4,6 x 150 мм; 5 мкм) при +35°C на жидкостном хроматографе Agilent 1200. Подвижная фаза: А – 0,2 об.% водный раствор муравьиной кислоты и В – 100% метанол; градиентный режим элюирования от 15 до 60% фазы В за 15 минут при скорости потока 0,7 мл/мин. Детекторы – диодно-матричный ( $\lambda = 270$  нм) и тандемный масс-спектрометр Agilent 6410. Источник ионизации – электроспрей, температура осушающего газа +350°C; скорость потока осушающего газа 8 л/мин; давление на распылителе 30 psi; напряжение на капилляре 4000 вольт. Для качественного анализа соединений использовали режим общего сканирования в режиме генерации положительных или отрицательных ионов в диапазоне  $m/z$  100–1500 Да при разных значениях напряжения на фрагменторе.

При изучении УФ-и МС-спектров на хроматограммах экстрактов череды кроме фенольных кислот и флавоноидов были обнаружены вещества со сложными многомаксимумными УФ-спектрами, характерными для полиацетиленов, которые описаны для некоторых представителей сложноцветных. При сравнении УФ- и масс-спектров с литературными данными [1] идентифицировали 2 полиацетилена: 2-O- $\beta$ -D-glucosyl- trideca-11E-en-3,5,7,9-tetrayn-1,13-diol (2) и 2-O- $\beta$ -D-glucosyl 13-acetyl-trideca-11E-en-3,5,7,9-tetrayn-1-ol (6). УФ-спектры обоих веществ характеризовались двумя областями максимумов: 239, 257, 270, 307 нм и 326, 350, 377 нм соответственно. При анализе их масс-спектров было отмечено, что максимально выраженными ионами являлись не молекулярные, а ионы-аддукты. В режиме генерации положительных ионов образовывались кластерные ионы с натрием ( $m/z$  399<sup>+</sup> и  $m/z$  441<sup>+</sup> для соединений 2 и 6 соответственно), а в режиме генерации отрицательных ионов образовывались кластеры с анионом муравьиной кислоты ( $m/z$  421<sup>-</sup> и  $m/z$  463<sup>-</sup> для соединений 2 и 6 соответственно). Соединение 2 являлось основным полиацетиленом для экстрактов всех видов череды. Так как стандарты полиацетиленов отсутствовали, было определено относительное содержание данных компонентов в экстрактах. Максимальным содержанием полиацетилена 2 характеризовались экстракты из листьев и соцветий череды *B. frondosa* и *B. vulgata*. При этом в *B. frondosa* было обнаружено 5 различных полиацетиленов (обнаружены по УФ-спектрам), а в экстрактах *B. vulgata* – только три вещества данного типа. Экстракты *B. connata* и *B. tripartita* характеризовались наличием одного полиацетилена. Экстракты аборигенного для Беларуси вида *B. tripartita* отличались наиболее низким относительным содержанием полиацетилена 2.

### Библиографические ссылки

1. Silva D.B. et al. // Talanta. – 2015. – Vol. 135. – P. 87–93

# Хромато-масс-спектрометрическое изучение неполярных природных компонентов листьев CHAMERION ANGUSTIFOLIUM L.

Шадрина М.А.<sup>1</sup>, Ботиров Э.Х.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт естественных и технических наук СурГУ

<sup>2</sup>Институт естественных и технических наук СурГУ

Кипрей узколистный (в народе иван-чай), или Копорский чай (лат. *Chamaenerion angustifolium*, или *Epilóbium angustifolium*) – многолетнее травянистое растение семейства Кипрейные (*Onagraceae*). Природный ареал кипрея узколистного распространяется по всей территории России. [1–4]. В молодых листьях и корневищах иван-чая узколистного содержится от 10 до 20% дубильных веществ. В листьях – до 15% полисахаридов (слизи). Также обнаружено большое количество, витаминов А, органических кислот, сахара и флавоноидов. Цель данной работы заключалась в изучении компонентного состава гексанового экстракта листьев кипрея узколистного. После подготовки сырья и получения гексанового экстракта данного растения были выделены фракции. Анализ полученных фракций проводили методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Методом ГЖХ в составе гексанового экстракта листьев кипрея узколистного обнаружили 33 вещества (таблица).

Таблица

Неполярные химические компоненты гексанового экстракта листьев кипрея узколистного

ВУ	Соединения	Относительное содержание, %	Формула	Мг	Степень совпадения, %
2,69	Гексаналь	0,28	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.16	90.7
13,47	1-Этилиден-1Н-инден	0,39	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142.2	93.5
14,72	2-Ундеценаль	0,39	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	168.28	83.8
15,49	Гексадекан	0,09	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226.45	89.6
17,68	3,8-Диметилундекан	0,26	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184.37	82.7
17,98	Пентадекан	0,32	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212.42	88.4
20,17	Оксид кариофилена	1,58	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220.36	88.4
20,34	Гептадекан	0,32	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240.47	86.4
22,58	Эйкозан	1,58	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282.56	91.2
23,58	2,6,11-Триметилдодекан	0,75	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212.42	85.4
29,07	н-Гексадекановая кислота	0,43	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256.43	76.9
31,39	Цис-вакценовая кислота	0,62	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.47	81.3
31,97	Дибутил декандиоат	0,43	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	314.47	83.4
34,16	Нонадекан	0,67	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268.53	87.7
35,81	2-Метилнонадекан	0,62	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282.56	88.8
38,92	2-Метилоктадекан	4,95	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268.53	89.2
40,99	Пентадеканаль	0,30	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226.4	87.3
43,23	Тетратетраконтан	18,25	C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	619.20	93.0
44,55	Октакозан	2,65	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268.54	90.4
44,76	Докозановая кислота	0,31	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340.45	67.7
45,15	Тетрадецил оксиран	0,54	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240.57	97.7
45,59	Холеста-4,6-диен-3β-ол	0,60	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O	384.65	76.7

45,98	Гексатриоконтан	2,95	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	506.99	91.7
47,22	Тетракозановая кислота	1,23	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	368.65	69.6
47,44	7-Гексилэукозан	0,22	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366,86	78.57
47,70	Трикозилацетат	0,21	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	382.67	82.6
48,32	Гептадецилоксиран	0,75	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O	282.51	82.5
49,28	Гентриоконтан	44,61	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436.85	88.2
49,32	2-Метилэукозан	11,91	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296.58	92.3
51,18	Гептадецил гептадека-ноат	0,46	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>	508.92	70.9
51,79	Стигмаста-3,5-диен-7-он	18,25	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O	410.69	89.4
52,84	Гексадецилоксиран	0,44	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268.49	83.5
56,26	1-Докозанол ацетат	2,65	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	368.65	83.4

Компоненты смеси были определены по хромато-масс-спектру. Идентификацию обнаруженных веществ проводили с использованием баз масс-спектров «AMDIS\_32». Процентное содержание каждого компонента в составе растения определяли с помощью программы TurboMass Ver4.5.0. Основными компонентами гексанового экстракта являются гентриоконтан (44,61%), стигмаста-3,5-диен-7-он (18,45%), тетратетра-аконтан (18,25%), 2-метилэукозан (11,91%), гексатриоконтан (2,95%), 1-докозанол ацетат (2,65%), оксид кариофилена (1,58%). Интересным является факт обнаружения в составе экстракта биологически активных стероидов: холеста-4,6-диен-3β-ола, стигмаста-3,5-диен-7-она и кариофиллен оксида.

#### *Библиографические ссылки*

1. Балицкий К.П., Воронцова А.Л. Лекарственные растения и рак. - Киев: Наукова думка, 1982.
2. Губанов И.А. и др. 929. *Chamerion angustifolium* (L.) Holub [*Epilobium angustifolium* L., *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.] - Иван-чай узколистный // Иллюстрированный определитель растений Средней России. В 3 т. - М.: Т-во науч. изд. КМК, Ин-т технолог. иссл., 2003. - Т. 2. Покрытосеменные (двудольные: раздельнолепестные). - С. 584.
3. Корсун В. Ф., Викторов В. К. и др. Русский Иван-чай. - М.: Артес, 2013. - 140 с. - ISBN 978-5-903926-13-8.
4. Турова А.Д., Сапожникова Э.Н. Лекарственные растения СССР и их применение. - М.: Медицина, 1984. - С. 35.



## **Хромато-масс-спектрометрическое определение фитокомпонентов в экстрактах лекарственных растительных материалов с использованием полимерных сорбентов**

*Шилько Е.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В. Милевская В.В.*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*elenashilko94@gmail.com*

Извлечение фитокомпонентов из различных растительных матриц – неотъемлемая стадия комплексного изучения состава лекарственных растительных материалов. Однако при использовании традиционных схем извлечения целевых соединений, например, жидкость-жидкостной экстракции, неизбежно получение экстрактов сложного состава, что предполагает дальнейшую их очистку, а также фракционирование непосредственно перед хроматографическим определением анализов. Универсальным решением данных задач является использование твердофазной экстракции с помощью различных типов сорбентов. Поиск наиболее оптимального материала для данных целей постоянно продолжается, однако, на сегодняшний день, интерес представляют сорбенты на основе различных полимерных материалов.

При выполнении данной работы для извлечения фенольных компонентов из водных экстрактов лекарственного растительного сырья (ЛРС) различных семейств использовали следующие материалы: сорбент на основе сополимера стирола и дивинилбензола – Strata X, а также сополимер дивинилбензола и N-винилпирролидона – Oasis HLB, который проявляет гидрофильно-липофильную двойственность. Для обоих сорбентов были получены ряд основных сорбционных характеристик по отношению к целевым группам фенольных соединений – объемы «до проскока», динамическая емкость сорбентов, коэффициенты концентрирования и степени извлечения. Использование сорбента Strata X позволило достигнуть количественного извлечения фенольных кислот и флавоноидов при их пятикратном концентрировании, а на сорбенте Oasis HLB происходит концентрирование целевых соединений в десятки раз. Количественное содержание целевых соединений, входящих в состав лекарственных растений семейства Зверобойные и Яснотковые, в экстрактах и элюатах контролировали с помощью ВЭЖХ-ДМД-МС системы.

Результатом проведенных исследований является возможность перспективного применения полимерных материалов с гидрофильно-липофильной двойственностью для извлечения различных групп соединений фенольного состава из экстрактов ЛРС с последующим их хромато-масс-спектрометрическим определением.

*Исследования проводились в рамках выполнения проекта Государственного Задания Минобрнауки РФ (№ 4.2612.2017/ПЧ) при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00245-мол а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.*

## IV. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

### Возможности метода оптической микрометрии для анализа водных и водно-органических растворов электролитов

Агапов И.О.<sup>1</sup>, Иванов А.В.<sup>1,2</sup>, Ферাপонтов Н.Б.<sup>1</sup>, Токмачёв М.Г.<sup>3</sup>, Троров Х.Т.<sup>4</sup>, Гагарин А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>3</sup>Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>4</sup>Химический факультет Самаркандского университета, Самарканд, Узбекистан

Метод оптической микрометрии (МОМ) [1] основан на влиянии природы и концентрации растворенных веществ на степень набухания полимерных гелей [2]. В растворах разного состава степень набухания полимерных гелей различается, что дает возможность определять как концентрацию, так и природу растворенного вещества, измеряя степень набухания гранулы полимера в анализируемом растворе. В традиционном исполнении изменение степени набухания полимерной гранулы контролируют с помощью микроскопа, снабженного видеокамерой, соединенной с компьютером, укомплектованным пакетом программ для обработки цифровых фотографий. Если в базе данных компьютера уже есть информация о влиянии природы и концентрации различных аналитов на степень набухания полимерного геля (ПГ), то результаты анализа определяются сразу после установления равновесия между ПГ и исследуемым раствором. В растворах бинарных смесей электролитов ( $MgCl_2/KCl$ ,  $Mg(NO_3)_2/MgCl_2$  и т.д.) после установления равновесия на основе полученной степени набухания можно найти концентрацию каждого компонента (долю в смеси) [3]. Однако необходимо учитывать, что время достижения равновесия (лимитирующая стадия данного анализа) достаточно продолжительное.

Для сокращения времени анализа предложен метод на основе математической модели [4], позволяющий определять концентрацию раствора по форме кинетической кривой, описывающей изменение степени набухания гранулы (сшитый поливиниловый спирт, ПВС) при переносе ее из исходного раствора в исследуемый раствор. Показано, что кинетический режим изменения степени набухания гранул различен в водных растворах различных солей ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaF$ ,  $NaI$ ,  $CH_3COONa$ ,  $NaHCO_3$  и др.). Найдены уравнения для описания зависимости набухания ПГ, позволяющие определять концентрацию аналита на разных участках кинетической кривой. Предложенный подход применим для определения состава концентрированных растворов (рассолов) или морской воды. Найдены кинетические кривые для набухания гранул ПВС в водно-органических растворах электролитов ( $H_2O : C_2H_5OH$  или  $i-C_3H_7OH$ ).

Для анализа растворов соединений, контакт с которыми нежелателен, разработан альтернативный тип ячейки, в которой контроль степени набухания ПГ осуществляют с помощью лазера. Использование лазерного луча позволяет проводить анализ объекта на расстоянии и, при необходимости, помещенного в бокс.

#### Библиографические ссылки

1. Ферাপонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Патент РФ № 228250. 29.04. 2005.
2. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T. et al. // Reactive and functional polymers. 1999. V. 41. P. 213.
3. Ферাপонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. // Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. № 10. С. 1028.
4. Токмачёв М.Г., Ферাপонтов Н.Б., Троров Х.Т., Гавлина О.Т. / В сборн. Ломоносовские чтения. М.: МГУ, 16–25 апреля 2018 г.

## Сорбционное концентрирование и определение меди методом твердофазной спектрофотометрии в морской воде

*Алиева Н.В., Мирзаева Х.А.*

*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала  
nariza.alieva@mail.ru*

Контроль содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды на уровне их ПДК является важной экоаналитической задачей. Использование комбинированных аналитических методов, позволяющих сочетать сорбционное концентрирование с последующим определением в твердой фазе весьма эффективно. К одному из таких методов относится твердофазная спектрофотометрия (ТФС). Метод привлекателен в связи с неограниченными возможностями сочетания органических реагентов и различных сорбентов неорганической и органической природы. [1]

Целью данной работы явилось изучение условий сорбции меди с сульфозано (СФН) на льняной ткани и разработка на этой основе метода твердофазного определения меди в морской воде.

Важным фактором, влияющим на сорбцию комплекса, является кислотность водной фазы. Исследование условий сорбционного извлечения СФН и его комплекса в области рН 0,5–10 показал: если чистый реагент сорбируется льняной тканью только в пределах рН 0,5–3,0, то в присутствии меди область сорбируемости расширяется и наблюдается в области рН 0,5–10. По полученным данным выбрано оптимальное значение кислотности (рН 5,0), для исключения мешающей сорбции СФН и максимального извлечения комплекса из раствора. Сорбция СФН-Сu на льняной ткани возрастает по мере увеличения времени контакта фаз. Сорбционное равновесие достигается в течение 30 мин. Количественное содержание меди определяли по оптическим плотностям полученных сорбатов, пользуясь предварительно построенным градуировочным графиком ( $y = 2908x + 0,1111$ ),  $\lambda_{\max} = 580$  нм.

На основании полученных экспериментальных данных разработаны методики твердофазного спектрофотометрического определения меди в морской воде. Правильность результатов оценивали методом «введено-найдено» и методом ААС.

### *Библиографические данные*

1. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение меди(II) с применением метилтимолового синего // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. – Т. 74. – № 1. – С. 9–13.

## Определение суммарного содержания карбонильных соединений спектрофотометрическим методом с 2,4-динитрофенилгидразином

*Антонова Т.В., Криванкова М.В.*

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск*

*antonova\_omgu@rambler.ru*

Окислительный стресс является причиной многих патологических состояний человека. Маркером уровня стресса может служить содержание карбонильных групп, образующихся при окислении молекул белка.

В клинических исследованиях суммарное содержание карбонильных групп в биологических жидкостях традиционно определяют спектрофотометрическим методом после фотометрической реакции с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ). Содержание карбонильных групп находят по величине оптической плотности растворов динитрофенилгидразонов в метаноле с использованием единого для всех объектов анализа пересчетного коэффициента. Результаты, полученные по этой методике разными исследователями, плохо воспроизводимы и не согласуются между собой.

Цель нашей работы – разработка универсального способа определения индивидуальных карбонильных соединений (КС) и оценка возможности определения суммарного содержания КС в водных растворах спектрофотометрическим методом.

На примере 6 модельных соединений (формальдегид, ацетальдегид, бензальдегид, диметилкетон, метилэтилкетон, ацетофенон) подобраны оптимальные условия проведения фотометрической реакции и измерения аналитического сигнала.

Для получения окрашенного раствора динитрофенилгидразона в пробирку помещают по 1 мл исследуемого водного раствора альдегида или кетона, 1 мл насыщенного раствора 2,4-ДНФГ в этаноле и 1 каплю концентрированной HCl. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане в течение 15 минут. После остывания проб до комнатной температуры добавляют 5 мл 2М раствора NaOH в этаноле. Спектры поглощения дериватов изученных карбонильных соединений подобны, но не тождественны, имеют максимумы в области 430–470 нм. Однако в этой области сигнал заметно изменяется со временем. Для количественного определения целесообразно измерять оптическую плотность растворов на длине волны 550 нм, где сигнал более стабилен. Растворы дериватов подчиняются закону Бера в широком интервале концентраций. Пределы обнаружения индивидуальных КС составляют 0,50–2,0 мкг/мл. Относительная погрешность определения КС в интервале концентраций 6–200 мкг/мл по предварительно построенному градуировочному графику не превышает 10%,  $Sr \leq 0,03–0,08$ .

Смеси дериватов КС, содержащие 2–4 компонента, аддитивны в области 515–650 нм. Удельные коэффициенты поглощения дериватов близки друг к другу в диапазоне 550–600 нм. Показана принципиальная возможность определения суммарного содержания КС в 2–3-х-компонентных смесях в пересчете на стандартное вещество методом одноволновой спектрофотометрии. Погрешность оценки сильно зависит от природы стандартного вещества и общей концентрации КС. Применение метода многоволновой спектрофотометрии в сочетании с расчетным алгоритмом множественной линейной регрессии позволяет снизить погрешность определения до 20%отн. независимо от состава смеси КС.

## УФ-спектрометрическое определение суммы аренов

*Антонова Т.В., Усова С.В.*

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск  
antonova\_omgu@rambler.ru*

Содержание углеводородов в водах оценивают по величине показателя «нефтепродукты». Арены гораздо более токсичны, чем основные компоненты углеводородных смесей (алканы и циклоалканы). Тем не менее, методики определения суммы аренов в природных или сточных водах не разработаны, нормативные значения ПДК для суммы аренов не установлены. В практике экологического мониторинга суммарное содержание аренов определяют очень редко.

Предложен новый способ оценки суммарного содержания моноциклических аренов в водах методом УФ-спектрометрии после экстракционного извлечения н-гексаном. Установлено, что светопоглощение индивидуальных аренов в УФ-области спектра аддитивно. При  $\lambda = 254$  нм достигается высокая чувствительность определения всех индивидуальных аренов, а удельные коэффициенты поглощения разных аренов довольно близки. Пределы обнаружения индивидуальных аренов при 254 нм составляют от 1,1 до 1,7 мг/дм<sup>3</sup>. Количественное определение суммы аренов в н-гексановых растворах в пересчете на м-ксилол возможно, начиная с  $C_{Ar} = 3$  мг/дм<sup>3</sup>. Построенный по растворам м-ксилола градуировочный график для определения суммы аренов линеен в интервале от 2 до 500 мг/дм<sup>3</sup>, что позволяет оценить суммарное содержание разных аренов в виде нового интегрального показателя «ареновый индекс». Однако относительная погрешность определения суммарного содержания аренов в модельных водных растворах в виде этого показателя нередко превышает 40%. Как правило, анализ дает заниженные результаты, что можно объяснить неполнотой экстракционного извлечения аренов. Переход к многоволновым измерениям немного снизил уровень систематической погрешности, но желаемая точность определения суммы аренов достигнута не была. Поэтому для определения суммы аренов мы стали использовать многомерные градуировки. Их строили с помощью 25 водных растворов (имитатов), содержащих смеси индивидуальных аренов, с точно известным суммарным содержанием. Экстракционное извлечение аренов из каждого имитата и очистку гексановых экстрактов от мешающих веществ проводили так же, как при пробоподготовке. Измеряли оптические плотности каждого экстракта на семи аналитических длинах волн (254, 260, 263, 265, 270, 275 и 280 нм). Затем рассчитывали многомерную градуировку вида  $C_{A_{ij}} = \sum k_{ij} A_{ij}$  где  $C_{A_{ij}}$  – суммарная концентрация аренов в j-ом градуировочном растворе (мг/дм<sup>3</sup>),  $A_{ij}$  – оптическая плотность экстракта из j-ого градуировочного раствора на i-ой аналитической длине волны, а  $k_{ij}$  – регрессионный коэффициент, характеризующий вклад измерений на i-ой длине волны в расчетную величину суммарной концентрации аренов в j-ом градуировочном растворе. Систему из 25 линейных уравнений с 7 неизвестными коэффициентами  $k_{ij}$  решают с помощью стандартной компьютерной программы из пакета Excel. Полученная таким образом градуировка в дальнейшем использовалась для расчета суммарного содержания аренов в пробах воды, без пересчета на какое-либо стандартное вещество. Погрешность анализа модельных растворов из тест-выборки не превышала 20% отн. При этом фенолы, содержащиеся в анализируемых растворах в избытке по отношению к аренам, не мешали определению аренов. Разработанная методика позволяет определять сумму аренов в сточных и сильно загрязненных природных водах. Продолжительность анализа (без учета затрат времени на построение многомерной градуировки) – 1,5 часа.

Чтобы учесть потери аренов в ходе их экстракционного извлечения был использован тот же прием, что и при определении аренов УФ-спектрометрическим методом, то есть построение градуировки с помощью набора водных растворов с известным суммарным содержанием аренов. В ходе специальных экспериментов было установлено, что выраженные в процентах потери аренов  $C_6$ - $C_9$  в ходе их экстракционного извлечения из модельных водных растворов (имитатов) приблизительно равны потерям этих аренов при их экстракционном извлечении из реальных природных или сточных вод (при прочих равных условиях и одинаковой методике экстракции). То же касается потерь аренов за счет их летучести. Таким образом, потери аренов в ходе пробоподготовки автоматически учитываются в ходе расчета суммарного содержания аренов. Кроме того, построение градуировочной зависимости по нескольким смесям аренов (а не по одному индивидуальному стандартному веществу) снижает влияние различий в чувствительности определения разных аренов, что дополнительно повышает точность группового анализа

## Фотометрическое и цветометрическое тест-определение некоторых тяжелых металлов с применением систем $Me^{n+}$ – органический реагент – ПАВ

Габидулина М.К., Косырева И.В., Доронин С.Ю.  
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, I корпус,  
г. Саратов, 410012. Россия. Тел.: (88452)516960  
gabidulina\_mk@mail.ru

Низкие пределы обнаружения различных приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды, в том числе и для ионов тяжелых металлов (ТМ), способствуют интенсивному развитию различных методов их определения с предварительным концентрированием таких аналитов. Предложены варианты сорбционного и мицеллярно-экстракционного фотометрического, а также тест-определения ТМ, в которых улучшение ряда метрологических характеристик достигнуто применением систем  $Me^{n+}$  – органический реагент (ОР) – ПАВ.

Направленный выбор ПАВ как модификаторов систем  $Me^{n+}$  – ОР базируется на: возможности образования гидрофобно-гидратированных ассоциатов металл – ОР с ПАВ ( $C_{12}$ - $C_{16}$ ); создании мицеллярных концентраций ПАВ, приводящих к солюбилизации реагентов (увеличению их растворимости); изменении диэлектрической постоянной в мицеллярных псевдофазах ПАВ в локальном микроокружении ОР. Совокупность эффектов и приводит к улучшению химико-аналитических свойств таких систем, например, увеличению устойчивости ассоциатов; появлению гиперхромных эффектов в электронных спектрах поглощения и диффузного отражения аналитических форм и др.

В исследуемых системах применяли как селективные, так и неселективные ОР для определения индивидуальных ионов ТМ и их суммарного содержания соответственно. Выбор ОР обусловлен рядом факторов: широким диапазоном оптимальных значений  $pH$  комплексообразования; узким интервалом длин волн ( $\Delta\lambda \leq 30$  нм) образования комплексов (визуальная идентичность окраски); малой растворимостью в воде, как самого реагента, так и его комплексов с ТМ.

Предложены тест-средства: на основе твердых матриц (целлюлоза, силикагель, полиакрилонитрил), пропитанные модифицированными ПАВ хромогенными реагентами; рН-индуцированные мицеллярные фазы ПАВ и их комбинации для эффективного концентрирования аналитических форм ТМ с последующим их фотометрическим и тест-определением.

Для каждой системы  $Me^{n+}$  – ОР – ПАВ подобраны оптимальные комбинации, как индивидуальных ПАВ, так и их смесей на примере ПАВ неионного (ОП-10, Тритон X-100, X-114, X-305, Синтанол ДС-10, Бридж-35), анионного (додецилсульфат, додецилсульфонат натрия) и катионного (хлориды цетилпиридиния, цетилтриметиламмония и октадецилтриметиламмония) типа, а также условия для быстрого (3–5 мин) получения мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ и эффективного концентрирования ТМ при температуре 20–25°C.

Показаны преимущества определения ТМ с предварительным их концентрированием на твердых подложках и в рН-индуцированные мицеллярные фазы ПАВ. Понижены пределы обнаружения ТМ, в ряде случаев до уровня десятых и сотых долей ПДК. Методики определения экспрессны, экономичны и отвечают принципам «зеленой химии». Даны рекомендации по практическому применению разработанных способов фотометрического и цветометрического определения ТМ.

## Сорбционное извлечение и определение КПАВ в лекарственных препаратах

*Гамзаева У.Г.<sup>1</sup>, Алиева Н.В.<sup>2</sup>, Мирзаева Х.А.<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала  
ulzana\_g@mail.ru*

*<sup>2,3</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала*

Аналитическая химия ПАВ в настоящее время включает широкий спектр методов анализа, среди которых важное место занимают методы с применением их ионных ассоциатов с кислотными или основными хромофорными реагентами. Наиболее хорошо изучены и находят применение реагенты классов сульфоталеинового, трифенилметанового и ксантинового ряда. К числу перспективных реагентов, изученных в меньшей степени, относят азо- и диазокрасители.

В связи с тем, что ПАВы с каждым годом находят все большее применение, разработка легко выполнимых, экспрессных, экологически безопасных и высокоэффективных методов анализа является актуальной задачей аналитической химии.

В данной работе показана возможность определения катионного ПАВ – хлорида цетилпиридиния (ЦП) тест-методом и методом твердофазной спектрофотометрии, путем сорбционного извлечения в виде ионного ассоциата с сульфоназо (СФН) льняной тканью. В качестве активного вещества ЦП входит в состав многих лекарственных препаратов фармакологической группы антисептиков и дезинфицирующих средств.

При исследовании условий образования и сорбции ионного ассоциата ЦП с сульфоназо установлено, что СФН сорбируется при pH 1–4, а ассоциат ЦП-СФН в более широком интервале pH = 1–10. Максимальная сорбция ионного ассоциата достигается при pH 5–7. В этой области pH исключается мешающее влияние сорбции реагента, что определяет точность результатов анализа. Сорбционное равновесие в системе достигается при 10–15 мин перемешивании. Разработана цветовая тест-шкала, по которой определено содержание ЦП в разрешенных лекарственных препаратах, содержащих ЦП в качестве действующего вещества – «Граммидин», «Калгель», «Терафлю Лар Ментол». Тест-система положена в основу методики количественного твердофазно-спектрофотометрического определения ЦП, что позволяет снизить предел обнаружения и повысить селективность.



## Определение заселенностей триплетных состояний пар ионов $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Ti}^{3+}$ в кристаллах синего сапфира, полученных методом Вернейля

*Герасимов В.П., Герасимова О.А., Ростовцев Р.Н.*

*ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», г. Тула*

*romarost@rambler.ru*

Известно, что окраска синих сапфиров обусловлена совместным вхождением в решетку ионов трехвалентного железа и четырехвалентного титана, которые образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ) [1]. КПЗ имеет очень широкие полосы поглощения в видимой области с максимумами у 560 и 700 нм. Корунд с  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Ti}^{3+}$  дает узкие полосы поглощения с максимумами у 460 и 490 нм [2] и широкую полосу КПЗ. В кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , полученных методом Вернейля в окислительных условиях в спектре поглощения появляется узкая полоса просветления (460-480 нм) на фоне полосы КПЗ. Область просветления состоит из двух узких провалов с минимумами у 465 и 475 нм. Глубина просветления зависит от условий выращивания, отжига и других факторов, в частности от времени выдержки в темноте. При длительных выдержках коэффициент поглощения может переходить в область отрицательных значений, которые полностью исчезают после высокотемпературного отжига. Просветление обусловлено вынужденными переходами с долгоживущих триплетных 3d-3d состояний примесных комплексов в парах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  -  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  -  $\text{Ti}^{3+}$ , которые не вошли в КПЗ. Синглетные состояния примесных комплексов преобразуются в триплетные в поле внутренних механических напряжений, возникающих при некогерентном вхождении примесных комплексов в кристаллическую решетку. С целью определения процентного содержания КПЗ в кристаллах были приготовлены примесные добавки в виде предварительно спеченных при 1600°C смесей оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в окислительных условиях. Получена зависимость коэффициента поглощения на длине волны 560 нм от концентрации спеченных примесных добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$ . Воздействие УФ- и гамма-излучения на кристаллы синего сапфира, полученных методом Вернейля, уменьшает глубину просветления, что обусловлено появлением радиационных дефектов типа  $\text{O}^{\cdot-}$ . Проведена оценка величины заселенности триплетных уровней  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  по коэффициентам поглощения и просветления на длинах волн 460 (465) нм и 475 (490) нм, соответственно. Таким образом, концентрацию примесных комплексов с долгоживущими триплетными состояниями можно изменять путем воздействия на кристаллы излучением с разными длинами волн.

### *Библиографические ссылки*

1. А.Н. Платонов, М.Н. Таран, В.С. Балицкий. Природа окраски самоцветов. – М., Недра, 1984. – 196 с.
2. А.А. Блистанов. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М., МИСИС, 2000. – 432 с.

## Определение хлоридов и бромидов при совместном присутствии экстракционно-цветометрическим методом

*Горбунова М.О.<sup>1,2</sup>, Баян Е.М.<sup>1</sup>, Кулягинова М.С.<sup>2</sup>, Гаришина М.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Южный федеральный университет*

<sup>2</sup>*Ростовский государственный медицинский университет*

*Ростов-на-Дону, Россия, tg700@mail.ru*

В объектах окружающей среды бромиды и хлориды, как правило, сопутствуют друг другу. Несмотря на большое число публикаций, остается актуальной задача их одновременного определения. Предложенные методы длительны, трудоемки, часто требуют предварительного разделения или применения дорогостоящей аппаратуры. В настоящей работе показана возможность цветометрического определения хлорид- и бромид-ионов из одной пробы с использованием динамической газовой экстракции хлора/брома и реактивной индикаторной бумаги (РИБ), импрегнированной метиловым оранжевым (МО) [1, 2]. Для реализации методики используется простая, доступная установка, позволяющая проводить анализ на месте пробоотбора [3]. РИБ готовится в лабораторных условиях. Методика не требует предварительного разделения аналитов.

Определение галогенид-ионов основано на их окислении в сернокислой среде, газовой экстракции образующегося галогена и цветометрическом определении с использованием сканер-технологий и обработки цветowych изображений. Следует отметить, что цветная реакция взаимодействия галогенов с МО протекает на поверхности РИБ вне анализируемого раствора с реагентами, что позволяет устранить мешающее влияние компонентов анализируемой пробы. Для исключения взаимного влияния хлоридов и бромидов разработана схема последовательного селективного окисления, позволяющая проводить раздельное определение аналитов при совместном присутствии в одном объекте из одной пробы. Основные этапы анализа реальных объектов: 1. дегазация подкисленной пробы путем барботирования без добавления окислителей; 2. добавление дихромата калия и определение бромидов с их удалением в виде брома; 3. добавление перманганата калия и определение хлоридов. В качестве аналитического сигнала используется координата G системы RGB, зависимость которой от концентрации аналитов описывается экспоненциальными уравнениями первого порядка. Диапазоны определяемых концентраций составляют 0,05–2,0 мг/л для бромидов и 0,1–1,5 мг/л для хлоридов.

Разработанная методика отработана на модельных смесях и применена в анализе вод различных типов. Определены концентрации аналитов в питьевой и речных водах Ростовской области, минеральных водах Ставропольского края и морской воде (Черное море, Краснодарский край). Показана возможность определения микроколичеств бромидов на фоне высоких концентраций хлоридов. Предложенный подход к раздельному определению однотипных аналитов является простым в исполнении, экономичным, быстрым и перспективным для определения других летучих соединений.

### *Библиографические ссылки*

1. Gorbunova M.O., Bayan E.M. A novel paper-based sensor for determination of halogens and halides by dynamic gas extraction // *Talanta*. 2019. V. 199. P. 513–521.
2. Горбунова М.О., Баян Е.М., Шевченко А.В., Кулягинова М.С. Цветометрическое определение хлоридов в воде с использованием газовой экстракции и метилового оранжевого // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21. № 3. С. 274–280.
3. Apyari V.V., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Furlotov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine // *Talanta*. 2018. V. 176. P. 406–411.

## Применение экстракционной цветометрии в анализе иодсодержащих пищевых продуктов и фармацевтических препаратов

*Горбунова М.О.<sup>1,2</sup>, Апяри В.В.<sup>3</sup>, Кулягинова М.С.<sup>1</sup>, Фурлетов А.А.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Ростовский государственный медицинский университет*

<sup>2</sup>*Южный федеральный университет*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ростов-на-Дону, Москва, Россия, mg700@mail.ru, apyari@mail.ru*

В настоящее время для проведения экспресс-анализа разработаны и успешно используются твердофазные аналитические реагенты, модифицированные красителями, комплексообразующими веществами, наночастицами и т.д. Их применяют в анализе объектов окружающей среды, медицинских исследованиях, контроле качества пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. Однако основной проблемой анализа сложных многокомпонентных систем по-прежнему остается повышение селективности и чувствительности определения.

Ранее нами описан способ получения реактивных индикаторных бумаг, импрегнированных треугольными нанопластинками серебра (РИБ ТНП) [1], и показана возможность их применения в анализе хлор- и хлоридсодержащих объектов [2, 3]. В настоящей работе разработанный подход применен к определению иодид-иона. Он основан на окислении иодида в иод с использованием Fe(III), динамическом извлечении иода потоком воздуха и определении с использованием РИБ ТНП. В результате взаимодействия иода с нанопластинками серебра наблюдается изменение окраски РИБ, которое регистрируется методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Предел обнаружения составляет 0,01 мг/л, диапазон определяемых концентраций – 0,03–0,3 мг/л.

Высокая селективность и чувствительность предлагаемого способа обосновывают его применение для определения иодида в различных образцах с минимальной предварительной пробоподготовкой. На примере иодсодержащих препаратов, БАДов и пищевых продуктов показано, что сопутствующие компоненты не мешают определению. Отличительной особенностью методики является возможность отдельного определения различных форм иода (например, в ламинарии, креветках, треске определены I<sub>2</sub> и I<sup>-</sup>). Хлориды и бромиды не мешают определению благодаря выбору мягкого окислителя.

### *Библиографические ссылки*

1. Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для целей химического анализа // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2017. Т. 58. № 4. С. 170–177.

2. Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction // Sensors and Actuators B: Chemical. 2018. V. 256. P. 699–705.

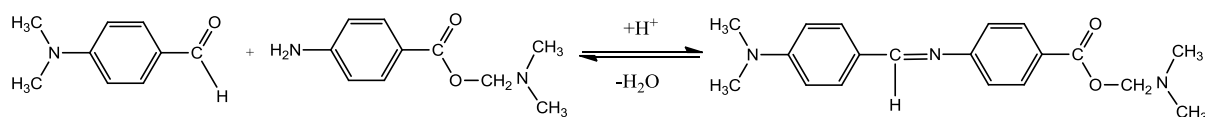
3. Apyari V.V., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Furlotov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine // Talanta. 2018. V. 176. P. 406–411.

## Фотометрическое определение новокаина с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием системами на основе поверхностно-активных веществ

Доронин С.Ю., Соколова Т.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»  
Институт химии, 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I, Саратов  
Tata.Sokolova-95@yandex.ru

Спектрофотометрическое определение органических аналитов, как правило, осложнено незначительным выходом соответствующих аналитических форм, что обусловлено низкой скоростью протекания и сложностью аналитических реакций органических реагентов. Такие реакции мало специфичны, осложнены побочными процессами и сильно зависят от условий их проведения (рН, температуры, природы растворителя, способов приготовления и концентрации реагентов и др.). В частности, известные в литературе методики фотометрического определения ароматических аминов, к которым относится и новокаин, базируются на реакции их конденсации с ароматическими альдегидами (*n*-диметиламинобензальдегидом (ДМАБА) или *n*-диметиламинокоричным альдегидом) с образованием окрашенных аналитических форм - оснований Шиффа (ОШ):



Обратимость указанной реакции в водной среде не позволяет определять нанограммовые количества новокаина в различных фармацевтических композициях, что не соответствует современным требованиям аналитического контроля местноанестезирующих веществ в биологических средах и объектах окружающей среды, и вызывает необходимость разработки подходов для улучшения метрологических характеристик методик их фотометрического определения. Для снижения пределов обнаружения органических аналитов и повышения избирательности соответствующих реакций применяют различные варианты экстракции. Так, ряд вышеуказанных недостатков может быть устранен одним из эффективных способов модификации реакций органических соединений – проведением их в водно-мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Последние являются альтернативой классическим растворителям и имеют ряд преимуществ: нелетучи, малотоксичны, солюбилизуют как гидрофобные, так и гидрофильные органические соединения.

Нами предложена методика фотометрического определения новокаина, основанная на применении смешанных мицелл анионных и неионных ПАВ, а также эффектах «псевдофазного» (мицеллы анионных ПАВ) и «cloud point» (мицеллярные фазы неионных ПАВ) концентрирования аналитических форм ОШ. Найдены оптимальные условия для исследуемой системы: интервал рН 2–5, концентрации анионных (додецилсульфат натрия,  $(5-7) \cdot 10^{-3}$  М) и неионных (Тритон X-100, Тритон X-114, ОП-10, 2–5 масс. %) ПАВ. Установленный эффект «двойного» концентрирования позволил на ~ 3 порядка снизить предел обнаружения новокаина (уровень сотых долей ПДК). Высказаны соображения о роли ПАВ различной природы в исследуемой системе, и даны рекомендации практического применения методик фотометрического и тест-определения новокаина и других местных анестетиков в сточных водах медицинских учреждений.

## Определение органических включений в гальванических покрытиях методом ИК-спектроскопии

*Ермакова Н.А., Волкова С.С., Шустова М.С.*

*ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень*

*pernacova@utmn.ru*

Электроосаждение металлических покрытий из комплексных электролитов с органическими лигандами сопровождается включением в растущие слои органических и неорганических соединений. Это приводит к изменению структуры и свойств металлических слоев и представляет научный и практический интерес для развития технологий получения композиционных электрохимических покрытий.

В работе представлены результаты исследования гальванических покрытий, полученных из этилендиаминтетраацетатных и цитратных растворов. Для идентификации органических соединений в металлах регистрировали ИК-спектры в диапазоне 4000–400  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 методом таблетирования исследуемого образца с KBr. Режим записи: разрешение 4  $\text{см}^{-1}$ , количество сканов – 20. В аналогичных условиях регистрировали ИК-спектры органических лигандов – безводных образцов этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и лимонной кислоты, этилендиаминдиуксусной кислоты (ЭДДА), динатриевых солей ЭДТА и лимонной кислоты.

Установлено наличие в гальванических покрытиях включений органических лигандов или продуктов их деструкции. В спектрах электроосажденных из цитратного электролита сплавов медь-висмут характерным аналитическим сигналом являются валентные ассиметричные (1580  $\text{см}^{-1}$ ) и симметричные (1380  $\text{см}^{-1}$ ) колебания карбонильной группы, широкий пик в области 3500  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о наличии гидроксогруппы, Вероятно, в процессе электроосаждения в покрытия включаются карбоксилатные комплексные соединения, не образующие хелатных структур. Повышение плотности тока приводит к увеличению содержания включенного органического компонента, природа соединения остается неизменной. В спектрах ЭДТА ОН-группа, входящая в состав карбоксильной, дает широкий малоинтенсивный пик на частоте 3400  $\text{см}^{-1}$ . Характерно наличие одного пика в области валентных колебаний карбонильной группы при 1700  $\text{см}^{-1}$ , что говорит о равнозначности всех карбоксильных групп, входящих в состав молекулы, и формировании внутримолекулярного цикла бетаиновым протоном. В спектрах органических соединений гальванопокрытий по сравнению со спектрами ЭДТА и ЭДДА наблюдается смещение валентных колебаний карбонильной группы в более низкочастотную область. Величина смещения составляет 140 и 40  $\text{см}^{-1}$  по сравнению со спектрами ЭДТА и ЭДДА, соответственно. В покрытиях из ЭДТА-электролитов обнаружены хелатные структуры, которые можно отнести к комплексам висмут-ЭДДА. Содержание органических включений зависит от условий электролиза. Определяющим фактором является кислотность электролитов, что связано с природой электроактивных комплексов металлов.

Метод ИК-спектроскопии применим для качественного и полуколичественного определения органических включений, входящих в гальванические покрытия. Показано соответствие полученных в работе данных и результатов исследования указанных гальванопокрытий методами элементного анализа, дифференциального термического анализа, рентгеноструктурного анализа.

## Переход от жесткой к нежесткой конфигурации молекулы триоксида водорода. Анализ данных полученных в результате расчета торсионного спектра молекулы

*Желток В.А., Малевич А.Э., Пищевич Г.А.*

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

*Zheltokvika@gmail.com*

Молекула триоксида водорода (ТВ)  $\text{HO}_2\text{OH}$  является эталонным объектом во многих отношениях (in many ways is benchmark object). Во-первых, эта молекула является вторым после пероксида водорода представителем в ряду полиоксидов, соединений задаваемых формулой  $\text{HO}_n\text{H}$  ( $n=2,3,4,5\dots$ ), интерес к которым у исследователей в последнее время несомненно усиливается. Во-вторых, молекула ТВ является простейшим представителем целого ряда молекул, обладающих двумя эквивалентными некооксиальными внутренними волчками. В третьих, молекула способна образовывать кластерные структуры за счет формирования водородных связей. Кроме того, молекула ТВ имеет две равновесные конфигурации, различающиеся взаимной ориентацией гидроксильных групп. Наконец, молекула ТВ потенциально является нежесткой поскольку, каждый из двух конформеров может существовать в двух конфигурационно-эквивалентных версиях, хотя вопрос о реальной жесткости или не жесткости этой молекулы до сих пор не анализировался. Многие исследователи указывают также на важную роль молекулы ТВ в окислительных процессах имеющих место в атмосферных явлениях и биологических системах и других важных химических реакциях.

На рисунке представлены квадраты волновых функций для первых четырех торсионных состояний молекулы ТВ, рассчитанные на CCSD(T)/cc-pVQZ уровне теории.

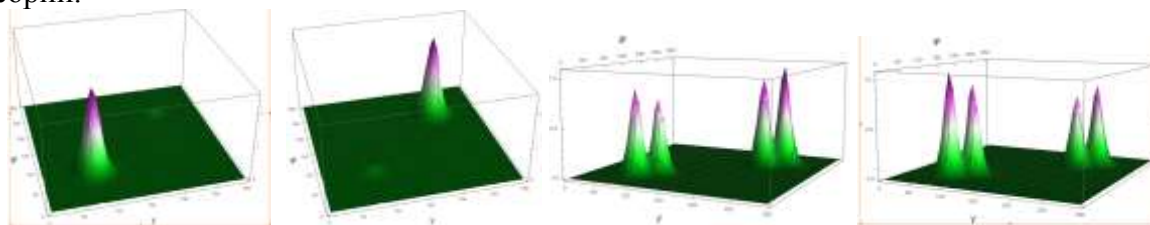


Рисунок – Квадраты волновых функций первых четырех (по порядку слева на право) торсионных состояний, рассчитанные на CCSD(T)/cc-pVQZ уровне теории

Как хорошо видно из рисунка, молекула ТВ в основном торсионном состоянии локализована в одном из двух глобальных минимумов на ППЭ. Когда энергия торсионных состояний увеличивается на  $363,5 \text{ см}^{-1}$  взаимодействие между двумя конфигурациями глобального конформера становится существенным, хотя вероятность найти молекулу в одном из двух глобальных минимумов все еще не одинакова. Лишь после того, как энергия торсионных состояний увеличивается еще на  $30 \text{ см}^{-1}$  или более, вероятности нахождения молекулы НТ в двух глобальных минимумах сравниваются.

Выполнена классификация торсионных и спиновых состояний молекулы ТВ по неприводимым представлениям точечной группы  $C_{2v}$ , которая изоморфна группе молекулярной симметрии молекулы. Установлено, что анализ типов симметрии торсионных состояний должен выполняться отдельно для транс- и цис- конформеров молекулы.

## Применение метода ИК-Фурье спектроскопии для исследования косметических активов на поверхности кожи

Зуев Б.К., Фадейкина И.Н., Пеункова Е.С.

Государственный университет «Дубна», г. Дубна, i.fadeikina@yandex.ru

В работе рассматривается возможность применения ИК-Фурье спектроскопии для количественной оценки содержания некоторых косметических активов, нанесенных на поверхность кожи, и изменения их концентрации течением времени. В качестве изучаемых компонентов косметических средств были выбраны: альфа-токоферол (Витамин Е), глицерин, гиалуроновая кислота. Предполагается, что данные косметические активы переносятся с поверхности кожи во внутренние слои практически полностью, при этом наблюдается уменьшение интенсивности колебательных полос поглощения в ИК-спектре вещества при последовательном отборе проб с поверхности кожи в течение выбранного промежутка времени. Построенные градуировочные зависимости позволяют провести количественную оценку содержания витамина Е и других косметических активов на поверхности кожи в каждый момент времени после нанесения.

Результаты исследований представлены на примере альфа-токоферола (витамина Е)

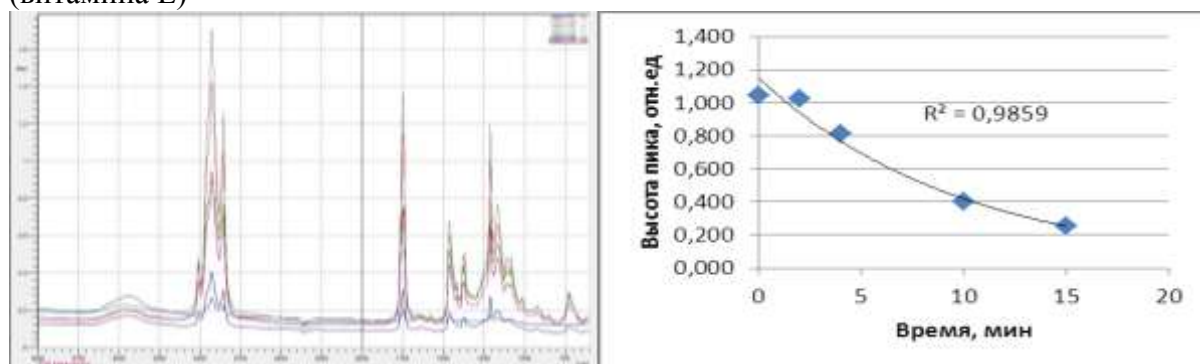


Рисунок 1 – Наложение ИК-спектров для образцов, отобранных через разные промежутки времени и зависимость изменения высоты колебательного пика витамина Е в области  $1750\text{ см}^{-1}$  от времени

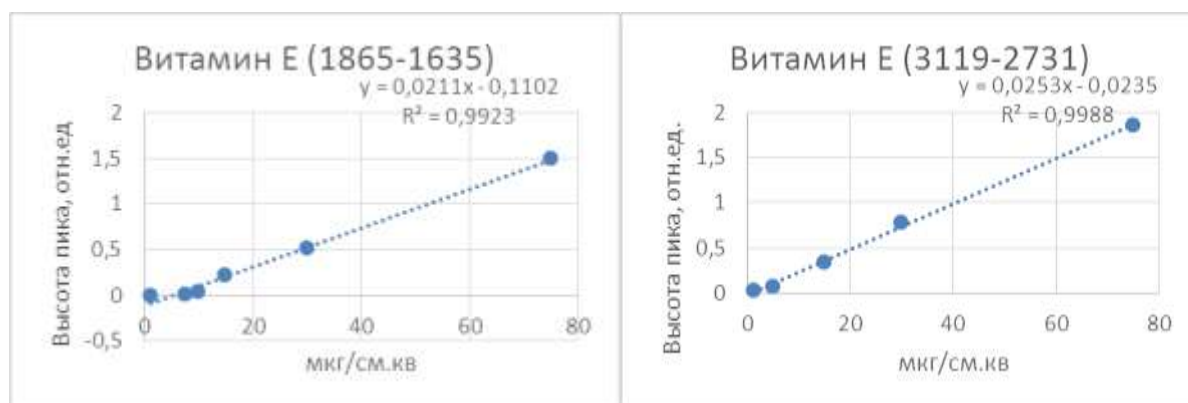


Рисунок 2 – Градуировочные зависимости, построенные по изменению высоты колебательного пика в области  $3119\text{--}2731\text{ см}^{-1}$  и в области  $1865\text{--}1635\text{ см}^{-1}$

В ходе экспериментальной части было показано, что метод ИК-спектроскопии может использоваться для исследования малых количеств органического вещества на поверхности кожи. Минимальное содержание витамина Е, которое возможно определить при переносе на поверхность соляного пробоотборника из КВг при данном подходе составляет  $10\text{ мкг/см}^2$ .

# Молекулярно-спектроскопический анализ биогенных наноструктур микробного происхождения

*Камнев А.А., Тугарова А.В.*

*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов  
aakamnev@ibppm.ru; a.a.kamnev@mail.ru*

Многие микроорганизмы могут синтезировать наноразмерные структуры (НРС) различного типа, которые либо используются ими в процессе жизнедеятельности (тип 1), либо образуют внутриклеточные или внеклеточные наночастицы (НЧ) как результат метаболической активности клеток и (или) химической активности биомолекул (тип 2). К наиболее важным НРС типа 1 можно отнести неорганическое ядро бактериальных ферритинов (особых Fe-запасующих белков), а также гранулы сложных полиэфиров – полигидроксиалканоатов (ПГА), служащих запасом питания и энергии для клеток и играющих важную роль для их выживания в неблагоприятных условиях. НРС типа 2 включают НЧ различных элементов или соединений ( $\text{Au}^0$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Se}^0$ , селенидов металлов и др.), образование которых в результате редокс-превращений является для клеток способом детоксификации их растворимых форм. Помимо важности этих НРС для микробной жизнедеятельности, все они широко применяются в нанобиотехнологии, что определяет исключительную важность анализа их состава, структуры и свойств.

Данная работа представляет возможности ряда молекулярно-спектроскопических методов для анализа указанных НРС (в том числе *in situ* – в клетках). Метод ядерной гамма-резонансной (ЯГР; мёссбауэровской) спектроскопии не оценим как инструмент количественного и структурного анализа Fe-содержащих компонентов клеток, включая бактериальные ферритины [1]. При изучении микробных биополимеров, в том числе ПГА, инфракрасная фурье-спектроскопия (ИКФС), наряду с возможностью быстрого скрининга микробных культур по спектроскопическим признакам накопления ПГА, позволяет анализировать *in situ* накопление (в виде внутриклеточных гранул) и расхождение клетками этих важных биополимеров, а также изучать особенности их структуры [2]. Метод ИКФС весьма информативен также при исследованиях поверхностных биоорганических слоев, типичных для всех биогенных НЧ микробного происхождения [3, 4]. Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) при этом может быть с успехом использована для детектирования и количественного анализа различных аллотропных модификаций селена (кристаллические фазы, аморфный Se) в биогенных НЧ  $\text{Se}^0$ , а также, при наличии, его соединений с серой в составе НЧ (по характерным колебаниям Se–Se и Se–S, соответственно) [4] и металлами в селенидах.

*Исследования выполнены при частичной поддержке грантом РФФИ 17-08-01696а.*

## *Библиографические ссылки*

1. Kamnev A.A., Tugarova A.V. Sample treatment in Mössbauer spectroscopy for protein-related analyses: Nondestructive possibilities to look inside metal-containing biosystems // *Talanta*. 2017. V. 174. P. 819–837.
2. Kamnev A.A., Tugarova A.V., Dyatlova Yu.A., Tarantilis P.A., Grigoryeva O.P., Fainleib A.M., De Luca S. Methodological effects in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy: Implications for structural analyses of biomacromolecular samples // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. V. 193. P. 558–564.
3. Tugarova A.V., Kamnev A.A. Proteins in microbial synthesis of selenium nanoparticles // *Talanta*. 2017. V. 174. P. 539–547.
4. Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Dyatlova Yu.A., Kamnev A.A. FTIR and Raman spectroscopic studies of selenium nanoparticles synthesised by the bacterium *Azospirillum thioophilum*. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. V. 192. P. 458–463.



## Анализ структуры полимеров с молекулярными отпечатками карбоновых кислот методом ИК-спектроскопии

Као Ньят Линь, Акимова М.Г., Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

*alex-n-z@yandex.ru*

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) карбоновых кислот получают с помощью метода нековалентного импринтинга на основе полиамидокислоты следующим образом. В полимеризационную смесь, содержащую полиамидокислоту в N,N-диметилформамиде вносят раствор карбоновой кислоты в этаноле. Затем происходит процесс термоимидизации, в котором имидные связи образуются с выделением молекул воды. При увеличении температуры удаляется растворитель из полимерной матрицы и образуется полиимид. На последнем этапе удаляется темплат промыванием полученного полимера смесью растворителей воды и спирта.

Целью исследования был анализ структуры полимеров с молекулярными отпечатками уксусной, пропионовой, масляной кислот методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах полимерных пленок, представленных на рисунке, появляется минимум в области  $2356\text{--}2362\text{ см}^{-1}$ , относящийся к образованию ассоциированных –СООН групп между карбоксильными группами и иминогруппами в имидогруппировках. Этот минимум также характеризует образование межмолекулярных водородных связей ( $\text{H}_2\text{O}\dots\text{O}=\text{C}<$ ) в карбоксильных и карбонильных группах из-за частичной дегидратации. Отсутствие минимума в этой области у полимеров с молекулярными отпечатками объясняется сокращением количества связей  $\text{COO}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}<$  и ассоциатов иминогруппа – карбоксильная группа в результате донорно-акцепторного взаимодействия внутри имидогруппировок. Полосы в областях  $1730\text{--}1690$  и  $1790\text{--}1740\text{ см}^{-1}$  характеризуют симметричные и несимметричные валентные колебания групп  $\text{C}=\text{O}$  в имидных циклах. Минимум  $1390\text{--}1360\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $\text{C}-\text{N}$  полиимидов. Эти полосы показывают наличие имидных циклов.

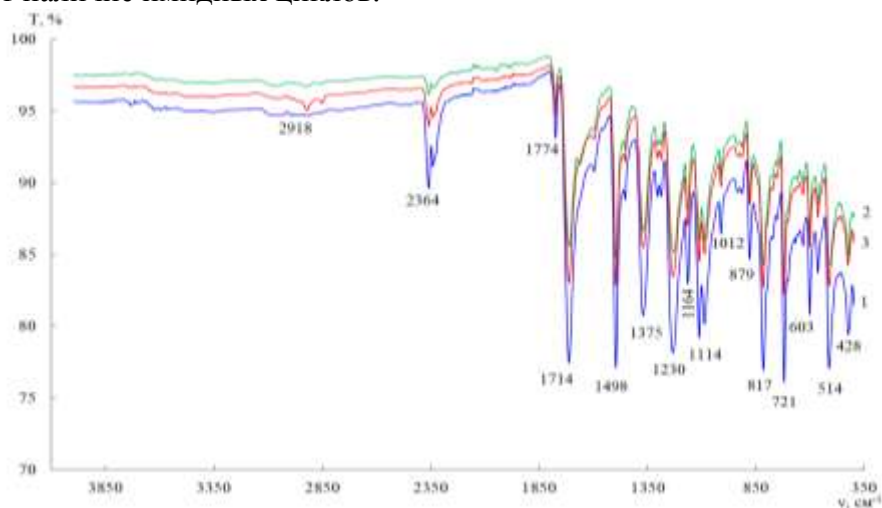


Рисунок – ИК-спектры полимерных пленок на основе полиамидокислоты  
1 – полимер сравнения; 2 – полимер с масляной кислотой; 3 – ПМО масляной кислоты

Таким образом, структурно-групповой анализ спектров полиимидных пленок показал отсутствие значительных изменений в ИК-спектрах ПМО и исходного полиимида. И взаимодействия между темплатом и полиимидом осуществляются посредством водородных связей.

## Разработка люминесцентного метода определения морина в водных растворах с использованием комплекса морин-алюминий в мицеллярных средах

*Касимцева К.С., Решетникова И.С., Штыков С.Н.*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет*

*им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия*

*kasimtseva20@yandex.ru*

Морин (МО) (3,5,7,2',4'-пентагидроксифлавоон) является представителем природных флавоноидов, которые входят в состав многих препаратов и продуктов питания. Антиоксидантные свойства, связанные с полифенольным характером молекулы, обуславливают его разностороннюю биологическую активность. Морин обладает слабой собственной флуоресценцией, которая значительно возрастает при образовании хелатов с непарамагнитными металлами, такими как Al и Be. Известно, что использование мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) может значительно повышать чувствительность определения металлов за счет изменения свойств микроокружения солюбилизированных хелатов.

Цель настоящей работы состояла в решении обратной задачи – снижении предела обнаружения флуоресцентной методики количественного определения морина в виде его хелата с  $Al^{3+}$  в присутствии мицелл ПАВ.

Изучено влияние природы и концентрации ПАВ в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В качестве представителей катионных ПАВ апробировали влияние мицелл бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), анионных – додецилсульфата натрия (ДДС), а неионных – тритона X-100 (ТХ-100). При оптимизации люминесцентной методики изучали влияние следующих параметров: рН среды в интервале 3–6, при которой алюминий образует комплекс с морином, концентрации  $Al^{3+}$  в интервале  $1.5 \cdot 10^{-5}$ – $4.5 \cdot 10^{-4}$  М, концентрации ЦТАБ в интервале  $5 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$  М, концентрации ДДС в интервале  $4 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$  М, концентрации ТХ-100 в интервале  $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  и времени перемешивания. Интенсивность флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре Shimadzu-RF-5301 (Япония) в условиях  $\lambda_{ex} = 418$  нм,  $\lambda_{max} = 490$  нм,  $\Delta\lambda = 440$ – $600$  нм, ширине щелей 10 нм. Установлено, что мицеллы ЦТАБ уменьшают, а ТХ-100 не изменяют интенсивность флуоресценции хелата алюминия с морином, а мицеллы ДДС увеличивают её практически в 4 раза. Относительный квантовый выход флуоресценции комплекса морина с алюминием в присутствии ДДС составил 0.374. Установлено, что наибольший сигнал интенсивности морина наблюдается при концентрации  $C_{Al^{3+}} = 1.1 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{ДДС} = 5 \cdot 10^{-3}$  М через 10 мин после смешивания. Градуировочный график определения морина линеен в интервале  $1.8 \cdot 10^{-8}$ – $2 \cdot 10^{-7}$  М,  $R^2 = 0.9963$ , предел обнаружения составил  $6 \cdot 10^{-9}$  М, предел определения  $1.8 \cdot 10^{-8}$  М.

Методика применена для количественного определения морина в надосадочной жидкости после его сорбции на магнитных наночастицах магнетита, модифицированных полиэтиленгликолем из объемов 25–250 мл. Все экспериментальные данные табулированы, закономерности отражены графически.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, (проект №18-03-01029а).*

## Внутреннее вращение в молекуле метандиола

*Кисурин Д., Малевич А.Э., Пицевич Г.А.*

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

*kisurinadasha@gmail.com*

Молекула метандиола (МД) является простейшим представителем диолов и с достаточно давних времен используется в косметической и пищевой промышленности. Долгое время считалось, что молекуле МД присуща единственная равновесная конфигурация. Однако позднее было установлено, что молекула характеризуется двумя равновесными конфигурациями. Транс- конфигурация, в которой гидроксильные группы направлены противоположно, энергетически существенно предпочтительнее цис- конфигурации, в которой О-Н группы почти параллельны. Всплеск интереса к молекуле был недавно инициирован установлением того факта, что МД играет важную роль в формировании атмосферных аэрозолей, а также может присутствовать в межзвездном пространстве и в кометах. Поиск этой молекулы в космическом пространстве осложнен отсутствием на сегодняшний день зарегистрированных микроволновых и ИК спектров МД в газовой фазе, что обусловлено низкой стабильностью молекулы.

В приближении MP2/сс-рVQZ была рассчитана 2D поверхность потенциальной энергии молекулы метандиола, которая приведена на рисунке.

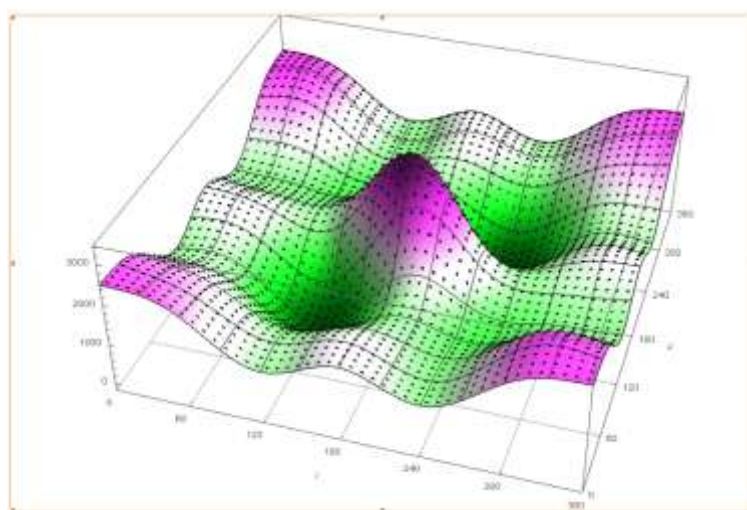


Рисунок – Рассчитанная в приближении MP2/сс-рVQZ 2D ППЭ молекулы МД. Точками на 2D ППЭ указаны узлы 2D равномерной сетки, в которых рассчитывалась потенциальная энергия

Также были рассчитаны торсионные ИК спектры МД и получены значения частот туннелирования для обоих конформеров молекулы.

## Применение современных методов инфракрасной и КР спектроскопии в исследовании наноразмерных объектов

Лапшин А.Н.  
ООО «ПрофЛаб»  
www.proflabspb.ru

Спектральные методы исследования, использующие электромагнитное излучение с характерной длиной волны существенно превышающей  $10^{-9}$  м., непригодны для работы с единичными наноразмерными объектами. Тем не менее, они могут быть эффективны для определения характеристик их совокупностей, особенно в сочетании с прямыми методами измерений нано-объектов, например, такими как электронная, атомно-силовая микроскопия и рентгеновская дифрактометрия. В таком случае они решают свойственные им задачи по определению состава и структуры химических соединений.

Методы оптической (УФ, ИК) спектроскопии традиционно являются одними из основных в решении задач аналитической химии. Как таковые они успешно решают их и в области нанотехнологий, например:

1. Исследование состава и структуры тонких пленок, ориентации сорбентов относительно подложки.
2. Исследование оптических свойств полупроводниковых гетероструктур.
3. Исследование фазового состава газ – конденсированная среда и кинетики межфазовых переходов.

Относительно новой возможностью ИК и КР спектроскопии является спектральная микроскопия в том числе конфокальная, позволяющая создавать 2-х и 3-х мерные спектральные изображения объектов с высоким временным и пространственным разрешением, изучать кинетику физико-химических процессов и распределение объектов на поверхности, в приповерхностном слое и тонких пленках.

Компания Bruker, являясь мировым лидером в производстве аналитического оборудования, в том числе ИК-Фурье и КР спектрометров, обладает огромным штатом научных сотрудников и консультантов по всему миру. На территории РФ ООО «ПрофЛаб» совместно с ООО «Брукер» осуществляет поставку, методическую поддержку, гарантийное и пост-гарантийное обслуживание, а также помощь в разработке методов анализа объектов.

## Энергетический спектр адсорбции алканов на поверхности базисной грани графита

*Лекомцев А.С.*

*Российский университет кооперации, Волгоградский кооперативный институт  
Волгоград, a-lek@mail.ru*

Одним из методов, обеспечивающих углубленное понимание реальных адсорбционных процессов, является моделирование адсорбции соединений на поверхности с идеальной структурой [1]. В качестве такой поверхности часто рассматривают базисную грань графита, которая является геометрически и энергетически однородной. Хорошим экспериментальным воплощением такой грани служит поверхность графитированной термической сажи (ГТС) [2]. В качестве пробной частицы, адсорбирующейся на поверхности, на первом этапе моделирования целесообразно использовать молекулы предельных углеводородов, что позволяет принимать во внимание только дисперсионное взаимодействие и заметно упрощает интерпретацию получаемых результатов.

В работе на основе предложенных ранее подходов и соответствующих методов расчета [3], опирающихся на использование атом-атомных потенциалов, изучено распределение локального потенциала дисперсионного взаимодействия на сглаженной атомарной поверхности фрагмента базисной грани графита при адсорбции на ней молекул алканов нормального и изо-строения. По данным этого распределения построены соответствующие энергетические спектры адсорбции.

Показано, что средняя энергия адсорбции коррелирует с максимальной энергией взаимодействия молекулы с поверхностью. Удельная средняя энергия взаимодействия (в расчете на атом углерода) закономерно уменьшается по мере роста разветвленности углеродного скелета и может быть использована как количественный показатель степени разветвленности молекулы.

Установлено, что энергетический спектр адсорбционного взаимодействия алканов с базисной гранью графита зависит от их пространственной конфигурации. Форма спектра чувствительна к структуре молекулы и достаточно характерна для алканов нормального и изо-строения. Она зависит как от общей разветвленности молекулы, так и от особенностей пространственного расположения ее фрагментов, что определяет преимущественную ориентацию молекулы на адсорбционной поверхности. В свою очередь, указанная ориентация зависит от соотношения межатомных расстояний в контактирующих с поверхностью фрагментах молекулы и расположением адсорбционных центров на поверхности ГТС.

Зависимость параметров адсорбционного взаимодействия, его энергетического спектра и формы этого спектра от структуры молекул алканов может быть использована для количественного описания степени разветвленности углеродного скелета и получения неких интегральных характеристик такой разветвленности с точки зрения адсорбционного процесса.

Полученные результаты подтверждают возможность использования при детальном описании адсорбционных процессов интегральных величин «адсорбционной разветвленности» молекул.

### *Библиографические ссылки*

1. Эварестов Р.А., Бандура А.В. Рос. хим. ж., 2007, 51, 5, 149.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
3. Лекомцев А.С., Чернышев И.В. Ж. общ. химии. 2006. Т.76. №4. С. 545–551.

## Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ртути (II) с п-карбокситензолазороданином

Магомедкеримова З.М.<sup>1</sup>, Увайсова С.М.<sup>1,2</sup>, Бабуев М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала

<sup>2</sup>Дагестанский научный центр Российской академии наук, Махачкала  
smuvaisova@mail.ru

Ртуть является одним из токсичных элементов в природных экосистемах и контроль его содержания в объектах окружающей среды является важной аналитической задачей.

Азосоединения на основе роданина и ароматических аминов взаимодействуют с ионами тяжелых металлов в растворах с образованием устойчивых, хорошо растворимых окрашенных соединений, характеризующихся высокой чувствительностью, контрастностью и избирательностью [1].

Целью данной работы является изучение оптимальных условий комплексообразования п-карбокситензолазороданина с ионами ртути (II).

П-карбокситензолазороданин синтезирован по методике [2], идентифицирован ИК-спектроскопическим методом и исследована поверхность сканирующим электронным микроскопом – ASPEX Express на базе EDX детектора OmegaMax.

Для определения оптимальной длины волны поглощения синтезированного реагента сняты его спектры при pH = 1.0–12.0. Максимальная оптическая плотность наблюдается в области pH = 5.0–9.0 и длине волны  $\lambda=420$  нм.

Установлено, что наиболее устойчивый комплекс образуется при pH = 11.0 ( $\lambda_{\max R} = 420$  нм,  $\lambda_{\max HgR} = 500$  нм). Контрастность реакций составляет 80 нм. Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом.

Показано, что окраска комплекса стабильна в течение 15 минут. При повышении температуры выше 25°C наблюдается постепенное снижение оптической плотности комплекса. Методом изомольярных серий исследован состав комплекса. Установлено, что ионы ртути взаимодействуют с реагентом в соотношении 1:1.

### Библиографические ссылки

1. Р.Ф. Гурьева, С.Б. Саввин. Азороданины, азотиопропиороданины и их аналитическое применение // Успехи химии. 1998. Т. 32. С. 236.
2. Грищук А.П., Баранов С.Н. // Журнал аналитической химии. 1958. Т. 28. № 4. С. 896–900.

## Разработка и изучение методами молекулярного анализа техники получения глицирретиновой кислоты из корней солодки

Максименко Е.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Борисенко Н.И.  
НИИ ФОХ Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
boni@ipoc.rsu.ru

Представленная работа нацелена на разработку и изучение методами ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии одношаговой «one-pot» техники для производства природного антиоксиданта – глицирретиновой кислоты (ГЛК) из корней солодки (*Glycyrrhiza glabra* L.) с использованием среды субкритической воды (СБВ). Обычный способ получения ГЛК из корней солодки (рисунок) включает две стадии: 1) получение глицирризиновой кислоты (ГК) из корней солодки путем экстракции с использованием органических растворителей и последующей очистки; 2) гидролиз полученной ГК до ГЛК с использованием органических растворителей и минеральных кислот и последующей очистки (путь 1).

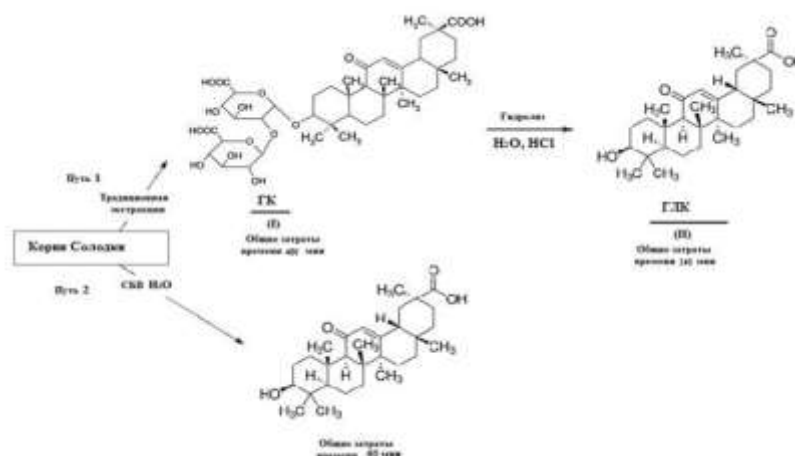


Рисунок – Схемы получения ГЛК из корней солодки

В представленной работе среда СБВ, которая служит в качестве реагента и растворителя, впервые использована для «one-pot» процедуры получения ГЛК (путь 2) с хорошим выходом, исходя из корней солодки *Glycyrrhiza glabra* L. Строение и свойства полученных в среде субкритической воды продуктов сочетания с масс-спектрометрией и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Техника ВЭЖХ использована для определения зависимости концентрации целевых продуктов от температуры субкритической воды. Данные масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии использованы для доказательства строения полученных субстанций. Предложенная техника получения ГЛК позволяет избежать использования дорогостоящих, а зачастую и токсичных, органических растворителей и не требует проведения отдельных процедур экстракции и гидролиза. Хорошие выходы целевой ГЛК достигаются за время в десять раз меньшее, чем это требуется при использовании традиционных процедур. Предлагаемая методика имеет потенциал для будущего развития недорогих и экологически чистых технологий производства ГЛК и ее производных в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета (проект № ВнГр-07 / 2017-04).*

## **ГКР-платформы на основе нановолокон, получаемых методом электроформования, со встроенными наночастицами серебра**

*Морозова А.А., Комова Н.С., Павлов А.М., Русанова Т.Ю.*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83*

В настоящее время комбинационное рассеяние, усиленное поверхностью, или гигантское комбинационное рассеяние (SERS, ГКР) является перспективным инструментом в области химического анализа органических соединений. ГКР-спектроскопия является высокочувствительным, неинвазивным и мощным аналитическим методом для идентификации и определения веществ на уровне следовых количеств благодаря усилению спектров комбинационного рассеяния различными наноструктурами благородных металлов. В связи с трудностями измерения спектров комбинационного рассеяния в жидких коллоидах наночастиц (НЧ) металлов, разработка гибких наноструктурированных ГКР-платформ на основе нановолокон, получаемых методом электроформования, в последнее время вызывает большой интерес. Методы внедрения различных наночастиц в нановолокна стали одной из популярных тем в области электроформования. Можно выделить несколько основных подходов к получению методом электроформования нановолокон со встроенными металлическими наноструктурами: добавление наночастиц металлов перед процессом электроформования; синтез металлических наноструктур в полученных волокнах со встроенным прекурсором НЧ; включение металлических наноструктур при их зародышеобразовании в готовые нановолокна; и сорбция НЧ на готовых нановолокнах.

Целью данной работы явилось получение методом электроформования нановолокон с внедренными различными способами наночастицами Ag и сравнительное исследование их применения в качестве ГКР-платформ. Для получения полимерного нановолокна был выбран полиакрилонитрил. НЧ Ag синтезировали методом цитратного восстановления. Полученные материалы исследовали с использованием спектров диффузного отражения в УФ- и видимой области, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Далее оценена способность синтезированных материалов усиливать спектры КР органических соединений. В качестве модельного соединения был выбран родамин В, а соединений, представляющих аналитический интерес – цефалоспориновые антибиотики. Обнаружено, что наиболее эффективно КР-спектры усиливали материалы, полученные методом формирования наночастиц на поверхности готовых полиакрилонитрильных нановолокон.

Основными преимуществами предлагаемых материалов являются простота получения, высокая удельная поверхность, которая может обеспечить высокую плотность «горячих точек»; кроме того, полимерная оболочка наноструктур способна защитить их от воздействий окружающей среды, особенно для наноструктур Ag, что обеспечивает длительный срок службы, стабильность во времени и высокая чувствительность ГКР-сигнала.

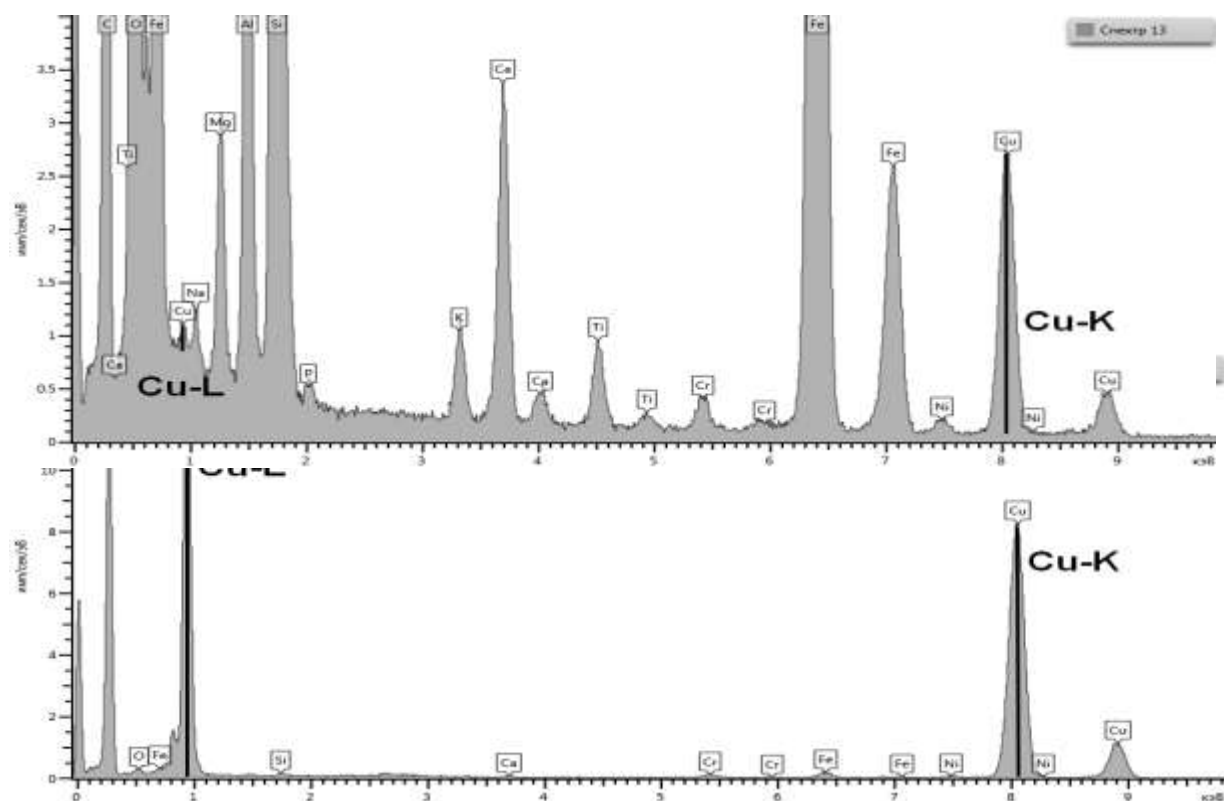
*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-20243).*



## Определение наличия меди в образце по спектрам ЭДС в просвечивающем электронном микроскопе

Мохов А.В.  
ИГЕМ РАН, Москва  
avm@igem.ru

Как правило, для исследований в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) используются медные сеточки-подложки. В этом случае в энергодисперсионном рентгеновском (ЭДС) спектре пики Cu всегда фиксируются из-за флюоресцентного её возбуждения. Поэтому зачастую возникает задача определения наличия Cu в зоне анализа. Эту задачу можно решить учитывая разницу коэффициентов возбуждения для K- и L-серии Cu при взаимодействии с ней электронного пучка и вторичного рентгеновского излучения. При флюоресцентном возбуждении интенсивность K-серии Cu несравнимо больше чем интенсивность L-серии (что хорошо видно на спектре 13). При электронном же возбуждении Cu-содержащего образца с энергией 100kV и выше, характерной для ПЭМ, интенсивность L-серии Cu в ЭДС-спектре будет сравнима или превосходит интенсивность K-серии Cu (что хорошо видно на спектре 14). Это позволяет качественно определить факт наличия Cu в образце. Эталонирование Cu по L-серии с учётом вычета флюоресцентной доли позволяет выйти на полуколичественное определение её содержания.



Работа выполнена в рамках темы «Исследования состава и структуры минерального вещества высококачественными методами» (0136-2018-0024).

## Биомаркеры окислительного стресса в выдыхаемом человеком воздухе и перспективные методы их мониторинга

Орлов О.И., Мухамедиева Л.Н., Озеров Д.С., Царьков Д.С., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш., Малашевич С.В., Ставровский Д.Б.

Московский физико-технический институт, Московская обл., г. Долгопрудный  
*malashevich@phystech.edu*

С увеличением длительности пребывания человека в космическом полете и осуществлением в перспективе межпланетных миссий, неинвазивные методы интегральной оценки физиологического состояния человека в реальном времени составят основу космической медицины [1]. Одним из важнейших шагов в этом направлении является создание медицинской технологии, основанной на исследовании летучих метаболитов – биомаркеров перекисного окисления липидов в выдыхаемом воздухе человека в период физиологической адаптации к условиям космического полета [2].

В данной работе приведены результаты экспериментов по детектированию маркеров окислительного стресса в выдыхаемом воздухе здорового человека с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. Эти эксперименты необходимы для отработки возможности детектирования этих маркеров аппаратурой «электронный нос» непосредственно в условиях космического полета [3].

Подробно описан и проанализирован состав нового перспективного варианта аналитического комплекса на основе современных диодных и квантово-каскадных лазеров и оптических многоходовых кювет для прецизионного контроля химического состава выдыхаемого человеком воздуха с пределами детектирования на уровне 5–10 *ppb*. Для обеспечения перекрытия номенклатуры детектируемых веществ в составе выдоха человека по особо важным соединениям (например, этан, 2,3-диметилбутан, пентан, 3-метилгептан, 2-метилгексан, метилциклогексан, изопрен, гептанон-2 и др.) предложено одновременное использование нескольких вариантов газоанализаторов, работа которых основана на различных физических принципах: диодной лазерной спектроскопии прямого поглощения, лазерной оптико-акустической спектроскопии, спектроскопии затухания интенсивности импульсов во времени (Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS), методе интегрального поглощения (Integrated Cavity Output Spectroscopy, ICOS) и др., из которых два последних позволяют достигать значительных величин (до 1 км и более) длины оптического пути лазерного пучка в поглощающей среде.

Сделан вывод, что внедрение такой системы позволит анализировать широкий спектр веществ и обеспечит оперативный (в режиме on-line) прецизионный анализ химического состава выдоха как в период физиологической адаптации к условиям космического полета, так и непосредственно в условиях полета.

### *Библиографические ссылки*

1. Schubert J.K., Miekisch W. // In: Volatile Biomarkers. Non-Invasive Diagnosis in Physiology and Medicine. Eds. Amann A., Smith D. Amsterdam, Elsevier, 2013. P.155–176.
2. Straume T., Loftus D.J., Li J., et al. // Recent Patents on Space Technology. 2013. V.3. P. 13–23.
3. Орлов О.И., Мухамедиева Л.Н., Григорьев Г.Ю. и др. // Авиакосмическая и экологическая медицина. 2018. Т.52. №7 (спецвыпуск). С. 182–183.

## Изучение полимерных сенсорных мембран методом Мессбауэровской спектроскопии

*Панчук В.В., Лegin А.В., Кирсанов Д.О., Семенов В.Г.*

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, vitran@mail.ru*

В настоящее время процессы, формирующие отклик полимерных сенсорных мембран потенциометрических электродов, не вполне детально изучены на молекулярном уровне. Это связано с существенными трудностями при исследовании этих материалов инструментальными методами. Материал полимерных пластифицированных сенсорных мембран не стоек к условиям глубокого вакуума из-за испарения растворителя-пластификатора, кроме того, содержание интересующих ионов в фазе мембраны крайне мало, что дополнительно осложняет исследования процессов с участием этих ионов.

Мессбауэровская спектроскопия является очень информативным аналитическим методом, позволяющим определять химическое окружение целевых атомов в твердой фазе. Метод основан на безотдачном резонансном поглощении (испускании) гамма-излучения ядрами анализируемых элементов. Пригодность метода для решения конкретной аналитической задачи определяется доступностью подходящего Мессбауэровского изотопа, наиболее популярным и распространенным является  $^{57}\text{Fe}$ .

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности применения Мессбауэровской спектроскопии для определения форм существования ионов железа в полимерных пластифицированных сенсорных мембранах. Изучались мембраны на основе следующих лигандов: октил(фенил)-N,N-ди-изобутил карбамоилметилен фосфин оксид (КМФО) и тетрафенилметилен дифосфин диоксид (ТФДО). Эти мембраны проявляют высокую чувствительность к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в кислой среде [1]. Было изготовлено три типа мембран: фоновые мембраны, содержащие только полимер (поливинил хлорид (ПВХ)) и пластификатор (о-нитрофенил октиловый эфир (НФОЭ)); 2) мембраны с 10 ммоль/кг катионообменника (тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]бората калия (ТФБ)); 3) мембраны, содержащие 10 ммоль/кг ТФБ и 50 ммоль/кг лиганда. Для наблюдения эффекта Мессбауэра мембраны были вымочены в растворах нитрата железа, обогащенных изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , а измерения проводились при температуре 80К для увеличения фактора безотдачного поглощения. В результате исследований были установлены химические формы существования ионов железа и их относительное содержание в мембранах разного состава. Также было установлено, что ионы железа входят в незначительных количествах в фоновые мембраны, не содержащие лиганда и обменника.

*Исследование выполнено при поддержке проекта РНФ #18-19-00151.*

### *Библиографические ссылки*

1. Legin, D. Kirsanov, V. Babain, A. Borovoy, R. Herbst, *Analytica Chimica Acta* 572 (2006) 243–247.

## **Сорбционно-спектроскопическое определение меди (II) по реакции с ализариновым красным S, иммобилизованным в отвержденный желатиновый гель**

*Починок Т.Б., Скоркина Д.А., Анисимович П.В.  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
pochinokt@chem.kubsu.ru*

Важнейшим методом концентрирования определяемого компонента является сорбционное извлечение его микроколичеств из растворов комплексообразующими реагентами, иммобилизованными в твердую полимерную матрицу. Для этих целей особенно удобны оптически прозрачные полимеры, особое место среди которых занимают материалы на основе желатинового геля, нанесенного на прозрачную полимерную основу. Благодаря ряду важных аналитических свойств желатиновые пленки удобно использовать для сорбционно-спектроскопического и тест-определения аналитов.

Для разработки оптически прозрачных чувствительных сенсоров необходимы исследования особенностей аналитических реакций, протекающих в желатиновой среде с участием важнейших аналитических реагентов. К их числу можно отнести ализариновый красный S (AKS), относящийся к группе оксиантрахинонов. AKS используется для определения ряда катионов с применением спектрофотометрического и кинетического методов анализа, а также в качестве кислотно-основного индикатора.

В данной работе исследованы закономерности сорбции AKS в отвержденный желатиновый гель и оптимизированы условия получения модифицированных желатиновых пленок. Спектрофотометрически определены значения условных констант кислотности красителя в водных растворах и в среде желатинового геля и показано усиление кислотных свойств AKS под влиянием конденсированной среды желатина. После иммобилизации красителя пленки приобретают коричневатую окраску и сохраняют свои аналитические свойства в течение многих месяцев при хранении в сухом месте. Степень извлечения AKS достигает 25%, при этом концентрация красителя в желатиновом слое в несколько десятков раз больше концентрации его в растворе, что позволяет предположить целесообразность разработки методик сорбционно-спектроскопического определения аналитов по реакции с AKS, иммобилизованным в желатиновую матрицу.

Комплексообразующие свойства красителя, иммобилизованного в желатиновый гель, изучали на примере реакции с ионами Cu (II). После контакта с раствором меди (II) желатиновые пленки приобретают синюю окраску в результате процесса комплексообразования. По мере увеличения концентрации металла в растворе интенсивность окраски увеличивается. Максимальное значение оптической плотности пленок наблюдается в диапазоне рН от 2,5 до 3,5. Установлены метрологические характеристики методики твердофазно-спектроскопического определения меди (II).

Апробацию методик и проверку правильности методом стандартных добавок проводили на примере анализа многокомпонентных модельных растворов сточных вод, а также анализа стеклянной посуды, контактирующей с пищевыми продуктами. Показано, что разработанная методика характеризуется может быть использована для сорбционно-спектроскопического, а также визуального тест-определения меди в подобных объектах.

# Исследование влияния равновесия жидкость-пар методами диодно-лазерной и ИК-Фурье спектроскопии на корректность пробоотбора фосфина из баллона

<sup>a,б</sup>Пушкарёв Г.В., <sup>б</sup>Котков А.П., <sup>б</sup>Полежаев Д.М., <sup>б</sup>Ермолаев С.В., <sup>б</sup>Исаев Д.В., <sup>б</sup>Калинин А.Л., <sup>а</sup>Крылов В.А.

<sup>а</sup>ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

<sup>б</sup>АО НПП «Салют», Нижний Новгород

pushkarev\_gv@mail.ru

Исследование проведено на примере определения примесей  $C_2H_2$  и  $CO_2$ . Показано, что в баллоне с фосфином, содержащим жидкую фазу, примеси  $C_2H_2$  и  $CO_2$  концентрируются в газовой фазе. Измерение содержания примесей  $C_2H_2$  и  $CO_2$  в газовой фазе образца фосфина проводили последовательной перекомденсацией образца массой 0,7 кг из баллона БЛ1(1,3 л) в баллон БЛ2 (2 л) в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Перекомденсацию осуществляли с периодическим отбором проб в аналитические кюветы ДЛ и ИК-Фурье спектрометров (TENSOR 37 (Bruker)) до давления 0,15 атм.

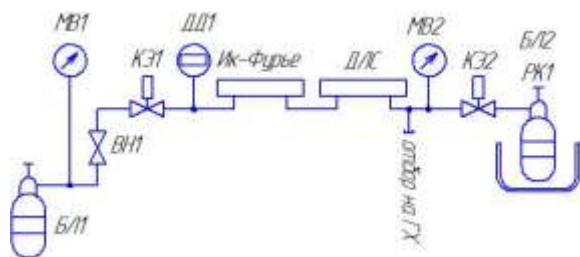


Рис. 1. Схема установки

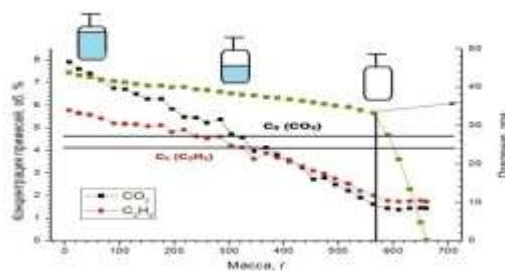


Рис. 2. Зависимости для баллона 1,3 л

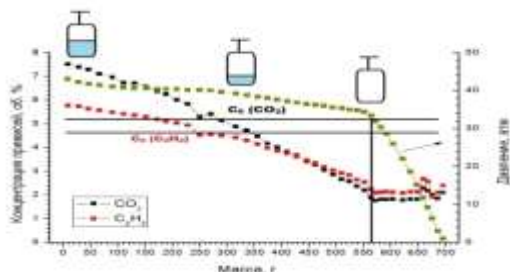


Рис. 3. Зависимости для баллона 2л

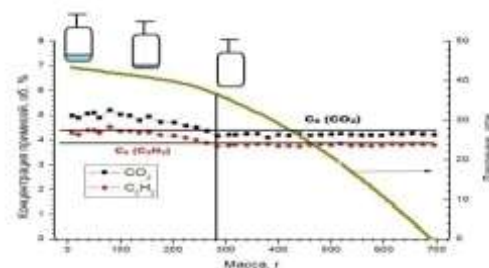


Рис. 4. Зависимости для баллона 5 л

На рис. 2 представлены изменения концентрации  $C_2H_2$  и  $CO_2$  при перекомденсации образца фосфина из баллона объемом 1,3 л в баллон 2л, из баллона 2л в баллон 5л (рис. 3) и из баллона 5л в баллон 20 л (рис. 4). Установлено, что увеличение числа отборов фосфина из баллона БЛ1, содержащего жидкую фазу, сопровождается уменьшением давления с 40 до 30 атм. и концентрации  $C_2H_2$  и  $CO_2$  в последовательных отборах. При переходе к газовой фазе в БЛ1 наблюдается резкое снижение давления и постоянство концентрации примесей  $C_2H_2$  и  $CO_2$ . Полученные результаты показывают влияние двухфазности системы на корректность пробоотбора фосфина для его анализа и практического использования.

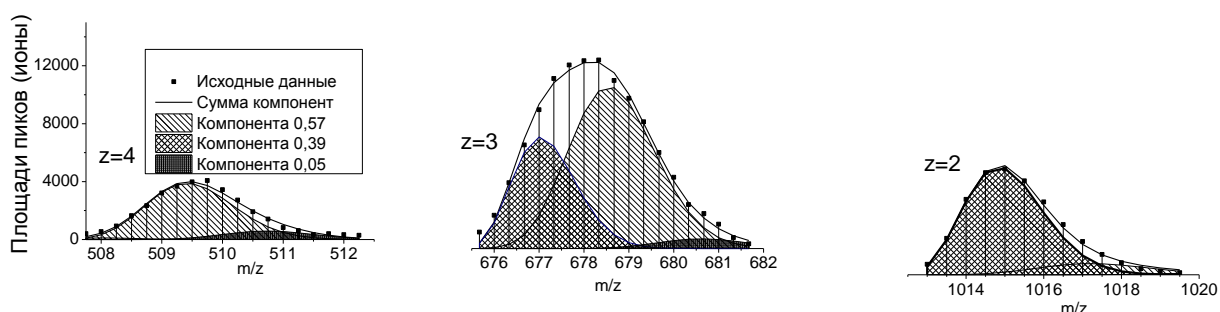
## Новый метод анализа масс-спектров дейтериеводородного замещения в многозарядных ионах биомолекул

Разников В.В.<sup>1</sup>, Разникова М.О.<sup>2</sup>, Сулименков И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук, 142432 г.Черноголовка Московской области, Россия  
raznikov@hotmail.com; ilia@biner.ac.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 г. Черноголовка Московской области, Россия; raznikova.mari@yandex.ru

В докладе представлен новый метод для анализа масс-спектров дейтериезамещённых многозарядных ионов полипептидов и белков, получаемых электрораспылением их растворов. Предположительно, метод позволяет определять вклады в наблюдаемые данные от различных структурных форм исследуемых биомолекул без предварительного разделения этих форм и регистрации их масс-спектров. Он основан на подтверждённой ранее независимости замещения «подвижных» атомов водорода (H) в структурно однородных молекулярных ионах атомами дейтерия (D). Приемлемая аппроксимация зарегистрированных данных линейной комбинацией минимально возможного числа H/D распределений пиков ионов данной биомолекулы при независимой замене подвижных H на D является результатом работы метода. На рисунке ниже приведён результат расчётов для апамина, полипептида из 18 аминокислот с молекулярной массой ~ 2026 Да, подвергнутого дейтеро-водородному замещению в газовой фазе на выходе из источника с электрораспылением растворов исследуемых биомолекул. Обнаружены 3 компоненты независимого H/D замещения в апаmine с вкладами ~ 57%, ~ 39% и ~ 5%, показанные текстурой с увеличивающейся плотностью в H/D распределениях 4-х, 3-х и 2-х зарядных ионов.



Аналогичные расчёты для данных, полученных до и после прекращения напуска  $\text{ND}_3$  в радиочастотный квадруполь на входе во времяпролётный масс-спектрометр с ортогональным вводом ионов демонстрируют преобладание единственной компоненты (около 98%) независимого H/D замещения в апаmine при отсутствии специально организованного дейтериеводородного обмена в газовой фазе. Это означает важность исключения или минимизации влияния газофазных процессов на получение информации о структурном составе ионов в жидкой фазе масс-спектрометрическим методом. Метод является новым и не имеет опубликованных аналогов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН, Программа фундаментальных исследований № 36.

## **Многоуровневые схемы идентификации материалов на базе метода ИК-фурье спектроскопии**

*Редькин Н.А., Лобачев А.Л.*

*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), Самара  
xiredn@mail.ru*

Определение покомпонентного состава материалов является сложной аналитической задачей. В состав материалов могут входить вещества различной природы, а идентификация каждого из них требует использования большого набора стандартных соединений или обширных спектральных библиотек. При этом решение задач определения происхождения материала, природы загрязнителя, соответствия свойств материала заявленным свойствам и других, может быть проведено без покомпонентного анализа материала по совокупности аналитических параметров.

Целью данной работы была разработка многоуровневой системы идентификации материалов, без проведения покомпонентного анализа, основанной на сочетании метода ИК-Фурье спектроскопии с методами разделения.

ИК-Фурье спектроскопия позволяет проводить идентификацию материалов по их спектрам. Однако, более информативным является использование сочетание метода ИК-Фурье спектроскопии с методами разделения.

Предложенная нами схема идентификации материалов состоит из трех этапов:

1. Сравнение спектра исходного образца с библиотечными.
2. Фракционирование образца методами экстракции или тонкослойной хроматографии с последующим ИК-Фурье спектроскопическим детектированием.
3. Сравнение соотношения интенсивностей частот поглощения в ИК спектрах образцов, проведение полуколичественных или количественных расчетов.

Предложенная схема позволяет поэтапно увеличивать объем необходимой аналитической информации при идентификации материала и минимизировать трудоемкость анализа. В большинстве случаев при сравнении материалов, например, косметических средств, эпоксидных смол и покрытий, технологических смесей, между собой достаточно проведения только первой и второй стадий.

## **Разработка методики количественного определения амлодипина в таблетках методом ИК-Фурье спектроскопии**

*Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лактюхин К.А.*

*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), Самара  
xiredn@mail.ru*

Амлодипин является сердечно-сосудистым лекарственным препаратом, который можно отнести к классу антагонистов кальция. Широкое распространение в медицинской практике привело к появлению на рынке лекарственных препаратов фальсификатов амлодипина, содержащих меньше действующего вещества, чем регламентируется указанным составом или не содержащих его вовсе. Определение амлодипина в лекарственных препаратах чаще всего проводят методом жидкостной хроматографии, поэтому разработка более простых и дешевых методов определения амлодипина в таблетированных препаратах является важной задачей.

Целью данной работы была разработка методики количественного анализа амлодипина методом ИК-Фурье спектроскопии в лекарственных препаратах и ее апробация на примере препаратов, приобретенных в розничной аптечной сети.

В работе была отработана процедура извлечения амлодипина из таблеток этанолом с последующим количественным определением методом ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании приставки диффузионного отражения и подготовки проб с бромидом калия.

Проверены такие критерии валидации, как линейность и робастность. Показано, что по этим позициям методика соответствует требованиям процедуры валидации.

Разработанная методика апробирована на препаратах, приобретенных в аптеках. Показано, что метод ИК-Фурье спектроскопии с использованием приставки диффузионного отражения пригоден для анализа однокомпонентных лекарственных средств «Амлодипин».



## **Анионит с иммобилизованной люмогаллионом для концентрирования ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II)**

*Татаева С.Д., Гаджибакарова З.М., Магомедов К.Э.  
Дагестанский государственный университет,  
г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия, ул. М. Гаджиева 43<sup>а</sup>  
anchemist@yandex.ru*

Возрастающая с каждым годом техногенная деятельность человека сопровождается увеличением выбросов токсичных элементов в окружающую среду. В связи с чем проблема мониторинга за состоянием окружающей среды в целом, и гидросферы, в частности, остается острой. Применяемые методы анализа не всегда удовлетворяют современным требованиям по экспрессности, точности и чувствительности обнаружения следовых количеств элементов-токсикантов. Использование методов предварительного концентрирования с применением полимерных комплексообразующих сорбентов позволяет выделить элемент или группу элементов из объема раствора сложного химического состава, снизить предел обнаружения, устранить или значительно уменьшить влияние макрокомпонентов.

Цель настоящей работы – изучение условий сорбции Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) из водных сред сорбентом на основе высокоосновного анионита АВ-17-8 с иммобилизованной люмогаллионом (ЛГ) в статическом и динамическом режимах [1].

Модификацию анионита, иммобилизацией люмогаллиона проводили по схеме, учитывая доступность и пространственное расположение функционально-аналитических группировок (ФАГ) азосоединений для ионов меди(II), кобальта(II), кадмия (II) и свинца(II).

Сорбцию ЛГ наблюдали по всей области кислотности (рН 2–12), с максимальной длинами волн (нм):  $\lambda_1 = 420$  (рН 2–4),  $\lambda_2 = 440$  (рН 4–8),  $\lambda_3 = 460$  (рН 8–12). Установлено, что наиболее полная сорбция происходит в области максимальной депротонизации реагента.

Равновесные концентрации ГН определяли фотометрически по максимальному светопоглощению ( $\lambda = 440$  нм). Статическая емкость сорбента (СЕС, ммоль/г) по люмогаллиону, рассчитанная по кривым насыщения составила 0,72. Максимальная адсорбция люмогаллиона наблюдается при встряхивании гетерогенной системы в течение трех суток.

Определены оптимальные условия сорбции Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) сорбентом АВ-17-ЛГ. Диапазон кислотности среды, со степенью извлечения элементов не менее 90% составил рН 8–10. Время достижения сорбционного равновесия при разных начальных концентрациях 25 мин.

В работе также изучена зависимость количества элемента в фазе АВ-17-ЛГ от начальной концентрации элемента в статическом режиме. На основании полученных данных построены изотермы сорбции, определены статические сорбционные емкости по элементам.

Исследована динамика сорбции ионов элементов на АВ-17-ЛГ. Через колонку пропускали растворы с различными начальными концентрациями Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) до «проскока». Рассчитана динамическая обменная емкость и коэффициент диффузии модифицированного анионита по элементам.

# Исследование свойств композитных (органонеорганических) катализаторов сочетанием методов молекулярной спектроскопии и обратного титрования

*Федорова О.В., Валова М.С., Корякова О.В., Мурашкевич А.Н.  
ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
Екатеринбург, fedorova@ios.uran.ru*

При поиске новых гетерогенных катализаторов стереоселективного синтеза органических соединений, обладающих биологической активностью, мы сталкиваемся с проблемой аттестации поверхности полученных композитов. В качестве катализаторов стереоселективной реакции Биджинелли нами впервые исследованы органонеорганические композиты, полученные путем добавления органических кислот (в том числе хиральных) в процессе золь-гель синтеза неорганических оксидов. В качестве органических добавок исследовали 2-хлор-нитробензойную, терефталевую, *L*-винную и *S*-миндальную кислоту. Ранее было показано, что сочетание методов ИК, обратного титрования и элементного анализа позволяет оценить природу, количество активных центров на поверхности смешанных наноразмерных оксидов  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и способ взаимодействия молекулы-зонда с композитом [1–3]. В этой работе исследована возможность применения вышеуказанных методов для аттестации оксидов титана-кремния, модифицированных органическими кислотами. Для этих композитов среднее количество основных активных центров составляет 0.3–0.6 ммоль/г. Обнаружено увеличение основных центров от 0.01 до 0.19 ммоль/г после удаления кислоты-модификатора (промывания) относительно немодифицированного оксида.

Показано, что при сорбции молекулы-зонда бензойной кислоты на поверхности смешанных наноксидов в ИК спектрах исчезают полосы  $\nu_{\text{C=O}}=1700, 1674 \text{ см}^{-1}$  и появляются полосы с максимумами  $1696 \text{ см}^{-1}, 1415 \text{ см}^{-1}$  колебаний  $\text{COO}^-$  группы, четыре полосы колебаний  $\text{C=C}$  ароматического кольца  $1603, 1584, 1493$  и  $1454 \text{ см}^{-1}$  практически не изменились. Бензойная кислота склонна образовывать стабильные ионные соединения на поверхности оксидов за счет координационно ненасыщенных атомов титана или кислорода. [2, 3]. По данным титрования, УФ спектроскопии и элементного анализа показано, что бензойная кислота сорбируется в присутствии органических кислот. Например, терефталевая и бензойная кислоты образуют димеры, о чем свидетельствует присутствие полос водородных связей  $2670, 2553 \text{ см}^{-1}$  и полосы  $\delta(\text{OH}) 1286 \text{ см}^{-1}$ . Сорбция бензойной кислоты подтверждается данными ЭА и УФ спектроскопии.

Таким образом, показана возможность определения основных активных центров, как с помощью обратного титрования, так и по данным УФ спектрометрии, что позволяет уменьшить ошибку определения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-53-00026-Бел\_а).*

## *Библиографические ссылки*

1. В.Н. Бородин. Журн. физ. хим., 51 (1977) 928–929.
2. М.С. Валова, О.В. Корякова, А.И. Максимовских, О.В. Федорова, А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, Активные центры поверхности наноразмерных композитов  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 3. С. 402–407.
3. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издательство иностранной литературы. 1963. 590 с.

## Спектрофотометрическое определение констант протолиза функциональных групп триарилметановых красителей

*Хальзова С.А.<sup>1</sup>, Андреев С. А.<sup>1</sup>, Зяблов А.Н.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>МУП «Очистные сооружения» Борисоглебского городского округа, г. Борисоглебск, Воронежская область*

*<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж  
ahalzov@mail.ru*

При разработке новых и модернизации существующих методик определения содержания пищевых красителей в продуктах питания необходимо изучить их физико-химические свойства и, в первую очередь, кислотно-основные. Величина рК используется в различных химических и биохимических исследованиях, так как в литературе отсутствуют данные по величинам констант протолиза многих синтетических красителей, то их определение является актуальной задачей. Триарилметановые красители имеют хромофорные функциональные группы, поэтому для определения рК протолиза можно использовать спектрофотометрический метод.

Целью работы было определение констант протолиза функциональных групп триарилметановых красителей спектрофотометрическим методом.

В работе использовали красители: синий патентованный V (E131), синий блестящий FCF (E133), зеленый S (E142). Для определения спектральных характеристик использовали спектрофотометр «ПЭ-5300В» (г. Санкт-Петербург). Спектрофотометрический анализ водных растворов красителя E131 в интервале рН 6,5–13 показал, что наблюдается смещение полос поглощения в сторону более коротких волн. Такое смещение полосы поглощения можно объяснить перераспределением электронной плотности при отщеплении протона от гидроксильной группы, которая находится в мета-положении к центральному атому углерода. При рН < 7, напротив, наблюдается смещение полосы поглощения в сторону более длинных волн из-за протонирования сульфогрупп и увеличения электронной плотности. Экспериментально установлены значения  $\lambda_{\max}$  и коэффициент молярного поглощения ( $\epsilon$ ) синтетических красителей при разных условиях и математически рассчитаны константы протолиза триарилметановых красителей: E131 (3,11; 7,50; 9,15), E133 (1,93; 7,58; 9,87), E142 (1,81; 7,65; 8,77). На основании полученных рК построены диаграммы распределения ионных форм красителей. В зависимости от рН триарилметановые красители находятся в водном растворе в виде однозарядных катионов ( $H_3R^+$ ), биполярных ионов ( $H_2R^\pm$ ) или 1–2-х зарядных анионов ( $HR^-$ ;  $R^{2-}$ ).

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что спектрофотометрия является идеальным методом для определения констант протолиза функциональных групп синтетических красителей.

## ЯМР $^1\text{H}$ -спектроскопическое исследование ионообменника пищевого красителя E129 с цетилпиридиний хлоридом

*Чернова Р.К., Федотова О.В., Каневская И.В., Варыгина О.В.*

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,  
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии, г. Саратов  
varigini@mail.ru*

Для создания ионоселективного электрода на синтетический пищевой краситель (СПК) E129 «Красный очаровательный АС» получен ионообменник – труднорастворимое соединение красителя с длинноцепочным катионным поверхностно-активным веществом (кПАВ) цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ). Взаимодействие СПК - E129 с катионами цетилпиридиния протекает в несколько стадий. Рассмотрены три стадии образования и растворения ионообменника E129 с катионами цетилпиридиния.

Методом спектра мутности показано образование в системе E129-ЦП твердой фазы ассоциата, агрегации частиц во времени и растворения осадка в избытке цетилпиридиния хлорида. Установлена природа наблюдаемых явлений. Выявлены оптимальные условия получения труднорастворимого ионообменника.

Впервые проведено ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопическое исследование ионообменника E129(ЦП)<sub>2</sub> в дейтерированном хлороформе ( $\text{CDCl}_3$ ). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре чистого цетилпиридиний хлорида наблюдаются: мультиплетный сигнал трех протонов метильной группы при 0.83 м.д., серия мультиплетов в области 1.18–1.29 м.д., триплеты при 1.99 м.д., 4.96 м.д. и мультиплет при 2.58–2.67 м.д., соответствующие по суммарной интегральной интенсивности тридцати метиленовым протонам алифатической части молекулы. Слабополярная часть спектра представлена сигналами пяти ароматических протонов пиридиниевого кольца в виде двух (8.13 м.д., 8.48 м.д.) и дублета (9.50 м.д.,  $J=5.6$  Гц), соответствующего сигналам протонов в орто-положении гетерокольца. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре ассоциата цетилпиридиний хлорида с динатриевой солью 6-гидрокси-5-[(2-метокси-5-метил-4-сульфобензил)-азо]-2-нафтален-сульфоновой кислоты – E129, существующей в анти-конфигурации отмечаются все сигналы, характерные для цетилпиридиний-катиона, также сигналы дианиона красителя, а именно: синглеты трех протонов метильной и метоксильной групп при 2.65 и 3.97 м.д. соответственно, три синглета при 7.71 м.д., 7.81 м.д., 8.07 м.д. и четыре дублета при 6.67 м.д. ( $J=9.6$  Гц), 7.63 м.д. ( $J=9.6$  Гц), 7.93 м.д. ( $J=8.4$  Гц), 8.46 м.д. ( $J=8.4$  Гц), отвечающие семи протонам ароматической системы диазосоединения. Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии позволяют судить об образовании ионного ассоциата красителя с цетилпиридиний-катионом, о чем говорит смещение сигналов последнего в более сильное поле на 0.2–0.3 м.д. для протонов пиридиниевого кольца и 0.05–0.15 м.д. для метиленовых протонов и их уширение. Удвоение их интегральной интенсивности говорит о связывании в ассоциате двух молекул алкилпиридиния с одной молекулой диазокрасителя. Отсутствие в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре сигнала фенольной гидроксильной группы, вероятно, объясняется ее вовлечением во внутримолекулярную водородную связь с одним из атомов азота диазфрагмента.

Спектр диффузионной упорядоченной спектроскопии (DOSY) позволил установить коэффициент диффузии ( $D$ )  $2.1 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с для всей совокупности сигналов ЯМР  $^1\text{H}$  спектра, свидетельствуя о том, что данное вещество существует в виде ассоциата. При этом коэффициент диффузии индивидуального цетилпиридиний хлорида  $3.9 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с.

## Применение ЯМР спектроскопии в разработке методологии мицеллярной экстракции и спектрофотометрическом определении синтетических красителей в продуктах питания

*Шестопалова Н.Б.<sup>1</sup>, Чернова Р.К.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России, г. Саратов

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов  
*shestopalovanb@yandex.ru*

Мицеллярная экстракция на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) является современной экологически безопасной альтернативой традиционной экстракции органическими растворителями. При разработке методик экстракционного извлечения в сочетании со спектрофотометрическим методом детектирования необходимо учитывать определенные требования к мицеллярной фазе-экстрагенту, одним из которых является оптическая прозрачность в УФ и видимом диапазоне. Метод ЯМР спектроскопии в сочетании с поляризационной микроскопией позволяет идентифицировать самоорганизующиеся структуры в системах, содержащих нПАВ, обладающих различной оптической прозрачностью.

В настоящей работе <sup>2</sup>H ЯМР спектроскопия применена для определения структуры мицеллярной фазы, образующейся в системах нПАВ – H<sub>2</sub>O и нПАВ - H<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в политермическом режиме фазового разделения и перевода ее в состояние, пригодное для фотометрирования.

В качестве нПАВ использовали полиоксиэтилированный алкилфенол ОП-10. Установлена универсальная экстрагирующая способность ОП-10 в отношении более 60 синтетических красителей различных классов, отличающихся гидрофобностью, зарядом ионных форм. Экспериментально установлены значения температур расслоения в системах (ОП-10) – H<sub>2</sub>O и (ОП-10) - H<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которые составили 89 и 69°C соответственно (C(ОП-10) – 10%, C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 0,2M). Термогравиметрически определено содержание воды в мицеллярных фазах: 75 и 57%.

Для установления структуры мицеллярной фазы методом <sup>2</sup>H ЯМР спектроскопии использовали фазы, полученные в системах D<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ЯМР спектр мицеллярной фазы, выделенной в системе D<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O представлял собой узкий синглет, характерный для изотропных растворов, что может свидетельствовать о наличии в структуре сферических и стержнеобразных мицелл. ЯМР спектр мицеллярной фазы, выделенной в системе D<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> представлял собой дублет, свидетельствующий о наличии анизотропной фазы с характерной гексагональной упаковкой мицелл. Анизотропия (текстура веерного типа) и изотропия (однородная черная картина) мицеллярных фаз подтверждена методом поляризационной микроскопии. Методом <sup>2</sup>H ЯМР спектроскопии определена температура фазового перехода из анизотропного в изотропное состояние, которая составила 33±2°C.

Проведенные исследования позволили разработать способ перевода фазы-экстрагента в состояние, пригодное для непосредственного фотометрирования экстракта: разбавление водой до концентрации ПАВ 25% и гомогенизация при нагревании 40–50°C. Приведена методология применения систем нПАВ - H<sub>2</sub>O – электролиты для мицеллярной экстракции синтетических пищевых красителей с последующим фотометрическим определением в напитках, кондитерских изделиях, десертах. Показаны преимущества мицеллярной экстракции перед другими методами извлечения, применяемыми для пищевой продукции.

## **Роль спектроскопических методов в анализе наночастиц и наноматериалов**

*Штыков С.Н.*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов  
shtykovsn@mail.ru*

Следует различать методы анализа химического состава наночастиц и наноматериалов и методы характеристики их размера и формы. Взаимосвязь этих двух задач для твердых нанообъектов связана с тем, что их размеры, форма и химический состав определяют положение аналитического сигнала в соответствующей шкале (длин волн, электрохимических потенциалов) и его интенсивность. В свою очередь в области анализа химического состава существуют также две разные задачи: определение их содержания в различных традиционных объектах и анализ химического состава самих наночастиц и наноматериалов. К традиционным объектам относятся окружающая среда, куда они попадают в результате природных процессов (пожаров, извержения вулканов, пыльных бурь), образуя аэрозоли, которые создают угрозу живым системам. Другой их источник в атмосфере – антропогенное загрязнение (добыча минерального сырья в карьерах, шахтах, работа теплоэлектростанций, сжигание отходов, автомобильный транспорт, производство самих наночастиц), роль которого постоянно растет. Еще одним антропогенным источником наночастиц, с которыми сталкивается человек, – их применение для улучшения качества потребительских и промышленных товаров и устройств, например кремов от загара, содержащих наночастицы оксидов титана и цинка, смазочных масел, тканей, фармпрепаратов, источников тока, предметов наноэлектроники и т.д. Одной из основных причин необходимости определения концентрации наночастиц в указанных традиционных объектах являются их сверхмалые размеры, высокая реакционная способность, легкое проникновение через биологические барьеры и возможное токсическое действие на организм человека и других живых существ. Поскольку перечисленные объекты являются традиционными для химического анализа, то и определение в них концентрации наночастиц будет включать традиционные процедуры, связанные с отбором пробы, выделением фракции наночастиц капиллярным электрофорезом или в поперечном поле и определением методами ИСП-АЭС, ИСП-МС или ААС.

Анализ наночастиц и наноматериалов может включать несколько вариантов: элементный анализ химического состава наноразмерных пленок или наноразмерных слоев поверхностей, элементный анализ среднего химического состава порошкообразных объектов и элементный анализ химического состава отдельных наночастиц. В первом случае широко используются такие методы как рентгеновская фотоэлектронная, оже-электронная спектрометрия, вторичная ионная масс-спектрометрия и сканирующая зондовая микроскопия (АСМ и СТМ), а также низкоэнергетическое рассеяние ионов. Определение среднего состава массива порошкообразных наночастиц проводят методами ИСП-АЭС и ИСП-МС после их переведения в раствор. Относительно недавно появился метод анализа единичных наночастиц без их переведения в раствор, основанный на использовании ИСП-МС в сочетании с капиллярным электрофорезом или фракционированием в поперечном поле. В докладе будут рассмотрены возможности и области применения всех указанных методов в анализе наночастиц и наноматериалов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, (проект № 18-03-01029а).*

## V. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

### Исследования в обоснование методики анализа химической чистоты препарата $^{177}\text{Lu}$ атомно-эмиссионным спектральным методом

*Абзябарова Л.И.<sup>1</sup>, Хамдеев М.И.<sup>2</sup>, Ерин Е.А.<sup>1</sup>, Хусаинов Д.Т.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

*Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ*

*<sup>2</sup>АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов» Россия, Ульяновская обл. г. Димитровград, Западное шоссе д. 9 hamdeev@niiar.ru*

Радионуклид Lu-177 ( $T_{1/2} = 6,734$  дня) является весьма перспективным в современной ядерной медицине для диагностики и терапии онкологических заболеваний.

В АО «ГНЦ НИИАР» организовано опытное производство препарата Lu-177, важной составляющей которого является изготовление химически чистого препарата. При разработке новых радиохимических технологий требуется аналитическое обеспечение на всех стадиях технологического процесса. В соответствии с фармакопейной статьей EuPh 9.3 анализируемыми параметрами в препарате Lu-177 является удельная активность, радиохимическая и химическая чистота.

Для аналитического обеспечения технологии производства препарата Lu-177, в части определения катионных примесных элементов, используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником спектров.

Цель работы – проведение исследования в обоснование методики анализа химической чистоты препарата Lu-177 атомно-эмиссионным спектральным методом.

Основываясь на требованиях POLATOM, Европейской фармакопеи (Ph. Eur. 9th) 9-е издание и Государственной Фармакопеи РФ XIII, определен список анализируемых элементов – Cu, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Cd, As, Al, Cr, Ti, Yb, Ca, Mg, Si.

С целью устранения влияния состава пробы, уменьшения взаимного влияния элементов на результаты количественного анализа, изучены различные реагенты, для выбора спектроскопического буфера.

Исследовано влияние выбранных спектроскопических буферов на интенсивность примесных элементов при анализе химической чистоты препарата Lu-177; проведен выбор оптимальных режимов (параметров) дугового разряда (сила тока и время экспозиции), изучены кинетические кривые выгорания элементов в дуговом разряде.

В результате проведенных исследований качестве спектроскопического буфера выбран  $\text{BaCl}_2$ . Оптимальным режимом дугового разряда для методики анализа химической чистоты препарата Lu-177 атомно-эмиссионным спектральным методом является сила тока 10 А и время экспозиции 15 секунд.

Полученные данные легли в основу разработанной и метрологически аттестованной методики измерений химической чистоты препарата Lu-177 атомно-эмиссионным спектральным методом. Разработанная методика используется для паспортизации опытных партий препарата Lu-177.

## Определение массовой концентрации марганца в антифрикционном термостойком графите марки АТГ

Антонов Д.О.

ООО «ГрафитЭл-МЭЗ», Москва, d.antonov3756@gmail.com

Антифрикционный термостойкий графит марки АТГ применяется для торцевых, радиальных и радиально-торцевых уплотнений масляных полостей авиационных газотурбинных двигателей, и других пар трений, работающих при температурах до 650°C, скоростях скольжения до 160 м/с, в среде воздуха или масла. Повышенная стойкость к окислению графита АТГ обусловлена защитным действием соединений фосфора. Для повышения стойкости к окислению графитовые заготовки пропитывают раствором дигидроортофосфатом марганца (соль МАЖЕФ).

Одним из основных параметров, определяемых при производстве и при контроле качества графита АТГ является массовая содержание марганца в заготовках. Количество марганца в заготовка является индикатором качества пропитки материала. Диапазон концентраций марганца составляет от 0,1 до 1% масс.

Разработаны и применяются в промышленности, методы контроля содержания марганца, основанные на фотометрии раствора, титровании раствора и рентгенофлуоресцентном анализе. Каждый из этих методов не лишен недостатков. Время необходимое для получения результата фотометрическим методом или титрованием составляет 3–4 часа, и требует дорогостоящих реагентов, таких как нитрат серебра. Оба метода требуют весьма больших порошкообразных навесок проб, более одного грамма, и длительного разложения пробы для растворения марганца в концентрированных кислотах.

Автором предложен метод атомно-эмиссионного определения массовой концентрации марганца в графите марки АТГ в пределах от 0,1 до 1% масс. Источником излучения служит дуга постоянного тока. Порошкообразные образцы анализируются непосредственно, без разбавления или концентрирования. Метод реализован на атомно-эмиссионном спектрометре, состоящем из дифракционного спектрографа ДФС-8-2 с решеткой 600 шт./мм, генератора УГЭ-4 со штативом УШТ-4; многоканального оптического регистратора спектров МОРС-6.

При разработке метода было установлено, что при выборе силы тока дуги порядка 16 А, масса навески пробы 25 мг, аналитическая линия марганца 293,306 нм. При анализе динамики возбуждения спектров как на образцах графита АТГ, так и на искусственных образцах, состоящих из высокочистого графита, смешанного с высокочистым оксидом марганца (IV), для регистрации был выбран отрезок 24÷33,6 с. Для градуировки были выбраны концентрации марганца 0,1%, 0,3%, 0,1%, 1% масс. В качестве источника марганца, оксид марганца (IV), как наиболее доступный реагент марганца класса ОСЧ. При очевидном различии источников марганца в графите АТГ и в стандартных образцах, различия в характере кривых возбуждения спектров не обнаружено. Полученные градуировочные зависимости, наиболее точно описываются линейными или квадратичными функциями. Относительное стандартное отклонение составило 1–10%.

При разработке метода были проведены испытания случайно отобранного образца графита АТГ фотометрическим методом в лаборатории ООО «ГрафитЭл-МЭЗ» и рентгенофлуоресцентным методом на приборе Carl Zeiss VRA-30 в Испытательном Центре ОАО НИИГрафит.

Предложенная методика определения содержания марганца в графитах марки АТГ позволило сократить время анализа с 4 часов до 10 минут. Это позволило значительно сократить время, необходимое для подготовки продукции к приемосдаточным испытаниям. При этом методика имеет высокую степень достоверности, что подтверждается межлабораторными испытаниями.



## Прямое атомно-абсорбционное определение лития в автомобильных бензинах

*Балак Г.М., Кузнецова О.Ю., Кушнарева Ю.И., Приваленко А.Н.  
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», г. Москва  
25gosniihim@mil.ru*

Необходимость соблюдения требований современных нормативных документов (НД) к качеству автомобильных бензинов (АБ) о недопустимости присутствия в их составе металлосодержащих присадок, с одной стороны, и формальная возможность вовлечения в АБ присадок на основе соединений металлов, не поименованных в НД, в связи присутствием в списке нормируемых показателей качества АБ ограничений по содержанию только трех металлов – свинца, марганца и железа, – а также наличие антидетонационных свойств у соединений ряда других металлов, в частности лития (Li), – с другой, определяют актуальность контроля за содержанием литийсодержащих антидетонаторов (ЛСА) в составе АБ. Это обусловлено также негативными эффектами, которые сопровождают применение ЛСА, к числу которых относятся образование отложений во впускном тракте системы топливоподачи, на поверхности деталей цилиндропоршневой группы двигателя, в системе отвода и каталитической нейтрализации отработавших газов, а также гидролитическая нестабильность карбоксилатов Li, являющихся компонентами известных ЛСА, их вымываемость из состава АБ при контакте с водой.

Присутствие ЛСА в составе АБ может рассматриваться в качестве идентификационного признака бензинов, не соответствующих требованиям НД, а Li из их состава – как элемент-индикатор принадлежности АБ к числу таковых. При этом разработка простых в реализации и высокопроизводительных методов определения Li из состава ЛСА является способом предупреждения прецедентов применения АБ, их содержащих, в технике.

Известный пламенно-фотометрический метод определения Li в АБ из состава карбоксилатов включает этап их минерализации, что обуславливает высокую продолжительность анализа; предел обнаружения Li 3 мг/дм<sup>3</sup>, S<sub>r</sub> 0,12.

Прямое определение Li в АБ авторами предложено проводить методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Соответствие состава аналита в исследуемом и градуировочных растворах обеспечено использованием для их приготовления стандартного образца состава Li в форме карбоксилата Conostan Oil Analysis Standards (SCP Science). При определении Li в концентрации более 10 мг/дм<sup>3</sup> в качестве раствора сравнения и растворителя для приготовления проб и градуировочных растворов использован изопропанол; степень разбавления проб АБ равна 50. Устранение обнаруженного влияния матрицы АБ на результаты определений Li в концентрации менее 10 мг/дм<sup>3</sup> при более низких степенях разбавления достигнуто вовлечением в состав раствора сравнения и растворителя аликвот АБ, не содержащего Li, либо модельного АБ, в качестве которого предложена смесь изооктана, толуола, циклогексана и н-гептана (50 : 30 : 10 : 10 об. ч.), в соответствующих концентрациях. Минимальная определяемая концентрация Li в АБ 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, S<sub>r</sub> 0,09 (0,95; 3). Правильность результатов определений определена методом «введено-найдено». Метод характеризуется простотой выполнения и высокой производительностью, что определяет его применимость при необходимости проведения массовых анализов с целью вынесения заключений о соответствии качества образцов АБ требованиям НД и о возможности применения АБ в технике.

Соединения лития были использованы в составе разработанных в период с 2000–2005 гг. присадок марок Ликар (смесь соли лития и кислородсодержащих соединений) и Литон (раствор смеси указанных компонентов в ацетоне), обладающих достаточно высокой антидетонационной эффективностью, – прирост значений октанового числа АБ по

моторному и исследовательскому методам при концентрации, лития 40 мг/дм<sup>3</sup> составляет 2–3 пункта. В настоящее время в связи с указанной формальной возможностью использования альтернативных антидетонаторов в АВ интерес к ЛСА возник вновь, что в частности коррелирует с возобновлением исследований, направленных на разработку способов получения новых растворимых в топливе соединений лития и с появлением соответствующих предложений на рынке топливных присадок.

Одним из объектов исследования при осуществлении контроля качества и идентификации ГСМ, применяемых в объектах авиационной техники, являются противоводокристаллизационные жидкости (ПВКЖ) на основе этилцеллозольва (ЭЦ) – жидкость «И» (этилцеллозольв технический) и жидкость «И-М» (продукт ассоциации ЭЦ и метанола, взятых в равных массовых частях). Привнесение примесей посторонних веществ/продуктов в состав ПВКЖ приводит к снижению их эффективности и может иметь следствием непрогнозируемое кристаллообразование в объеме топлива при соблюдении норм введения в него ПВКЖ. Детектирование и идентификация примесей в ПВКЖ, в том числе при анализе их микроколичеств, особенно актуальное при расследовании прецедентов отказов техники, позволит выявлять источники и устранять причины привнесения примесей в состав ПВКЖ, что является одним из условий обеспечения безопасности эксплуатации воздушных судов. С учетом особенностей порядка применения ПВКЖ в качестве наиболее вероятных их контаминантов могут рассматриваться топлива для реактивных двигателей (ТРД).

Определение примесей ТРД в ПВКЖ на основе ЭЦ авторами предложено проводить методом капиллярной газовой хроматографии. При анализе смесей кондиционных ПВКЖ марок «И» и «И-М» с ТРД марок ТС-1 и РТ на неполярной колонке с пламенно-ионизационным детектированием в оптимизированном режиме программируемого нагрева термостата колонки достигнуто разделение компонентов ПВКЖ – ЭЦ и метанола – и компонентов ТРД, а также установлен диапазон значений времени удерживания компонентов смесей, в том числе единый для компонентов ТРД указанных марок, составляющий от 17,5 до 32,0 мин в условиях эксперимента. Наличие на хроматограммах анализируемых проб участка, регистрируемого в указанном диапазоне и имеющего характеристичный для ТРД профиль, представленный совокупностью пиков *n*-алканов и изопарафино-нафтенно-ароматическим фоном, принято в качестве идентификационного признака присутствия в составе ПВКЖ примесей ТРД. Количественное определение ТРД при содержании более 0,5 % об. проводят по градуировочной зависимости суммарной площади указанного участка хроматограмм от концентрации ТРД в смесях.

Для оперативного обнаружения примесей ТРД в ПВКЖ разработан соответствующий экспресс-метод, основанный на принципах тонкослойной хроматографии. Разделение компонентов анализируемых проб проводят на пластинах с сорбентом силикагель с флуоресцентным индикатором в восходящем режиме элюирования в системе гептан : ацетон (10 : 1), проявление хроматограммы – в УФ-свете при длине волны 254 нм. Идентификационным признаком присутствия в ПВКЖ примесей ТРД является наличие на хроматограммах парных пятен, значения  $R_f$  которых составляет 0,89 и 0,77. Минимальная определяемая концентрация – 1,0 % об.

Разработанные методы могут быть использованы в целях контроля качества ПВКЖ, в том числе в полевых условиях, и для обоснования принятия решений о необходимости корректировки их концентрации, вовлекаемой в состав ТРД при заправке воздушных судов.

## **Актуальные аспекты атомно-спектральных методов анализа чистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья**

*Барановская В.Б.<sup>1,2</sup>, Еськина В.В.<sup>2,3</sup>, Кошель Е.С.<sup>2,3</sup>, Карпов Ю.А.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
baranovskaya@list.ru*

*<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

*<sup>3</sup>Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва*

Опыт применения атомно-спектральных методов для анализа неорганических веществ и материалов позволяет особо выделить их из всего многообразия аналитических методов. XIX век ознаменовался появлением атомно-эмиссионного метода анализа, в середине XX века его дополнил атомно-абсорбционный метод. Широкие аналитические возможности и высокие метрологические характеристики этих методов подтверждаются большим количеством научных статей того времени и уровнем стандартизованных методик с их использованием. Однако, в конце XX века начала успешно применяться масс-спектрометрия с различными источниками ионизации и рекордными показателями по чувствительности, вытесняя такие методы как дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (ДАЭС) и атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС). Во многом это происходило по причине несовершенства спектральной аппаратуры, ограниченности возможностей обработки спектра и прочих технических недостатков.

Развитие науки и технологий в XXI веке предъявляет новые требования к составу материалов и соответственно к методам анализа. Требуются многоэлементные, чувствительные, технически и экономически доступные инструментальные методы. Благодаря новым аппаратным разработкам отечественных и зарубежных ученых методы ДАЭС и ААС, в полной мере отвечающие этим требованиям, вернулись в приборные парки российских лабораторий и используются в современных исследованиях, направленных на контроль качества перспективных материалов и экологически значимых объектов.

Данный доклад посвящен исследованиям и разработкам в области современных методов атомно-спектрального анализа применительно к чистым веществам и возвратному металлсодержащему сырью с использованием нового поколения атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектрометров. Рассмотрены аналитические возможности методов применительно к объектам, по существу, противоположным по своим особенностям и целям исследования. Показаны возможности их комбинирования для достижения улучшенных метрологических характеристик разработанных методов анализа.

*Работа (дуговой атомно-эмиссионный анализ) выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований, работа (атомно-абсорбционный анализ с НИС) выполнена в рамках проекта РФФИ 17-03-01014.*

# Одновременный многоэлементный анализ природных и биологических объектов на атомно-абсорбционном спектрометре с источником непрерывного спектра

*Болдова С.С.<sup>1</sup>, Лабусов В.А.<sup>1,2</sup>, Кацков Д.А.<sup>3</sup>, Неклюдов О.А.<sup>1</sup>, Ващенко П.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника»*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск*

<sup>3</sup>*Технологический университет, Претория, ЮАР*

*kurilsvet@gmail.com*

В атомно-абсорбционном спектрометре «Гранд-ААС» [1] информацию о спектральном составе паров при 1–2 секундном импульсе электротермической атомизации пробы регистрируют с помощью двух гибридных сборок линеек фотодетекторов. Таким образом, около 60 тыс. измерительных каналов анализатора МАЭС одновременно регистрируют спектры поглощения в спектральных областях 190–350 и 350–780 нм с разрешением 10 и 30 пм соответственно, и быстродействием 500 спектров/с (рисунок). Это позволяет проводить многоэлементный анализ природных, биологических и других образцов одновременно. Использование площади линии поглощения, а также алгоритма линейаризации позволили расширить линейный участок градуировочного графика до 4-х порядков концентрации при пределах обнаружения до сотых долей мкг/л. Кроме того, такой прибор позволяет определять редкоземельные элементы и неметаллы по молекулярным спектрам поглощения. В данной работе показаны возможности прибора на примере анализа таких объектов, как природные воды, растворы геологических проб и др.

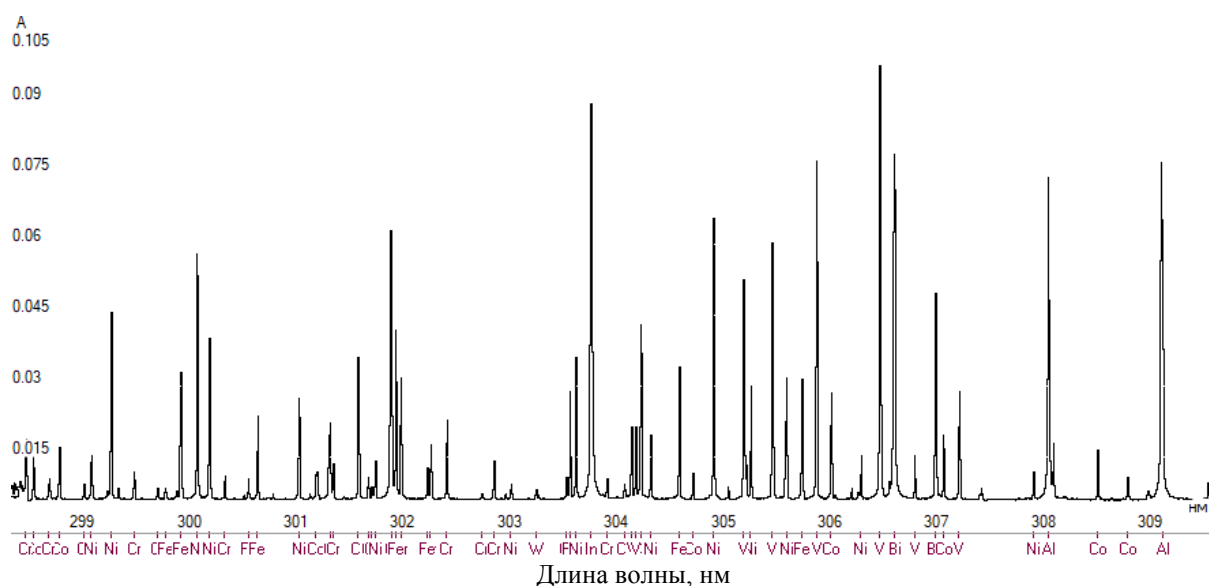


Рисунок – Участок спектра поглощения (2 тыс. измерительных каналов) паров сухого остатка многоэлементного раствора пробы, содержащей 312 мкг/л каждого из 29 металлов

## *Библиографические ссылки*

1. Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. *Аналитика и контроль*. 2018. Т.22. № 4. 451.

## Устранение спектральных помех при одновременном атомно-абсорбционном определении элементов

*Болдова С.С.<sup>1,2</sup>, Кацков Д.А.<sup>3</sup>, Лабусов В.А.<sup>1,2,4</sup>, Неклюдов О.А.<sup>1,2</sup>, Ващенко П.В.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск*

*<sup>2</sup>ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск*

*<sup>3</sup>Технологический университет, Претория, ЮАР*

*<sup>4</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск  
kurilsvet@gmail.com*

Практика применения атомно-абсорбционных спектрометров «Колибри-ААС» (рисунок) и «Гранд-ААС» при анализе объектов природного, биологического и техногенного происхождения, позволила выявить основные проблемы методологии одновременного многоэлементного определения с электротермической атомизацией. Среди этих проблем наиболее значимыми являются возможности расширения диапазона концентраций основных и примесных компонентов проб и подавления или коррекции спектральных помех, возникающих при испарении анализируемого вещества. Предлагаемые нами решения включают усовершенствование атомизатора и разработку нового алгоритма обработки спектров поглощения паров пробы. В частности, за счет применения графитовой печи с балластом повышена степень атомизации молекулярных паров легколетучих элементов; алгоритм расчетов включает учет непрерывного спектрального фона, вызванного парами пробы, коррекцию флуктуаций абсорбции, связанных с источником излучения или нагревом печи, линейризацию градуировочных графиков, а также исключение из спектров характерных структурированных молекулярных полос или мешающих линий. Технология измерений апробирована на примерах анализа грунтовых вод, стандартных образцов крови и мочи, а также растворов редкоземельных элементов и металлов платиновой группы.



Рисунок – Внешний вид атомно-абсорбционного спектрометра «Колибри-ААС»

## Определение примесей в цветных металлах и сплавах методом ЭТААС

*Бурьлин М.Ю., Копейко Е.С.*

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»*

*350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

*kopeikoelena@yandex.ru*

Высокочистые цветные металлы и сплавы на их основе широко востребованы для производства многих необходимых изделий. Их физические, химические и механические свойства нередко ухудшаются в присутствии примесей или несоблюдения пропорций при добавлении легирующих компонентов в используемые материалы и сырье.

В настоящей работе изучена возможность применить метод электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии для определения примесных элементов (As, Bi, Sb, Sn, Pb) в материалах на основе алюминиевой, медной и никелевой матриц. Определена зависимость аналитических сигналов аналитов от величины избытка матричного компонента и оптимизированы температуры стадий пиролиза и атомизации. Обоснована возможность применения градуировочных зависимостей, построенных по стандартным растворам без добавления матричных компонентов при определении примесей до их содержания  $10^{-4}\%$ . При определении меньших количеств необходимо добавление матричного элемента в градуировочные растворы. В ходе проведенных исследований показана возможность определения As, Bi, Sb, Sn, Pb на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-5}\%$ . В отличие от рекомендуемого пламенного варианта атомно-абсорбционной спектроскопии при этом не требуется применение трудоемкой процедуры отделения аналитов.

Методики апробированы на стандартных образцах меди черновой (VSM 14-5), бронзы (VSM 14-6), никеля (VSN2-2) и алюминия (VSA4-2) (все «Виктори-Стандарт», Россия). Относительная погрешность составила не более 15%, значение относительного стандартного отклонения – не более 0,06.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-00181).*

## **Сорбционное ЭТААС определение Pd и Hg в природных и питьевых водах с дозированием твердых проб сорбентов на основе модифицированных силикагелей**

*Бурылин М.Ю., Галай Е.Ф., Комаров А.С.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
komarov526@gmail.com*

Изучена возможность электротермического атомно-абсорбционного определения Hg и Pd в природных и питьевых водах после концентрирования силикагелями с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазидными и азогидразонными группами [1, 2] и последующим дозированием их в виде навесок твердых проб. Установлены оптимальные режимы программы электротермической атомизации элементов, которые позволяют добиться устранения влияния матрицы силикагеля. Так, при определении ртути термостабилизация элемента сохраняется до 125°C. По этой причине исключена стадия пиролиза. Атомизацию элемента проводили при 600°C. При более высоких температурах проявляется некорректируемое неселективное поглощение. Для Pd максимально допустимые температуры стадии пиролиза 1200°C, а оптимальная температура атомизации 2300°C. Максимально допустимые массы навесок, вводимые в графитовую платформу, не должны превышать 1 мг.

Обоснована возможность использования градуировочной зависимости, построенной по стандартным растворам определяемого элемента при определении Pd в сорбенте на основе модифицированного силикагеля. При определении Hg необходимо использовать градуировочную зависимость, построенную по навескам сорбента, содержащего определяемый элемент (после сорбции известного количества ртути). Диапазон линейных градуировочных зависимостей (мкг/дм<sup>3</sup>): 20–120 для Hg, 10–220 – для Pd.

Сопоставлены метрологические характеристики результатов определений элементов по двум способам дозирования твердых проб силикагелей после сорбции ртути и палладия: в виде суспензий и введения навесок пробы с помощью автоматического устройства ввода твердых проб. Установлено, что во втором случае возможно введение больших (почти на порядок) масс анализируемого материала, за счет чего достигаются меньшие пределы обнаружения аналитов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-00181).*

### *Библиографические ссылки*

1. Konshina D.N. и др. // Separation Science and Technology, 2016. V. 51. №7. P. 1103.
2. Konshina D.N. и др. // Analytical Letters, 2014. V.47. №16. P. 2665.

## **Характеристики перманентных химических модификаторов на основе карбида тантала для ЭТААС определения легколетучих элементов**

*Бурылин М.Ю., Спицын Н.Ю., Яценко А.В.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
tolik.yatsenko97@mail.ru*

Перманентная химическая модификация широко применяется в практике атомно-абсорбционного анализа. На сегодняшний день основным способом обработки поверхности графитовой трубки является дозирование растворов модификаторов с последующей их термической обработкой. Один из способов повышения эффективности их действия это введение в систему активированного угля.

В работе исследованы характеристики перманентных химических модификаторов (ХМ), полученных обработкой в графитовой трубке суспензии смеси оксида тантала и активированного угля в воде и в растворе иридия. Данные системы использованы для прямого ЭТААС определения легколетучих элементов с дозированием растворов и в схеме концентрирования газообразных гидридов As, Bi, Sb, Se, Sn и последующего электротермического атомно-абсорбционного определения.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что модификатор на основе смеси карбида тантала и иридия значительно (на 200–600°C) повышает термическую стабильность определяемых элементов. Полученные данные об эффективности накопления газообразных гидридов разработанными ХМ использованы для оптимизации этапа концентрирования (температура стадии и продолжительность) и атомизации аналитов.

Разработанные перманентные ХМ использованы при определении элементов в стандартных образцах проб растительных материалов, почв и вод. Достигнуто удовлетворительное совпадение полученных результатов определений с аттестованными значениями.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-00181).*

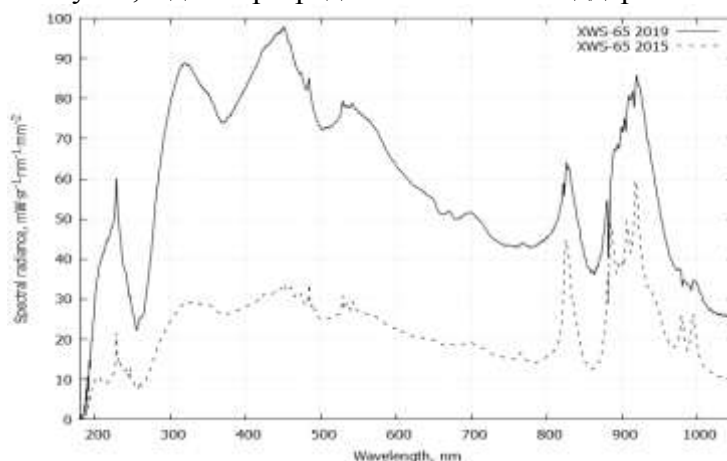


## Широкополосные непрерывные источники света на основе лазерной плазмы

*Горский Е.В., Чурин А.Е., Кривцун В.М., Абраменко Д.Б., Кошелев К.Н.  
ООО «Троицкий инженерный центр», г. Москва, г. Троицк, gorsky@trdc.com  
Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г. Троицк*

Широкополосные источники света на основе лазерной плазмы в ксеноне характеризуются высокой спектральной яркостью, высокой пространственной и временной стабильностью излучения, малыми размерами излучающего тела и длительным сроком службы [1]. Эти источники могут служить заменой короткодуговых ксеноновых ламп с существенным улучшением их характеристик. Сфера применения таких источников включает атомно-абсорбционный спектральный анализ, спектрофотометрию и эллипсометрию, микроскопию и оптическую инспекцию в полупроводниковой отрасли.

В основе широкополосных источников света лежит явление непрерывного оптического разряда в газе, возникающего в фокусе мощного лазерного излучения, которое было описано еще в 1970 г. Ю.П. Райзером [2]. В настоящей работе, накачка непрерывного разряда в ксеноне осуществляется мощным полупроводниковым лазером ИК-диапазона, излучение которого доставляется при помощи оптического волокна. Для создания предварительной ионизации при запуске источника используется высоковольтный импульс, а далее разряд является самоподдерживающимся.



Компанией «Троицкий инженерный центр» разработаны и выпускаются источники света типа XWS-65 [3], спектр яркости которых представлен на рисунке выше. Ведется постоянная работа по оптимизации параметров разряда, увеличению его яркости и стабильности излучения. Пунктирной линией на рисунке показана спектральная яркость источников первого поколения, для которых характерная величина яркости в видимой области составляет 25–30 мВт/мм<sup>2</sup>\*нм\*ср. В настоящее время разработана новая модификация источника, яркость которого достигает 90–100 мВт/мм<sup>2</sup>\*нм\*ср. Увеличение яркости источника, в особенности в ультрафиолетовой области спектра, позволит улучшить чувствительность измерений и повысить отношение сигнала к шуму в аналитических приборах на его основе.

### *Библиографические ссылки*

1. Keefer, «Laser-Sustained Plasmas», Laser-Induced Plasmas and Applications, Marcel Dekker, 1989, pp. 169–206.
2. Райзер Ю.П., Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. С. 195; ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 2127.
3. Плазменный широкополосный источник излучения XWS-65, www.trdc.com

## Термодинамическое моделирование термохимических процессов в графитовой печи при молекулярно-абсорбционном определении серы

*Зайцева П.В.<sup>1,2</sup>, Пунышев А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>2</sup>Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101  
zaitcevapolina@gmail.com

Определение серы является не простой аналитической задачей, но с появлением атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра стало возможным прямое определение серы по молекулярному поглощению. Основной сложностью такого определения является выбор молекулообразующего агента, обеспечивающего удержание серы до высоких температур стадии пиролиза.

С использованием программного комплекса HSC 6.1 с собственным банком термодинамических данных выполнено термодинамическое моделирование термохимических процессов стадий пиролиза и испарения серы. Для решения этой задачи использовали разработанный алгоритм термодинамического моделирования, который ранее успешно был применен к изучению механизмов образования двухатомных молекул фтора (InCl, CaF, BaF и др.) и хлора (InCl и SrCl). В качестве молекулообразующих агентов изучены соли олова, индия, бария, германия и др. Получены теоретические равновесные составы на стадиях пиролиза и испарения и теоретические кривые пиролиза и испарения.

Например, согласно расчетам, при определении серы по поглощению молекул SnS, на стадии пиролиза, как в зоне поверхности пробы, так и в зоне контакта пробы с углеродом атомизатора уже при низких температурах сера присутствует в системе в виде конденсированного SnS<sup>c</sup>, а заметные потери серы наблюдаются при температуре выше 500-550 °С в виде газообразного SnS<sup>g</sup>. А олово (молекулообразующий агент) как в зоне поверхности пробы, так и в зоне контакта пробы с углеродом атомизатора, при начальных температурах стадии присутствует в виде конденсированного SnCl<sub>2</sub><sup>c</sup>, но значительная его часть теряется в газовую фазу графитовой печи уже при 250–300°С в виде газообразного SnCl<sub>2</sub><sup>g</sup>. Согласно расчетам, из рассмотренных молекулообразующих агентов добавление бария удерживает серу до высоких температур стадии пиролиза (выше 950–1000°С).

Результаты моделирования полезны для выбора молекулообразующего агента, температурно-временной программы, химического модификатора, повышения чувствительности и точности электротермического молекулярно-абсорбционного определения серы.

## Атомно-эмиссионные сенсоры для анализа биологических жидкостей

*Зуев Б.К., Жирков А.А., Ягов В.В., Коротков А.С.*  
ГЕОХИ РАН, Москва  
zubor127@yandex.ru

Предложены и апробированы на различных объектах экспрессные микроплазменные атомно-эмиссионные сенсоры на основе капельно-искрового разряда (КИР) и капельного разряда с твердым анодом. Данные источники атомизации и возбуждения представляют собой импульсные разновидности тлеющего разряда с электролитным катодом, потребляемая мощность при частоте измерений раз в минуту составляет единицы ватт. Особенностью конструкции является возможность получения полного оптического спектра в диапазоне 210–1100 нм с одной капли пробы, что определяет низкий расход образца на анализ и нечувствительность к фазовому составу, позволяющую работать с биологическими коллоидами с минимальной пробоподготовкой. Оптимальными для данного типа источников анализа являются щелочные, щелочноземельные, а также металлы с низкими порогами возбуждения (до 4 эВ) (элементы подгруппы галлия, свинец, медь, серебро, марганец, кадмий и др.). Пределы обнаружения в варианте КИР составляют 0,2–1 мкМ для щелочных и 2–20 мкМ для щелочноземельных металлов, а в варианте разряда с твердым анодом – 3–10 мкМ для щелочных и 20–50 мкМ для щелочноземельных металлов. Диапазон определяемых концентраций составляет 3–4 порядка по концентрации для КИР и 2–3 порядка для варианта с твердым анодом. Данные анализаторы использованы для определения эссенциальных металлов в жидкостях человеческого тела в клинико-диагностических целях, определения элементного состава технологических вод, минерального состава соков и смесей детского питания.

### *Библиографические ссылки*

1. А.А. Жирков, В.В. Ягов, А. А. Власова, Б.К. Зуев. Микроплазменный анализатор для определения щелочных и щелочноземельных металлов в малых объемах проб сложного фазового состава // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. №12. С. 1276–1282.
2. В.В. Ягов, А.С. Коротков, А.А. Жирков, В.И. Погонин, Б.К. Зуев. Портативный атомно-эмиссионный спектрометр для анализа растворов на основе капельно-искрового разряда // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. №3. С. 234–240.
3. А.А. Жирков, В.В. Ягов, А.А. Антоненко, А.С. Коротков, Б.К. Зуев. Определение минерального состава слюны человека при помощи микроплазменной атомно-эмиссионной спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2019. в печати.

## Новые оптические спектрометры для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа

*Лабусов В.А.<sup>1,2,3</sup>, Бехтерев А.В.<sup>2</sup>, Зарубин И.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск*

*labusov@vmk.ru*

Для определения благородных металлов в геологических порошковых пробах методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС), неметаллических включений в металлических сплавах методом искровой АЭС, одновременного определения элементов в растворах методом атомно-абсорбционной спектрометрии и решения ряда других задач оптической спектрометрии необходимы спектральные приборы, которые обеспечивают регистрацию временной последовательности спектров с быстродействием около 1000 спектров/с в спектральном диапазоне от ВУФ до ближнего ИК с разрешением порядка 10 пм. При этом для получения низких пределов обнаружения элементов эти приборы должны иметь высокую светосилу и низкий уровень фонового излучения. Современные эшелле-спектрометры имеют недостаточное быстродействие матричного фотодетектора и высокий уровень фонового излучения, что делает актуальным разработку спектрального прибора на основе гибридных сборок из десятков линеек фотодетекторов, которые осуществляют регистрацию спектра параллельно.

Создан спектральный прибор «Гранд-2» на основе 2-х параллельно работающих полихроматоров, построенных по схеме Пашена-Рунге с неклассическими вогнутыми дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм со скомпенсированным астигматизмом (рисунок). Регистрация спектра осуществляется одновременно двумя гибридными сборками анализаторов МАЭС по 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 (или БЛПП-4000) в каждой, установленными на выходе полихроматоров. Рабочий спектральный диапазон прибора составил 190–780 нм с разрешением в области 190–350 нм – 10 пм (или 5 пм), а в области 350–780 нм – 30 пм (или 15 пм). Он позволяет получать последовательности спектров, зарегистрированных во всем рабочем спектральном диапазоне с временем базовой экспозиции от 2 мс и выше. На основе спектрального прибора «Гранд-2» созданы атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией «Гранд-ААС», атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и другие.

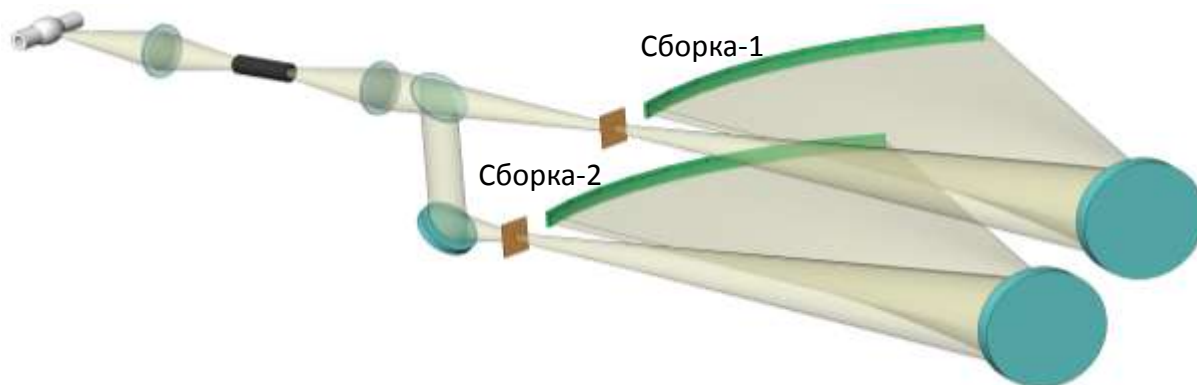


Рисунок – Оптическая схема спектрального прибора «Гранд-2»  
в составе атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией

## Роль контура спектральной линии в лазерном анализе многокомпонентных газовых смесей

*Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Голубков М.Г., Лагутин А.С., Малашевич С.В., Палкина Л.А., Ставровский Д.Б.*

*Московский физико-технический институт, Московская обл., г. Долгопрудный  
malashevich@phystech.edu*

В последние годы оценка состояния зеленых массивов, в частности лесов, приобретает важную социальную значимость как необходимый аспект индикации среды обитания человека [1]. Результаты такой оценки необходимо учитывать при размещении предприятий атомной, химической, электронной и др. промышленности, новых населенных пунктов и мест отдыха, а также при создании сети особо охраняемых территорий. При этом главным звеном такой оценки является постоянный мониторинг наиболее токсичных и распространенных загрязняющих веществ в открытой атмосфере [2].

Одними из наиболее перспективных технологий мониторинга атмосферы являются лазерно-оптические технологии, среди которых особый интерес вызывают абсорбционные технологии с использованием диодных и квантово-каскадных лазеров [3, 4]. Они характеризуется высокой чувствительностью (вплоть до уровня ppt, т.е. трлн<sup>-1</sup>), возможностью построения дистанционных и локальных детекторов с большой длиной оптического пути (от нескольких десятков метров) до нескольких километров), быстротой получения информации в режиме реального времени (доли секунд), что особенно важно при мониторинге атмосферы вблизи технологических комплексов [4, 5].

Вместе с тем, в задачах детектирования загрязняющих веществ с применением упомянутых абсорбционных технологий остается ряд проблем, связанных не только с положением центра аналитической линии детектируемого вещества, но и формой ее контура в условиях сильных межмолекулярных взаимодействий. При этом, если положения линий поглощения, как правило, известны с достаточной точностью, этого никак нельзя сказать о ширинах, сдвигах и особенно о форме контуров наблюдаемых спектральных линий. Такие неточности могут внести существенную систематическую погрешность в величину оцениваемой концентрации детектируемого вещества.

В данной работе рассмотрены актуальные вопросы количественного лазерного анализа многокомпонентных газовых смесей. На ряде примеров показано различные аспекты влияния неточности спектроскопической модели, закладываемой в решение обратной задачи (ширины и формы контура спектральной линии лазера и линий поглощения газов) на определения концентраций. Обсуждаются различные параметры чувствительности и селективности лазерного газового анализа, позволяющие оптимально выбирать частоты лазеров для исследования конкретных смесей. Продемонстрирована важность высокой монохроматичности лазерных линий, плавной перестройки частоты в широком диапазоне, а также адекватного моделирования спектров ИК поглощения газовых смесей.

### *Библиографические ссылки*

1. Global Forest Resources Assessment. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, 2018.
2. L. Georgeson, M. Maslin, M. Poessinouw // Geo: Geography and Environment. 2017. V.4. P.e00036.
3. P. Patimisco, A.L. Samraolo, Mihai, et al. // Sensors (Basel). 2016. V.16. №4. P.533.
4. Г.В. Голубков, Г.Ю. Григорьев, Ш.Ш. Набиев и др. // Химическая физика. 2018. Т.37. С.47
5. Ш.Ш. Набиев, Л.А. Палкина // Атомная энергия. 2018. Т.124. С.291.

## **Контроль эффективности использования порошкового материала в процессах аддитивного выращивания изделий методом атомно-абсорбционной спектроскопии**

*Носков А.И., Данилина Е.В., Гильмутдинов А.Х.  
КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, г. Казань  
ainoskov@kai.ru*

На данный момент существует множество способов изготовления деталей с использованием лазерного излучения. Наиболее популярным считается селективное лазерное спекание металлических порошков и прямое лазерное осаждение [1, 2], в результате которого получаются новые материалы с уникальными характеристиками.

Одним из ключевых факторов, определяющих качество изделия, является температура спекания порошкового материала [2]. Большинство устройств адаптивного контроля процесса лазерного спекания используют либо пирометр, либо термальную камеру для контроля температуры. В следствие чего это значительно усложняет устройство, делает его громоздким и дорогим. Известно, что при спекании присадочного порошка происходит его частичное испарение и переконденсация в виде частиц различного диаметра [3]. Эти частицы располагаются в воздушной среде рабочей камеры. Концентрация этих частиц напрямую зависит от массы порошка, переведенного в газовую фазу. Непрерывный мониторинг частиц в рабочей камере, в процессе выращивания открывает новую возможность контроля качества и производительности оборудования. Что позволяет снизить перерасход порошкового сырья, энергетические затраты и получить высокую воспроизводимость результатов.

Предлагаемый метод основан на оптической диагностике и исследовании паро-плазменного факела в процессах лазерной обработки металлических изделий. Суть исследования заключается в атомно-абсорбционном спектральном *in situ* анализе [4] лазерно-индуцированной плазмы, образованной в процессе воздействия мощного лазерного излучения на металлический порошок. В ходе исследований предполагается получение информации о количественном и фракционном составе частиц, прошедших переконденсацию, а также об элементном содержании плазмы (в том числе выявление легирующих элементов).

### *Библиографические ссылки*

1. Louvis E. et. Al. Selective laser melting of aluminium components. Journal of Materials Processing Technology. Volume 211, Issue 2, 1 February 2011, Pages 275–284. Department of Engineering, The University of Liverpool, Liverpool L69 3GH, United Kingdom.
2. Thivillon L. et.al. Industrial technology of laser assisted direct metal deposition. Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE), DIPI Laboratory, Saint-Etienne, FR
3. E.N. Sobol. Phase Transformations and Ablation in Laser-Treated solids. – Michigan: Wiley, 1995. – С. 332.
4. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.

## Атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» для одновременного определения элементов

*Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н.*

*ООО «ВМК-Оптоэлектроника», ИАиЭ СОРАН, г. Новосибирск*

*pelipasov@gmail.com*

В настоящее время для элементного анализа растворов широко используют метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП). Несмотря на популярность ИСП-АЭС у аналитических лабораторий существует потребность в спектрометрах с альтернативными источниками возбуждения спектров, которые бы уменьшили эксплуатационные затраты при условии получения достаточных аналитических характеристик. Поскольку для создания микроволновой плазмы (МП) используют азот, который современные генераторы азота позволяют получать из воздуха, метод МП-АЭС, воплотившийся в коммерческих спектрометрах Agilent MP-AES, стал привлекательным для решения ряда аналитических задач. Особенности этих спектрометров являются ограничение общей минерализации растворов – не более 500 мг/л легкоионизируемых элементов Na, Li и другие, а также увеличенное время анализа из-за последовательного определения элементов с помощью сканирующего монохроматора (минимум 3 сек/элемент).

Нам удалось создать источник возбуждения спектров с МП тороидальной формы, аналогичной ИСП факелу (рисунок), что позволяет эффективно нагревать, атомизировать и возбуждать аэрозоль даже при анализе проб с общей минерализацией до 30 г/л. На его основе компанией «ВМК-Оптоэлектроника» освоено производство спектрометров «Гранд-СВЧ» с анализаторами МАЭС, которые одновременно регистрируют спектры эмиссии МП в областях 190–350 и 350–780 нм с разрешением 10 и 30 пм соответственно [1]. Время анализа одной пробы с параллельным определением до 72 элементов составляет 10 секунд. Аналитические характеристики «Гранд-СВЧ»: диапазон линейности градуировочного графика составляет 5 порядков концентраций с использованием одной спектральной линии с возможным расширением до 7 порядков с применением дополнительной линии меньшей интенсивности, что соответствует диапазону ИСП спектрометров и существенно превышает диапазоны пламенных атомно-абсорбционных спектрометров (2–3 порядка) и существующих спектрометров Agilent MP-AES (4 порядка); долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составляет не более 2% ОСКО; значения пределов обнаружения не уступают спектрометрам Agilent MP-AES, пламенным атомно-абсорбционным спектрометрам и сравнимы с современными ИСП спектрометрами с радиальным обзором.

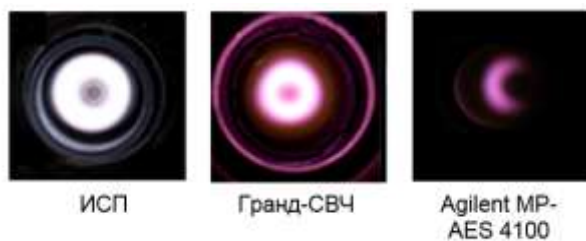


Рисунок – Фотографии аксиального обзора ИСП плазмы, созданной МП и плазмы Agilent MP-AES 4100

### *Библиографические ссылки*

1. Спектрометр с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа / Пелипасов О.В. [и др.] // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 24–34.

## **Возможности дуговой атомной спектрометрии в анализе объектов с органической основой**

*Савинов С.С., Зверьков Н.А., Разживин А.В., Будаляева Р.М., Титова А.Д.,  
Дробышев А.И.  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
s.s.savinov@spbu.ru*

Определение макро- и микроэлементов в биологических объектах, продуктах питания, полимерных жидкостях является важной задачей современной аналитической химии, а также медицины, пищевой промышленности и контроля качества. Наиболее часто употребляемыми методами для решения данных задач являются АЭС-ИСП, ААС и МС-ИСП. Однако, им свойственны матричные влияния, поэтому традиционным подходом, рекомендованным, в том числе, нормативными документами, является предварительная кислотная минерализация. Несмотря на высокую эффективность, она увеличивает время и трудоемкость анализа, может привести к неконтролируемым потерям или внесению примесей из реактивов. Альтернативным указанным методам может являться дуговая АЭС по способу сухого остатка. Этот метод определения элементного состава выгодно отличается возможностью нивелирования матричного влияния за счет использования спектрального буфера и большой силы тока разряда.

Цель данной работы – изучение возможностей дуговой АЭС в анализе объектов со сложной органической матрицей. Показано, что данный метод позволяет проводить прямое (без кислотной минерализации) определение макро- и микроэлементов в образцах цельной слюны с использованием в качестве стандартных образцов водных растворов солей элементов [1], имеется возможность снизить пределы обнаружения до единиц мкг/л путем последовательного нанесения и выпаривания нескольких капель пробы. Указанная схема применена для прямого анализа напитков, а также для анализа твердых биопроб (волос, ногтей) после их кислотной минерализации [2].

В случае анализ сложных органических проб (технологических объектов, в т.ч. полимерных жидкостей) предлагаемый подход не может полностью нивелировать влияние матрицы. По этой причине он был дополнен этапом «минерализации на электроде», что позволяет проводить анализ объектов с органической основой, минуя стадию традиционного кислотного разложения. Такой подход отличается большей экспрессностью, меньшей трудоемкостью, отсутствием потерь определяемых элементов и загрязнений пробы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00022 мол\_а. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия» и ООО «ВМК-Оптоэлектроника», чье оборудование было использовано при выполнении исследования.*

### *Библиографические ссылки*

1. Савинов С.С., Анисимов А.А., Зверьков Н.А., Разживин А.В., Дробышев А.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2019. Т. 85. № 1 (II). С. 67–72.
2. Савинов С.С., Будаляева Р.М., Дробышев А.И. // Журнал аналитической химии, 2018. Т. 73. № 2. С. 106–112.
3. Савинов С.С., Дробышев А.И., Зверьков Н.А. Патент на изобретение № 2638586. Приоритет 17.06.2016. Опубликовано 14.12.2017. Бюл. № 35.



## **Исследования и обоснование методики анализа при установлении химической чистоты препарата $^{177}\text{Lu}$ атомно-эмиссионным спектральным методом**

*Хамдеев М.И.<sup>1</sup>, Абзябарова Л.И.<sup>2</sup>, Ерин Е.А.<sup>1</sup>, Хусаинов Д.Т.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов» Россия, Ульяновская обл. г. Димитровград, Западное шоссе д. 9, hamdeev@niiar.ru,*

*<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

*Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ*

Радионуклид Lu-177 ( $T_{1/2} = 6,734$  дня) является весьма перспективным в современной ядерной медицине для диагностики и терапии онкологических заболеваний.

В АО «ГНЦ НИИАР» организовано опытное производство препарата Lu-177, важной составляющей которого является изготовление химически чистого препарата. При разработке новых радиохимических технологий требуется аналитическое обеспечение на всех стадиях технологического процесса. В соответствии с фармакопейной статьей EuPh 9.3 анализируемыми параметрами в препарате Lu-177 является удельная активность, радиохимическая и химическая чистота.

Для аналитического обеспечения технологии производства препарата Lu-177, в части определения катионных примесных элементов, используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником спектров.

Цель работы – проведение исследования в обоснование методики анализа химической чистоты препарата Lu-177 атомно-эмиссионным спектральным методом.

Основываясь на требованиях POLATOM, Европейской фармакопеи (Ph. Eur. 9th) 9-е издание и Государственной Фармакопеи РФ XIII, определен список анализируемых элементов – Cu, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Cd, As, Al, Cr, Ti, Yb, Ca, Mg, Si.

С целью устранения влияния состава пробы, уменьшения взаимного влияния элементов на результаты количественного анализа, изучены различные реагенты, для выбора спектроскопического буфера.

Исследовано влияние выбранных спектроскопических буферов на интенсивность примесных элементов при анализе химической чистоты препарата Lu-177; проведен выбор оптимальных режимов (параметров) дугового разряда (сила тока и время экспозиции), изучены кинетические кривые выгорания элементов в дуговом разряде.

В результате проведенных исследований качестве спектроскопического буфера выбран  $\text{BaCl}_2$ . Оптимальным режимом дугового разряда для методики анализа химической чистоты препарата Lu-177 атомно-эмиссионным спектральным методом является сила тока 10 А и время экспозиции 15 секунд.

Полученные данные легли в основу разработанной и метрологически аттестованной методики измерений химической чистоты препарата Lu-177 атомно-эмиссионным спектральным методом. Разработанная методика используется для паспортизации опытных партий препарата Lu-177.

## VI. РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

### О возможности рентгенофлуоресцентного локального анализа образцов анодной меди Балхашского медеплавильного завода

Абдрахманова З.Т., Кан А.Н., Юн Р.В., Ким В.В., Ефименко С.А.

ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Жезказган, serg\_yef@mail.ru

Цель исследований: изучение возможности использования аппаратуры рентгенофлуоресцентного локального анализа (РФЛА) для определения содержаний мешающих элементов в металлических пробах рафинированной (анодной) меди.

Аппаратура: энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (EDXRF) анализатор локального анализа РЛП–21(ЛА) с SDD детектором; спектральное разрешение (FWHM) по линии Mn K $\alpha$  = 135 eV; система возбуждения предусматривает проведение локального анализа с площадью засветки образца от 1 мм<sup>2</sup>.

Эксперимент №1. Так как элементный состав примесей в образцах анодной меди (рисунок) был неизвестен, то использовался режим, когда сам спектрометр РЛП–21Т (ЛА) определял содержания элементов, аналитические линии которых обнаружены в аппаратурных спектрах при включенной опции удаления из таблицы содержаний элементов по критерию  $C < \Delta C = 2\sigma$  ( $\sigma$  – абсолютная среднеквадратическая погрешность РФЛА). Результаты РФЛА образцов анодной меди приведены в таблице. В нее не вошли результаты РФЛА на индий (103 и 116 ppm соответственно), анализ на который в ЦХЛ ПО «Балхашцветмет» не делается.

Таблица

Сходимость химического анализа и РФЛА среднесуточной пробы анодной меди БМЗ, состоящей из двух частей (\* –  $C_{Cu} = 100\% - \sum C_{\text{примесей}}$ )

Элемент	Химический анализ		РФЛА (проба № 1/1)		РФЛА (проба № 1/2)	
	C, %	$\pm \Delta C$ , %	C, %	$\pm \Delta C$ , %	C, %	$\pm \Delta C$ , %
Медь	99,43*	0,14	99,5576*	0,0048	99,526*	0,0066
Серебро	0,1039	0,0042	0,1053	0,0012	0,1139	0,0013
Свинец	0,170	0,040	0,2071	0,0029	0,2457	0,0031
Мышьяк	0,019	0,004	0,0419	0,0025	0,0195	0,0026
Сурьма	0,019	0,004	0,0249	0,002	0,0283	0,0020
Селен	0,057	0,020	0,0528	0,001	0,04363	0,00095

Эксперимент №2. Исследования выполнялись на образце анодной меди № 1/1. При обработке результатов РФЛА опция удаления из таблицы содержаний элементов по критерию  $C < \Delta C = 2\sigma$  была отключена. Результаты РФЛА приведены на рисунке.


	Элемент Fe	<0.005±0.002%	Элемент Ni	0.0112±0.0024%
	Элемент Cu	99.554±0.01%	Элемент Zn	0.0011±0.007%
	Элемент As	0.0296±0.0025%	Элемент Se	0.0505±0.001%
	Элемент Ag	0.1052±0.0012%	Элемент Sn	0.0009±0.0018%
	Элемент Sb	0.0252±0.002%	Элемент Pb	0.2037±0.0029%
	Элемент Bi	0.0038±0.0016%	Элемент Au	0.0031±0.0035%
	Элемент In	0.0103±0.0014%	Элемент Te	0.0012±0.0018%

Рисунок – Результат РФЛА пробы на спектрометре РЛП–21(ЛА)

Погрешность определения содержаний золота, теллура и олова оказалась выше, чем критерий  $2\sigma$ . Это обстоятельство не должно никого смущать: увеличением времени анализа, подбором оптимальных условий возбуждения аналитических линий этих элементов этот «эффект» можно существенно нивелировать.

## О возможности рентгенофлуоресцентного анализа на золото проб золоторудного сырья на Балхашском медьзаводе

Абдрахманова З.Т., Кан А.Н., Юн Р.В., Ким В.В., Ефименко С.А.  
ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Жезказган, serg\_yef@mail.ru

Актуальность задачи: на Балхашский медеплавильный завод (БМЗ) ТОО «Kazakhmys Smelting», входящего в медный гигант ТОО «Корпорация Казахмыс», поступает большое количество золотосодержащего сырья. Отдел технического контроля БМЗ остро нуждается в экспрессных методах анализа этого сырья на золото.

Цель исследований: изучение возможности определения золота прямым методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), то есть без предварительного химического разложения пробы и концентрирования золота твердым органическим экстрагентом.

Аппаратура: энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (EDXRF) анализатор РЛП–21Т с SDD детектором. Число определяемых элементов – 42.

Эксперимент №1. На РЛП–21Т был выполнен РФА проб золотосодержащего сырья. Специальной подготовки проб к РФА не проводилось: материал пробы насыпался в кювету и уплотнялся стеклянной пластиной. Результат РФА богатой пробы показан на рис. 1. Погрешность РФА составила 15,5% ( $t = 200$ с). На менее богатых пробах погрешность РФА на золото было заметно выше.

Элемент Sb	<0,002%
Элемент Au	0,00576±0,00089%
Элемент Bi	0,00105±0,00035%

Рисунок 1 – Результат РФА пробы на спектрометре РЛП–21Т

В спектрометре РЛП–21Т была оптимизирована оптическая схема: мишень из Те (линия  $TeK\alpha = 25,3$  кэВ) была заменена на мишень из Ag (линия  $AgK\alpha = 22,2$  кэВ), что позволило на 3 кэВ приблизить возбуждающее излучение к линиям L–серии золота.

Эксперимент №2. В две породные пробы методом добавок были введены 10 и 20 ppm золота, соответственно. Результаты РФА этих проб ( $t = 200$ с) показаны на рис. 2.

Элемент Lu	<0,0001%	Элемент Ta	<0,001%
Элемент W	<0,001%	Элемент Au	10,17±0,60 г/т
Элемент Bi	<0,001%	Элемент Th	6,81±0,50 г/т

Элемент Lu	<0,0001%	Элемент Ta	<0,001%
Элемент W	<0,001%	Элемент Au	22,82±0,66 г/т
Элемент Bi	<0,001%	Элемент Th	6,88±0,50 г/т

Рисунок 2 – Таблицы результатов РФА проб с добавкой золота

Анализ данных «Таблиц содержаний» на рис. 2 свидетельствует о том, что погрешность РФА на золото снизилась по сравнению с экспериментом №1: до 5,9% на пробе №1) и до 2,9% на пробе №2, хотя содержания золота были существенно ниже.

Снизить порог определений содержаний золота методом РФА можно также за счет: а) увеличения экспозиции измерений (возможно до 300–400 сек); б) выбора оптимального материала мишени (от циркония до палладия); в) перехода на технологию прессования материала пробы перед проведением РФА.

РФА проб золоторудного сырья БМЗ на золото обретает реальные перспективы.

## **Рентгенофлуоресцентный анализ с хемометрической обработкой данных для определения интегральных характеристик пластмасс**

*Аиден С.<sup>1</sup>, Панчук В.В.<sup>1,2</sup>, Кирсанов Д.О.<sup>1</sup>, Семенов В.Г.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург*

*<sup>2</sup>Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург  
soraya.aidene@gmail.com*

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с энергетической дисперсией – современный и широко распространенный метод элементного анализа, в числе преимуществ которого простая пробоподготовка, короткое время проведения анализа, возможность неразрушающего определения сразу нескольких элементов. Эти обстоятельства обуславливают широкое применение РФА ЭД в материаловедении, экологии, биологии, химии, мониторинге промышленных процессов. В то же время большинство серийно выпускаемых РФА ЭД приборов не позволяют проводить определение элементов с атомными номерами ниже 11 (натрий), таким образом, анализ органических материалов с помощью РФА ЭД сильно затруднен. Спектры РФА ЭД содержат не только флуоресцентные линии определяемых элементов, но и сигналы, связанные с излучением рентгеновской трубки (тормозное и флуоресцентное). Интенсивность рассеянного излучения (особенно в случае неупругого рассеяния), зависит от среднего массового поглощения образца, который, в свою очередь, зависит от всех элементов входящих в пробу. Возможность количественного определения легких элементов в органических соединениях с использованием рассеянного излучения продемонстрирована в [1]. Целью настоящей работы является исследование возможности прогнозирования различных интегральных характеристик пластмасс на основе хемометрической обработки спектров рассеянного рентгеновского излучения. В докладе будет показано, что предлагаемый подход позволяет с удовлетворительной точностью определять плотность пластиков, среднюю массу на атом, содержание углерода и водорода.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00780-19-00  
Министерства науки и высшего образования РФ.*

### *Библиографические ссылки*

1. Б.Д. Калинин, Р.И. Плотников, А.А. Речинский. К возможности определения состава органических соединений по интенсивности рассеянного рентгеновского излучения Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2.

# Рентгенофлуоресцентный анализ торфяных отложений для палеоэкологических исследований

*Амосова А.А.<sup>1</sup>, Чубаров В.М.<sup>1</sup>, Пашкова Г.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФБГУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

<sup>2</sup>ФБГУН Институт земной коры СО РАН, Иркутск, *amosova@igc.irk.ru*

Результаты геохимического изучения неорганической фракции торфяных отложений позволяют оценить изменения природной среды, как в региональном, так и в глобальном масштабе. Повышение шага опробования керна позволяет повысить временное разрешение климатических записей до нескольких десятилетий, однако существенно ограничивает массу исследуемого материала. Для торфяных отложений практически отсутствуют стандартные образцы с аттестованными содержаниями породообразующих элементов и характерно высокое содержание органической составляющей, что затрудняет их анализ. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) зарекомендовал себя для количественного определения породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) в образцах донных отложений малой массы [1], однако практически не использовался для анализа торфяных отложений [2].

В рамках данной работы сопоставлены методики подготовки проб, включающие гомогенизацию прокаленных проб массой 110 мг сплавлением с метаборатом лития [3], а также прессование исходных порошковых проб массой 300 мг. Измерения выполнены на волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия). Теоретические и экспериментальные оценки влияния минерального и гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции показали, что основной вклад в погрешность РФА вносит пробоподготовка. Градуировочные функции построили с использованием стандартных образцов континентальных отложений, речных и морских илов и глин. Правильность РФА торфяных отложений была оценена сопоставлением с результатами анализа методами атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. Относительное отклонение результатов РФА и анализа методиками сравнения возрастает с увеличением содержания органического вещества. Точность РФА выше при анализе гомогенизированных сплавлением проб, при этом оба способ подготовки проб обеспечивают точность количественного анализа, соответствующую III категории. Полученные данные в совокупности с результатами палинологического анализа позволяют понять ключевые показатели естественной изменчивости климата и природной среды и получить данные для региональных палеоэкологических реконструкций.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 0350-2016-0026), Российского научного фонда (проект № 17-77-10118) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-00328).*

## *Библиографические ссылки*

1. Амосова А.А., Чубаров В.М., Канева Е.В., Маркова Ю.Н. Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений // Аналитика и контроль. 2017. Т. 27. № 1. С. 16–24.
2. Amosova A.A., Chubarov V.M., Pashkova G.V., Finkelshtein A.L., Bezrukova E.V. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies // Applied Radiation and Isotopes. 2019. V. 144. P. 118–123.
3. Amosova A.A., Panteeva S.V., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) // Spectrochimica Acta. Part B. 2016. V.122. P. 62–68.

## Выделение и установление структуры алкалоида тугиаконитина из *Aconitum Kirinense* Nakai

Андреенко В.Н.<sup>1</sup>, Соколова Л. И.<sup>1\*</sup>, Буторина А. В.<sup>1</sup>, Афанасьева Е. Л.<sup>1</sup>, Горовой П. Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690922, пос. Аякс, 10, Владивосток

<sup>2</sup>Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН,

проспект 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022,

valya.andrienko.95@mail.ru

lisokolova@bk.ru

Исследования химического состава видов рода *Aconitum* перспективны с точки зрения поиска новых лекарственных препаратов растительного происхождения. Для растений этого вида характерно наличие дитерпеновых алкалоидов, обладающих широким спектром физиологической активности. Содержание алкалоидов в растениях невелико и колеблется от тысячных долей до нескольких процентов. Определение как суммарного содержания дитерпеновых алкалоидов, так и их состава важно с точки зрения установления перспективности использования сырья.

Экстракцию дитерпеновых алкалоидов из растения *Aconitum kirinense* Nakai проводили хлороформом в аппарате Сокслета. В результате последовательной перекристаллизации из ацетонитрила выделены бесцветные призматические кристаллы. Полученная смесь алкалоидов подвергалась анализу методами РСА, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>С. Методом РСА определили структуру выделенного соединения, которое является одним из стереоизомеров тугиаконитина.

Строение молекулы тугиаконитина подтверждается сигналами ИК-спектра и сигналами ЯМР.

ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3471, 3384, 1200-1000, 1400-1250 (ОН), 2828 (ROCH<sub>3</sub>), 1230-1020  $\text{cm}^{-1}$ (C-N), 1290-1270  $\text{cm}^{-1}$ (эпоксидная группа).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, 100,61 MHz)  $\delta$  (ppm) 90,54 (C-1), 84,48 (C-2), 31,80 (C-3), 38,09 (C-4), 78,75 (C-5), 2,15 (C-6), 30,95 (C-7), 42,88 (C-8), 67,29 (C-9), 43,49 (C-10), 58,82 (C-11), 59,07 (C-12), 83,04 (C-13), 89,66 (C-14), 54,14 (C-15), 48,89 (C-16), 78,13 (C-17), 33,56 (C-18), 50,22, 14,23 (-N-Et), 58,01 (C-9-OMe), 56,57 (C-17-OMe), 54,53 (C-13-OMe).

### Библиографические ссылки

1. Азотистые гетероциклы и алкалоиды: материалы первой международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов» Том 1, 601 (2001)
2. Feng-Peng Wang Qiao-Hong Chen, Xiao-Yu Liu, *J. Nat. Prod. Rep.*, **27**, 529 (2010).
3. K. Chang, L.Soo, K.Yang, *Archives of pharmacal research*, 31, 259 (2007).

## **Исследование состава сплавов английских золотых монет рентгеновскими методами**

*Бузин В.И., Нистратова Е.А.*

*ФКУ Гохран России, Лаборатория анализа и экспертизы драгоценных металлов,  
14, 1812 года ул., Москва, 121170, Россия*

*vbuzin@gokhran.ru*

Для полной или, даже, частичной характеристики объектов культурного наследия требуется применение комплекса различных методов исследования. Весьма удачным сочетанием, при изучении сплавов различного состава, является одновременное использование рентгеновской флуоресценции и дифракции, что позволяет определять, как элементный состав, так и структуру, и свойства кристаллических материалов.

В работе представлены результаты исследования состава сплавов золотых английских монет (соверенов) XIX-XX веков рентгеновскими методами.

Цель работы – отработка методических подходов при определении подлинности и времени изготовления монет.

Изучены более трехсот соверенов, отчеканенных на монетных дворах Англии, Австралии, Индии, Канады и Южноафриканской республики.

Измерения элементного состава проводились на рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных анализаторах ПРИЗМА-М(Au) «Южполиметалл-Холдинг», Россия и InnovX-System Omega, США, способом фундаментальных параметров. Рентгендифракционный анализ выполнялся на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Ultima IV, Rigaku, Япония с использованием способа параллельного пучка, позволяющего нивелировать влияние поверхностных эффектов (рельеф чеканки монеты).

Количественный фазовый состав определялся с применением RIR метода, а также полнопрофильного анализа. Правильность анализа контролировалась с помощью стандартных образцов ювелирных сплавов.

Установлено, что массовая доля золота и меди в основном соответствует заявленным каталожным значениям обозначенных монет, а выявленные отклонения связаны либо с допустимыми значениями этих отклонений, либо чеканкой монет различными монетными дворами.

На основе полученных рентгендифракционных данных выявлено присутствие двух фаз в системах Au-Cu (сплав эвтектического состава, когда одна фаза – твердый раствор Au-Cu, в форме Au<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>, а вторая – Au). Количественные соотношения между фазами в основном соответствуют ранее определенным значениям элементного состава.

## Изучение форм соединений ванадия в отходах и продуктах переработки конвертерного шлака

*Волков А.И.<sup>1</sup>, Кологреева У.А.<sup>1</sup>, Ковалёв А.И.<sup>1</sup>, Вайнштейн Д.Л.<sup>1</sup>, Чижов П.С.<sup>2</sup>, Серёгина И.Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина, 105005, Москва, ул. Радио, д. 23/9 корп. 2  
*rhenum@list.ru*

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 корп. 3

В производстве феррованадия исходным сырьём является технический пентаоксид ванадия, который получают из конвертерного шлака путём обжига с последующим выщелачиванием огарка и осаждением соединений ванадия. В результате переработки шлака образуется значительное количество отходов (шламы и осадки нейтрализации сточных вод), содержащих соединения ванадия.

Для разработки физико-химических основ комплексной технологии переработки шламов необходимо знать, в виде каких соединений ванадий находится в отвальном шламе и на какой стадии переработки они образовались. В работе исследовано поведение ванадия в существующей технологической цепочке (с изучением промышленных и синтетических продуктов технологического передела) с помощью комплекса современных аналитических методов (РФЭС, рентгеновская дифракция и РФА, РЭМ).

Установлено, что в образцах ванадиевого шлака производства НТМК основной фазой является шпинель  $(\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ , содержание которой составляет от 28,8 до 52,4%. Кроме этого, ванадий представлен соединениями в виде ванадата хрома  $\text{CrVO}_4$  (0,50–2,50%) и диоксида ванадия  $\text{VO}_2$  (0,13–2,70%). Таким образом, ванадий в образцах находится в виде соединений  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ . Силикатная часть шлака представлена фаялитом  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (4,8–15,9%) и кристобалитом  $\text{SiO}_2$  (0,10–1,30%), в одном из образцов содержится 5% муллита  $\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.70}$ . Во всех образцах присутствует металлическое железо (0,30–2,01%). Кроме того, в некоторых образцах идентифицируются смешанный оксид  $\text{FeMnO}_3$  (1,5%, структура биксбиита), оксид марганца  $\text{MnO}$  (0,40–1,19%), гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,90%), псевдобрукит  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (0,59%). Анализ образцов шлака методом РФЭС подтвердил наличие ванадия в трёх степенях окисления.

Основными фазами в ванадиевом шламе являются гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (30,6–41,9%), бассанит  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (16,0–25,4%), твёрдый раствор типа псевдобрукита-армолколита  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ,  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{V})\text{O}_5$  (13,5–23,5%, структура меняется для разных образцов). Силикатная часть представлена гроссуляром  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (0,7–2,6%, в некоторых образцах отсутствует) и кварцем  $\text{SiO}_2$  2,8–6,0%. Марганец, помимо шпинели, представлен в виде двух минералов: рамделлит  $\text{MnO}_2$  (0,8–3,5%) и пирохроит  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (1,5–2,0%). В шламе также присутствуют рутил  $\text{TiO}_2$  (1,0–2,5%) и шпинель  $(\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  (1,0–4,4%). Содержание аморфной фазы в разных образцах шлама составило 1–29%.

На основании исследований шлака, огарка, кека и шламов предложено несколько механизмов образования нерастворимых соединений ванадия в зависимости от технологических условий переработки шлака.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24074 мк.*



## Методы определения состава покрытия частиц, имеющих неправильную форму

Горностаева Т.А.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, Старомонетный, 35 tagorn@igem.ru

В ходе изучения в ПЭМ (JEM-2100+Aztec) суспензионного препарата лунного грунта из Моря Кризисов («Луна-24»), было обнаружено большое количество стеклянных шариков с большим содержанием  $\text{SiO}_2$ , размером от 20 нм до 1 мкм. Кроме Si-содержащих было встречено несколько десятков шариков размером до 500 нм имеющих в качестве основных элементов Al и Ca (рис., а). Дополнительно фиксировались незначительные концентрации Si, Fe и Mg. Карты распределения элементов, полученные от таких шариков в ПЭМ (рис.1б), показали, что Al и Ca содержится в ядре этих шарика, в то время как Si и Fe сосредоточены в их оболочке. Такая локализация элементов подтверждается и профилем рентгеновского характеристического излучения Al, Si, Ca и Fe (рис., в), выполненного по линии указанной на рис.,а. Так профили Al и Si демонстрируют рост интенсивности к центру шарика пропорционально увеличению толщины частицы. В то же время профили Si и Fe не зависят от толщины частицы, что свидетельствует о равномерном слое стекла, содержащем эти элементы. Видимо, слой этого стекла равномерно покрывает поверхность Al-Ca ядра шарика. Это подтверждается незначительным увеличением интенсивности характеристических линий Si и Fe на картах распределения элементов на периферии шарика (рис.,б) из-за локального увеличения толщины плёнки. Содержание Mg оказалось столь незначительным (менее 2% MgO), что выявить характер его распределения не представилось возможным.

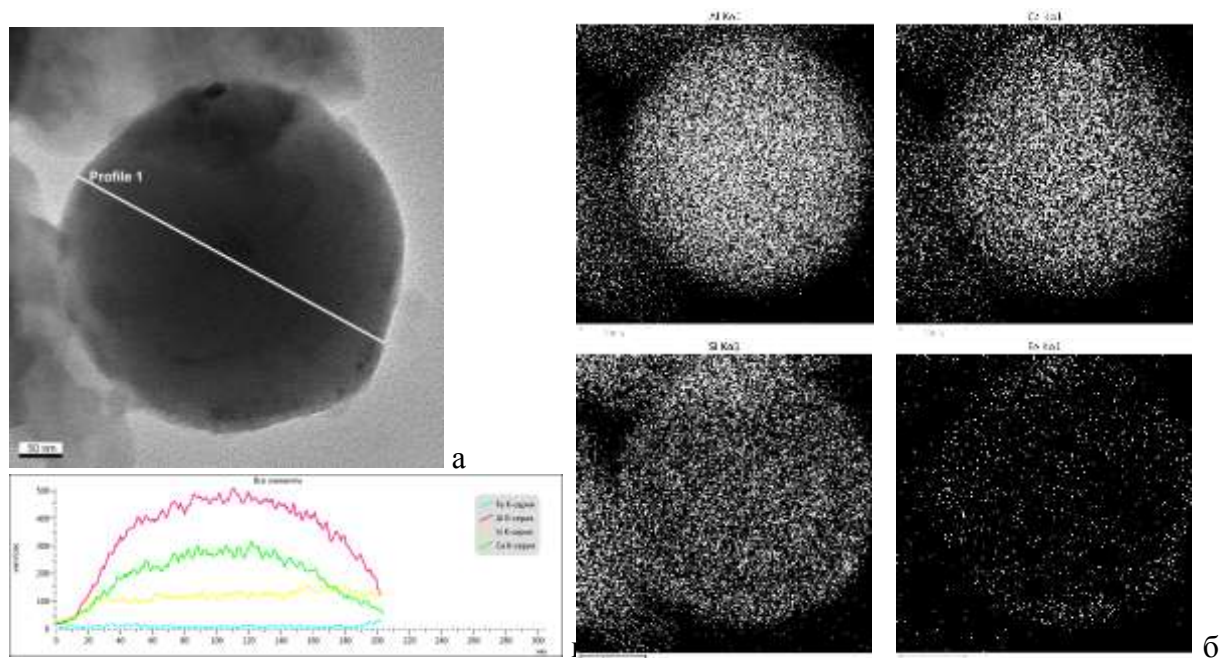


Рисунок: а) Стеклянный шарик. ТЕМ; б) Карты распределения элементов, полученные от шарика. ТЕМ.; в) Профили интенсивностей характеристических линий элементов, полученные по линии «Profile 1» от шарика. ТЕМ

Работа выполнена в рамках темы «Исследования состава и структуры минерального вещества высоколокальными методами» (0136-2018-0024).

## Подтверждение возможностей волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform'X по определению предельно низких содержаний серы в бензине и дизельном топливе согласно ASTM 2622-16

*Захарова М.С., Войтенко М.В.  
ООО «ТТ Аналитика», Москва  
maria.zakharova@thermotechno.ru*

Нормативные требования к предельному содержанию серы в выхлопных газах автомобилей постоянно ужесточаются. Эта тенденция обусловлена растущим загрязнением окружающей среды такими соединениями, как оксиды серы (SO<sub>x</sub>) и мелкодисперсные частицы, которые образуются при сгорании топлива.

Для решения проблемы допустимые пределы содержания серы в топливе сокращены до нескольких ppm (< 10 ppm). Это очень значительное сокращение, по сравнению с ранее допустимыми уровнями серы 350–500 ppm. Согласно стандарту ASTM D2622-16 метод волновой рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА) является предпочтительным методом промышленного анализа низкого содержания серы в автомобильном топливе.

В настоящей работе были подтверждены возможности спектрометра ARL PERFORM'X для анализа предельно низких содержаний серы в бензинах и дизельном топливе.

Поскольку основной интерес представлял анализ серы вблизи предела обнаружения, калибровочный график строили для диапазона от 0 до 50 ppm. Для сборки жидкостных кювет использовали майларовую пленку толщиной 6 мкм. Условия измерения, приведенные в таблице, были выбраны в качестве оптимальных для соотношения сигнал/фон.

Таблица

Аналитические условия

Аналитическая линия	2Theta	Кристалл	Детектор	Коллиматор	t, s	kV	mA
S <sub>Bg</sub>	79,499	PET	FPC	0.4°	40	30	120
S <sub>Kα1,2</sub>	75,72	PET	FPC	0.4°	60	30	120

Для подтверждения соответствия получаемых результатов требованиям ASTM 2622-16 проводили многократные измерения серий из 20 проб бензина и дизельного топлива. Показано, что максимально допустимое расхождение между двумя последовательными измерениями в каждой серии не превышает требований ASTM 2622-16 по повторяемости и правильности.

## **Развитие способов уравнений связи в рентгенофлуоресцентном анализе, основанных на теоретических предпосылках**

*Калинин Б.Д.*

*Санкт-Петербург, kalinin\_boris@mail.ru*

Традиционный способ теоретических поправок получил развитие в части отдельного учета влияющих факторов: отдельный учет матричного поглощения, избирательного возбуждения и полихроматичности первичного возбуждения. Предложены варианты уравнений связи, сочетающие теоретические и эмпирические коэффициенты. Для теоретических уравнений связи предложен способ вариации численных значений коэффициентов влияния, позволяющий в несколько раз снизить остаточную погрешность градуировки. Уточнение значений коэффициентов проводится путём последовательного изменения численных значений коэффициентов на  $\pm 0.01$  для каждого влияющего элемента до получения минимального значения остаточной погрешности градуировочной характеристики. Предложен и обоснован способ применения в качестве аналитического сигнала отношение интенсивностей аналитических линий. При переходе от интенсивностей линий к их отношениям численные значения теоретических коэффициентов влияния элементов, максимально влияющих на результаты определения хрома в сталях (титана, вольфрама и молибдена), снижались в 5, 10 и 10 раз соответственно, и остаточная погрешность градуировочного уравнения снижается практически до уровня статистической погрешности счета импульсов.

Другим типом теоретических коэффициентов в уравнениях связи являются абсорбционные факторы  $P_i$ : отношение абсорбционных свойств наполнителя к абсорбционным свойствам определяемого элемента. Способ анализа с учетом матричных эффектов с помощью абсорбционных факторов эквивалентен способу теоретических поправок с использованием диагональных членов матрицы коэффициентов влияния  $K_{ii}$ , отражающих кривизну аналитических графиков определяемых элементов. Преимуществом этого способа является использование в качестве стандартов одноэлементные образцы ( $C_i=100\%$ ), интенсивности аналитических линий которых являются константами для функционирующего в заданном режиме спектрометра. Уравнения решаются методом последовательных приближений с расчетом на каждой итерации коэффициентов  $P_i$ .

Применение абсорбционных факторов в уравнениях связи позволяет проводить градуировку анализируемого материала, для которого отсутствуют адекватные стандартные образцы состава. В этом случае для градуировки используются стандартные образцы другого референтного материала с последующим пересчетом наклонов градуировочных графиков через абсорбционные факторы.

При необходимости определения содержания одного элемента в известном материале без проведения градуировки можно использовать отношение интенсивности этого элемента в материале к интенсивности одноэлементного образца с коррекцией на абсорбционный фактор. Снижение погрешности определения с коррекцией по сравнению с определением без коррекции для хрома в углеродистых сталях в 20 раз, для хрома в легированных сталях более чем в 10 раз, для цинка в латунях более чем в 40 раз, для ниобия в цирконии более чем в 400 раз, для примесей свинца и серы в органике (краски, автомобильное топливо, нефть и нефтепродукты) в несколько тысяч раз.

## Способы рентгенофлуоресцентного анализа с коррекцией на абсорбционные факторы

Калинин Б.Д.

Санкт-Петербург, kalinin\_boris@mail.ru

Количественной характеристикой зависимости интенсивности аналитической линии элемента в материалах с разной основой (основной элемент материала) являются абсорбционные факторы  $P_i$ .

$$P_i = \frac{\mu_1^H + n\mu_i^H}{\mu_1^i + n\mu_i^i} \quad - \quad \text{отношение абсорбционных свойств наполнителя}$$

к абсорбционным свойствам определяемого элемента (абсорбционный фактор) [1],

где  $\mu_1^H$  и  $\mu_i^H$  – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения элементом основы  $H$ ;  $\mu_1^i$  и  $\mu_i^i$  – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения элементом  $i$ ;  $n = \sin\varphi/\sin\psi$  – геометрический фактор. Тогда выражение для интенсивности флуоресценции и абсорбционных факторов можно записать в виде:

$$J_i = J_{i0} \left( \frac{C_i}{C_i + P_i(1 - C_i)} \right) \quad \text{и} \quad P_i = \frac{C_i(J_{i0} - J_i)}{J_i(1 - C_i)},$$

где  $J_i$  и  $J_{i0}$  скорости счёта аналитической линии в матрице и в чистом образце находят по программе расчета теоретических интенсивностей с учетом всех влияющих факторов, позволяет учесть также влияние полихроматичности возбуждающего излучения и вторичного возбуждения.

При реализации способа анализа с использованием абсорбционных факторов на спектрометрах серий «СПЕКТРОСКАН», «СРМ» и «БРА» были использованы уравнения вида:

$$C_i^{(n+1)} = P_i^{(n)} I_i / (J_{i0} - I_i + P_i^{(n)} I_i) \quad P_i^{(n+1)} = C_i^{(n)} (J_{i0} - J_i) / J_i (1 - C_i^{(n)}),$$

где  $I_{i0}$  и  $I_i$  – экспериментальные скорости счёта аналитических линий одноэлементного образца и анализируемого образца, исправленные на просчеты электронного тракта, фон и наложение спектральных линий;  $P_i$  – теоретические коэффициенты, зависящие от состава анализируемого образца;  $J_i$  и  $J_{i0}$  – теоретические интенсивности аналитических линий элемента в матрице и в одноэлементном образце. Этот вариант уравнений близок к способу фундаментальных параметров.

Применение абсорбционных факторов в уравнениях связи позволяет проводить градуировку анализируемого материала, для которого отсутствуют адекватные стандартные образцы состава. В этом случае для градуировки используются стандартные образцы другого референтного материала с последующим пересчетом наклонов градуировочных графиков через абсорбционные факторы.

При необходимости определения содержания одного элемента в известном материале без проведения градуировки можно использовать отношение интенсивности этого элемента в материале к интенсивности одноэлементного образца с коррекцией на абсорбционный фактор.

### Библиографические ссылки

1. Калинин Б.Д., Плотников Р.И Развитие способа уравнений связи с теоретическими коэффициентами в рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. 2008. Т.74. №3. С. 19–24.

## Инструментальные параметры в методе фундаментальных параметров РФА

*Китов Б.И., Тимахина А.П.*

*Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск  
kitov@irgups/ru*

Программное обеспечение современного рентгенофлуоресцентного спектрометра обязательно содержит в своем математическом обеспечении метод фундаментальных параметров (МФП), особенностью которого является минимальное, – вплоть до одного, количество образцов сравнения. Это достигается использованием в качестве уравнения связи теоретического транспортного уравнения, выведенного только из физических законов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. С ее помощью МФП проводит расчет химического состава пробы по экспериментальным интенсивностям аналитических линий всех элементов. Это типичная некорректная задача, которая не имеет строгого решения. Поэтому успех применения для расчета состава пробы той или иной итерационной вычислительной процедуры зависит:

- от удачной организации процесса поиска приближенного решения;
- от адекватности уравнения связи;
- от точности задания физических констант в уравнении связи;
- от точности задания инструментальных параметров.

И если первые три причины исследованы в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе достаточно глубоко, то к последнему фактору, – точности инструментальных факторов, внимание оказывалось недостаточное. К инструментальным факторам, входящим в расчетное уравнение относятся: напряжение на рентгеновской трубке и толщина ее бериллиевого окна, угол выхода первичного излучения из анода, угол падения первичного излучения на пробу и угол отбора флуоресцентного излучения. Наибольшее подозрение падает на точность задания угла падения излучения, так как поток излучения из трубки является расходящимся, а в расчетном уравнении этот поток предполагается параллельным. Это же допущение относится и к потоку вторичного излучения для спектрометров, у которых применена фокусирующая система регистрации.

В докладе приведены погрешности в расчетах интенсивностей аналитических линий, которые возникают при неверном задании инструментальных параметров. Расчеты выполнены для случаев анализа инструментальных сталей.

Методом фундаментальных параметров проведены расчеты содержаний элементов в сталях и горных породах, при наличии погрешностей искусственно внесенных в инструментальные параметры прибора. Выделены примеры, когда неверное задание инструментальных параметров не оказывают значимого влияния на результаты рентгенофлуоресцентного анализа проб методом фундаментальных параметров.

## Определение благородных металлов методом РФА-ПВО после сорбционного концентрирования

*Красильникова Ю.А.<sup>1</sup>, Дубенский А.С.<sup>1,2</sup>, Шаранов П.А.<sup>1</sup>, Серегина И.Ф.<sup>1</sup>, Алов Н.В.<sup>1</sup>,  
Большов М.А.<sup>1,3</sup>, Павлова Л.А.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

<sup>2</sup>ГИН РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва

<sup>4</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

*yu.a.krasilnikova@mail.ru*

Определение низких концентраций благородных металлов (БМ: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au) в различных объектах является сложной аналитической задачей. Обычно требуется проведение предварительного концентрирования БМ для отделения от матричных компонентов. В настоящее время широко используется сорбционное концентрирование. Наиболее селективны по отношению ко всей группе БМ сорбенты с развитой пространственной (трехмерной) структурой с привитыми азотсодержащими группами, а также гетероцепные полимеры на основе поливинилпиридина. Однако десорбция аналитов с сорбента в таких случаях бывает затруднена или происходит не полностью. В этом случае возможно определение БМ непосредственно в твёрдом концентрате. Одним из возможных методов анализа твёрдых образцов является рентгенофлуоресцентный метод.

В последнее десятилетие все чаще применяют рентгенофлуоресцентный метод анализа с полным внешним отражением (РФА-ПВО). Особенности РФА-ПВО (низкий фоновый сигнал, низкие пределы обнаружения, минимальные матричные эффекты и др.) позволяют анализировать малый объем раствора, а также проводить анализ в твердой фазе (плёнки, порошки). Относительная простота пробоподготовки, экспрессность и низкая себестоимость анализа делают РФА-ПВО конкурентно способным по отношению к классическим методам (ААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП). Важным преимуществом также является использование внутреннего стандарта для измерений – нет необходимости построения градуировки для каждого аналита в отдельности.

*В настоящей работе изучали возможности и ограничения метода РФА-ПВО при определении БМ в растворах после десорбции и непосредственно в матрице сорбента. Для концентрирования БМ применяли экспериментальные сорбенты серии ВПКДХ, относящиеся к сверхсшитым поливинилпиридиниевым сорбентам с четвертичными аммонийными группами.*

Определение БМ в растворах после десорбции и в твердых образцах проводили на спектрометре РФА-ПВО «S2 PICOFOX» («Bruker Nano», Германия). Для возбуждения флуоресценции использовали монохроматическое рентгеновское излучение Mo K $\alpha$  (17,441 кэВ).

В ходе исследований подобраны условия статической и динамической количественной групповой сорбции БМ на сверхсшитых пиридиниевых сорбентах. Изучено влияние матричных компонентов на величину аналитического сигнала всей группы БМ. Установлено, что методом РФА-ПВО без разрушения матрицы сорбента принципиально возможно определение Os, Ir, Pt, Au. Подобраны условия определения аналитов в матрице сорбента (степень измельчения сорбента, способ нанесения на подложку, внутренний стандарт, время набора сигнала и др.), оценены метрологические характеристики определения.

## Вклад петрогенных элементов в возбуждение рентгеновской флуоресценции $K\alpha$ -линии фтора

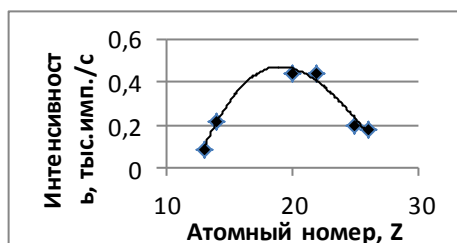
Кузьмина Т.Г.<sup>1</sup>, Тронева М.А.<sup>1,2</sup>, Ромашова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, kuzminatg@inbox.ru

<sup>2</sup>Московский политехнический университет, Москва, troneva2012@yandex.ru

Экспериментально изучены особенности возбуждения  $K\alpha$ -линии фтора на рентгеновском спектрометре AXIOS Advanced («PANalytical B.V.», Holland), оснащенный рентгеновской трубкой с Rh- анодом (3 кВт) и Be-окном толщиной 75 мкм. Использован кристалл РХ-1, коллиматор 500 мкм, газовый пропорциональный счетчик.

В общем случае интенсивность  $K\alpha$ -линии фтора можно представить в виде суммы интенсивностей  $I = I_1 + I_2 + I_3$ , где  $I_1$  – интенсивность, обусловленная первичным излучением рентгеновской трубки,  $I_2$  – интенсивность, вызванная флуоресцентным излучением элементов матрицы и  $I_3$  – интенсивность, связанная с возбуждением линии  $FK\alpha$  фото- и Оже-электронами элементов матрицы. Для оценки вклада различных петрогенных элементов в возбуждение рентгеновской флуоресценции  $FK\alpha$ -линии, были изучены спектры этой линии на бинарных смесях  $CaF_2$  и  $NaF$  с  $MgO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , приготовленных в соотношении 1:1. Установлено, что интенсивность линии  $FK\alpha$  довольно значительна для смесей с  $Na_2CO_3$ , резко уменьшается для смесей с  $MgO$ , потом постепенно растет до максимума (смеси с  $CaCO_3$  и  $TiO_2$ ) и затем вновь уменьшается. Увеличение интенсивности линии фтора в присутствии натрия объясняется эффектом дополнительного возбуждения, которое вызывает линия  $NaK\alpha$ . Изменение интенсивности линии  $FK\alpha$  в присутствии элементов с  $Z > 12$  определяется эффектом возбуждения линии  $FK\alpha$   $K$ - и  $L$ - Оже- и  $L$ -фотоэлектронами этих элементов (Г.В. Павлинский. Основы физики рентгеновского излучения. М. 2007. С. 215).



На рисунке представлен график зависимости прироста интенсивности линии  $FK\alpha$ , в пересчете на один процент элемента, фото и Оже-электроны которого могут возбуждать линию  $FK\alpha$ , от атомного номера этого элементов. Кривая имеет максимум, который приходится на область  $Z = 20 \div 22$ .

Следует отдельно отметить роль железа в возбуждении линии  $FK\alpha$ . В отличие от других петрогенных элементов с  $Z > 12$ , железо может вносить дополнительный вклад в интенсивность линии  $FK\alpha$  за счет избирательного возбуждения фтора излучением  $FeL\alpha$ -линии. Экспериментально невозможно оценить величину этого эффекта, но из рисунка видно, что общий вклад железа в возбуждение линии фтора существенно меньше ожидаемого.

Экспериментально установлен оптимальный режим работы рентгеновской трубки, обеспечивающий максимальную чувствительность определения фтора в присутствии различных петрогенных элементов – 30кВ/100мА.

## К вопросу об определении степени окисления железа рентгенофлуоресцентным методом

Кузьмина Т.Г.<sup>1</sup>, Тронева М.А.<sup>1,2</sup>, Ромашова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва  
kuzminatg@inbox.ru;

<sup>2</sup>Московский политехнический университет, Москва, troneva2012@yandex.ru

Для определения валентного состояния железа как в РСМА, так и в РФА ряд авторов предлагают использовать зависимость отношения интенсивностей  $L\beta_1/L\alpha_{1,2}$  от отношения содержаний  $FeO/Fe_2O_{3\text{общ}}$ . Однако, с нашей точки зрения, такой подход не является достаточно корректным, так как линии, интенсивности которых используются, соответствуют переходу электронов из валентных  $M_{IV,V}$ -оболочек на внутреннюю  $L$ -оболочку. Но валентные линии не соответствуют требованиям, предъявляемым к нормирующим линиям (М.Н. Филиппов и др. ЖАХ.2001. №8. с.817-824), и интенсивность ни одной из них не пропорциональна содержанию  $Fe_2O_{3\text{общ}}$ .

В поисках альтернативного подхода к решению проблемы нами были изучены особенности валентной линии  $FeLa$ , так как из всех валентных линий железа  $K$ - и  $L$ -серий именно линия  $FeLa$  (17.59Å) выражена на рентгенофлуоресцентном спектре наиболее четко. В работе экспериментально исследована зависимость интенсивности линии  $FeLa$  от степени окисления железа и от влияния матричных эффектов.

Анализируя результаты собственных исследований и целого ряда работ по определению валентности железа методами РСМА и РФА, можно с уверенностью сказать, что интенсивность валентных линий ( $K$ - и  $L$ -серий) при одном и том же содержании железа в пробе зависит от степени его окисления: она тем больше, чем больше степень окисления. Т.е. имеет место различная концентрационная чувствительность для железа разной валентности. Это особенно отчетливо видно по линии  $FeLa$ .

Влияние матрицы на интенсивность валентной  $FeLa$ -линии было изучено с использованием бинарных смесей  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  с оксидами:  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $CuO$ . Показано, что для линии  $FeLa$  так же как и для  $K$ -линий элементов с малыми атомными номерами, влияние матрицы определяется эффектом дополнительно возбуждения фото- и Оже-электронами элементов со средними и высокими атомными номерами. Этот эффект тем значительней, чем больше средний атомный номер наполнителя, т.е. интенсивность линии тем больше, чем «тяжелее» матрица.

Для определения содержания  $FeO$  было использовано градуировочное уравнение:

$$c(FeO) = A + B ILa + D c(Fe_2O_{3\text{общ}}),$$

где  $A$  и  $D$  – константы, определяемые на стандартных образцах состава,  $B$  – функция, учитывающая эффект дополнительного возбуждения, который зависит от матричного состава пробы,  $c(Fe_2O_{3\text{общ}})$  определяется РФА по линии  $K\alpha$ . Учет эффекта возбуждения в довольно грубом приближении существенно улучшил качество градуировки. Это позволяет сделать вывод о перспективности данного подхода. При более корректном способе учета влияния эффекта возбуждения на интенсивность линии  $FeLa$  для определения оксидов железа с разной степенью окисления можно будет использовать только одну валентную линию  $FeLa$ .

Исследования проводили на рентгеновском спектрометре «Axios Advanced» (PANalytical, Holland B.V.), оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом, толщиной окна рентгеновской трубки 75 мкм и рентгенооптической системой по Соллеру (кристалл  $PX-1$ , коллиматор 150 мкм). Режим работы рентгеновской трубки 50 кВ/60 мА. Излучение регистрировали пропорциональным газопоточным детектором.



## **Практика применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения элементов в сложных матрицах (на примере золы от сжигания углей)**

*Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Новикова Н.Г.  
ИПКОН РАН, г. Москва, [ecoreagent@yandex.ru](mailto:ecoreagent@yandex.ru)*

Зола от сжигания углей на теплоэлектростанциях (ТЭС) является крупнотоннажным промышленным отходом и имеет источником каменные и бурые угли. Ее состав зависит как от месторождения, так и от технологии сжигания и способа удаления. В России наибольшее количество угольных ТЭС расположено в Сибирском и Уральском федеральных округах, где достаточно распространенным сырьем являются более дешевые угли Экибастузского угольного бассейна (Казахстан). Однако они содержат больше зольных компонентов, чем, например, угли Кузнецкого бассейна. Зольность казахских углей может достигать 30–45%. На ТЭС для контроля качества угля проводится технический анализ, включающий, в том числе, определение серы, мышьяка и хлора. Для определения в золе углей макрокомпонентов (Si, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, S, Mn) используется ГОСТ 10538-87 «Топливо твердое. Методы определения химического состава золы». В нем заложено использование нескольких методов – гравиметрического, комплексонометрического, спектрофотометрического, пламенной фотометрии, применение которых является достаточно трудоемким процессом, в т.ч. из-за пробоподготовки. Для определения в углях и золе некоторых микрокомпонентов разработаны ГОСТ 28974-91 (Be, B, Cr, Ni, Co, Pb, Ga, V, Cu, Zn, Mo, Y, La – эмиссионным спектральным методом.) и ГОСТ 10175-75 (Ge – спектрофотометрическим методом). Таким образом, для определения макро- и микрокомпонентов золы необходимо использовать большое количество приборов и аналитических методик с длительной пробоподготовкой, что является малоэффективным при разработке технологий переработки золы.

С целью установления возможности экспрессного количественного определения микро- и макрокомпонентов золы с использованием современного метода анализа – рентгенофлуоресцентной спектрометрии – были проведены сравнительные исследования образцов золы казахских углей крупностью -71+40 мкм. В качестве референсного образца использовали образец золы, анализ которого проведен несколькими методами (силикатным анализом, масс-спектроскопией и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой) в ФГБУ ИМГРЭ.

Экспресс-анализ проводили с использованием портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра X-5000 (Innov-X Systems, США) энергодисперсионного типа с анодом из тантала в двух режимах – для высоких содержаний (режим Геохим) и для низких содержаний (режим Почва-ценные металлы). В качестве окна измерительной кюветы использовали майларовые (лавсановые) пленки толщиной 3 и 6 мкм. Сравнительный анализ тех же образцов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Advant’X IntellipowerARL (Швейцария) волнового типа в аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН. Для обработки спектров обоих спектрометров использовали алгоритм фундаментальных параметров. Установлено, что измерения на волновом спектрометре обеспечивают достаточную сходимость результатов измерений с референсным образцом. Наиболее точные измерения содержаний на X-5000 получены для режима Почва-ценные металлы. Применение пленки толщиной 3 мкм позволяет получить более точные величины высоких содержаний алюминия и кремния (легких элементов), чем 6 мкм.

## РФА в геометрии полного внешнего отражения рентгеновского излучения в схеме с волноводом резонатором (РФА ПВОВР), как новый метод исследования

*Лукьянченко Е.М.<sup>1</sup>, Егоров В.К.<sup>2</sup>, Руденко В.Н.<sup>1</sup>, Егоров Е.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ООО «Полус», С-Петербург

<sup>2</sup>ИПТМ РАН, Черногловка

emluk@mail.ru 8-981-690-85-88

Метод рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения (РФА ПВО) является одним из наиболее эффективных методов элементного анализа материалов [1]. Для формирования рентгеновских потоков повышенной радиационной плотности в РФА ПВО спектрометрии наиболее эффективным средством является разработанный в России В.К.Егоровым [2] рентгеновский волновод-резонатор, который формирует наноразмерный пучок рентгеновского излучения малой угловой расходимости с высокой плотностью потока. Появляется возможность разработки метода рентгенофлуоресцентного анализа в геометрии полного внешнего отражения в схеме с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР) [3]. Наиболее рациональная схема рентгенофлуоресцентного спектрометра полного внешнего отражения с волноводом-резонатором ПВОВР представлена на рисунке (б). Для сравнения на рисунке (а) представлена схема традиционного спектрометра полного внешнего отражения ПВО. Видно, что сложный узел создания потока облучения в традиционной схеме ПВО заменяется на технологически отработанный узел волновода-резонатора в схеме ПВОВР. В рентгенооптической схеме РФА ПВОВР исследуемый образец располагается прямо в потоке волновода-резонатора и тогда эффективность возбуждения максимальна.

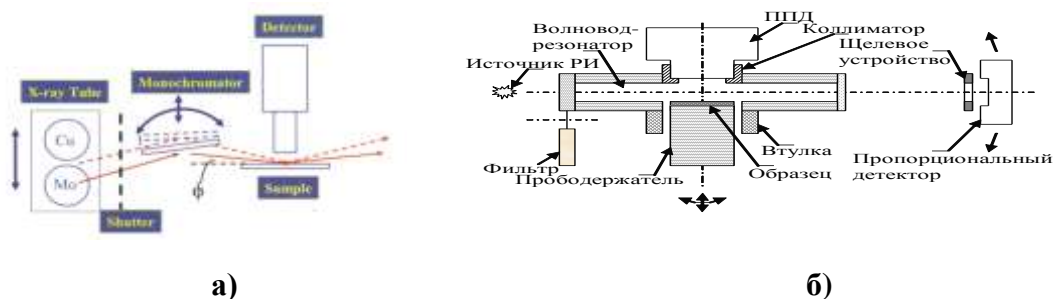


Рисунок – Сравнение рентгенооптических схем РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР (б)

Преимущества РФА ПВОВР в сравнении с традиционной схемой РФА ПВО заключаются в более высоких аналитических характеристиках, в простоте пробоподготовки, возможности анализа образцов различного агрегатного состояния, возможности манипулирования образцом в возбуждающем потоке и возможности изменения условий анализа в процессе исследования. Оценивая базовые отличия физических процессов возбуждения вторичной флуоресценции и совокупность преимуществ и отличий по сравнению с традиционным методом ПВО можно говорить о новом методе анализа. В докладе приведены аналитические характеристики метода и примеры его применения в аналитической химии.

### *Библиографические ссылки*

1. Klockenkamper R. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis.: Wiley, 1997. 245 p.
2. Egorov E.V. Spectrochim. Acta B. 2004. V.59. P. 1049–1069.
3. E. Lukianchenko, V. Egorov, V. Rudenko, E. Egorov. TXRF spectrometer on base of the waveguide-resonator with specific design // Journal of Physics: B, v.729, July 2016. P. 97–101.

## Определение элементов в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа

*Мухамедова М.М.<sup>1,2</sup>, Пашкова Г.В.<sup>1,2</sup>, Айсуева Т.С.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова 128, г. Иркутск*

<sup>2</sup>*Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, г. Иркутск*

<sup>3</sup>*Институт геохимии им. А.П. Виноградова, ул. Фаворского 1А, г. Иркутск*  
*m.mukhamedova2017@yandex.ru*

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (XRF) широко применяется для определения элементного состава донных отложений. В настоящее время существуют разные модификации метода XRF. В данной работе сопоставлены два варианта XRF – классический рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией (WDXRF, спектрометр S8 Tiger) и рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (TXRF, спектрометр S2 Picofox).

Объектом исследований служили донные отложения солоноватого озера Зун-Торей (Восточное Забайкалье). Влажный керн донных отложений опробовали в непрерывном режиме с шагом 1 см. Из каждого горизонта отбирали образец осадка, который высушивали при температуре 60–80°C и измельчали в шаровой мельнице. В итоге было подготовлено 100 образцов.

Для проведения WDXRF измерений высушенную пробу массой 300 мг прессовали на подложке из борной кислоты. Для проведения TXRF измерений готовили суспензию из 20 мг пробы и 2 мл 1% раствора Triton X-100. Для построения градуировочных функций и контроля правильности анализа выбрана коллекция стандартных образцов осадочных горных пород, включающая 25 наименований, и обеспечивающая широкие диапазоны содержаний порообразующих компонентов (Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), серы и микроэлементов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, As, Pb, Zr). Поскольку стандартные образцы с аттестованным содержанием хлора отсутствуют, предложена процедура приготовления градуировочных образцов способом добавок NaCl и KCl.

В работе сопоставлены различные способы расчета концентраций при WDXRF и TXRF анализе, оценены метрологические характеристики методик. Результаты, полученные с помощью WDXRF и TXRF, сопоставлены с результатами, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) после кислотного разложения.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Исследования проведены при финансовой поддержке проекта Российского научного Фонда № 17-77-10118.*

## Определение мицеллярных свойств водных растворов алкоксилированных алкилглицидилсульфонатов натрия методом зондовой флуоресцентной спектроскопии

Науман В.В., Волкова С.С., Паничева Л.П., Сидоровская Е.А.  
 ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень  
 svolkova2008@mail.ru

Определение основных физико-химических свойств водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяющихся для повышения нефтеотдачи, является необходимым условием отбора наиболее эффективных реагентов. Метод молекулярной флуоресценции, основанный на изменении свойств флуоресцентных зондов в зависимости от локального микроокружения, активно используется при изучении свойств мицелл в водных растворах ПАВ.

Целью данной работы является изучение свойств мицеллярных растворов новых ПАВ российского производства – алкоксилированных глицидилсульфонатов (АГС) с различным содержанием этокси- и пропоксигрупп.

Для определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) методом зондовой флуоресценции в качестве флуоресцентного зонда применяли пирен («Aldrich»). Растворителем для зонда служил этанол. Спектры флуоресценции пирена ( $1 \cdot 10^{-6}$  М) в растворах ПАВ регистрировали на спектрофлуорофотометре RF-5301РС. Возбуждение проводили при длинах волн 320 и 335 нм, по спектрам испускания находили отношение интенсивностей флуоресценции при 373 и 384 нм.

Числа агрегации мицелл ( $N_{agr}$ ) определяли методом тушения флуоресценции, в качестве зонда использовался пирен, тушителем являлся цетилпиридиний бромид.

Определены значения ККМ растворов ПАВ, приготовленных на воде без солей и на минерализованной (пластовой) воде. Показано, что наибольшие значения ККМ наблюдаются для ПАВ с большим количеством этоксигрупп (АГС1 > АГС2 > АГС3). С увеличением общей минерализации водной фазы наблюдается значительное снижение ККМ, наиболее сильно эффект проявляется для ПАВ с большим содержанием этоксигрупп (АГС1).

Для мицеллярных растворов ПАВ, приготовленных на воде без солей и минерализованной воде, определены значения  $N_{agr}$  и рассчитаны значения радиуса мицелл (R), площади поверхности, занимаемой гидрофильной группой (a), параметра упаковки (КПУ) (таблица). Показано, что при введении электролитов в раствор происходит увеличение чисел агрегации для ПАВ, содержащих низкое количество этоксигрупп (АГС3). Показано, что с увеличением числа агрегации, происходит увеличение радиуса мицелл и КПУ, и уменьшение площади поверхности, занимаемой головной группой.

Таблица

Значения количественных характеристик мицелл водных растворов ПАВ

ПАВ	$N_{agr}$		R, Å		a, Å <sup>2</sup>		КПУ	
	1	2	1	2	1	2	1	2
АГС1	21	13	20,2	17,2	243,9	286,1	0,087	0,074
АГС2	7	8	14,2	14,8	359,4	343,7	0,059	0,062
АГС3	5	9	12,5	15,2	393,5	323,5	0,054	0,066

1 – вода без солей, 2 – минерализованная вода

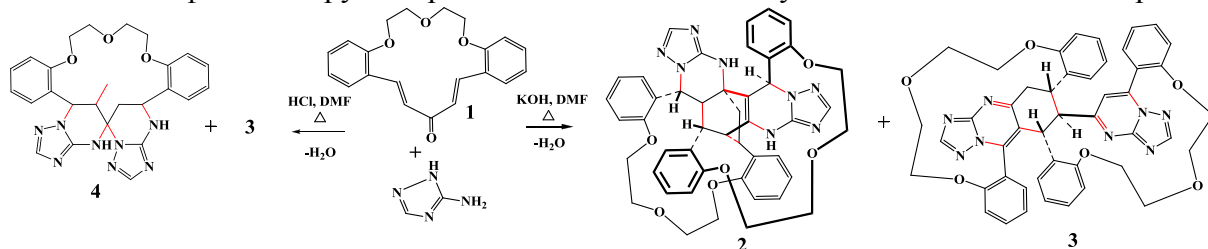
Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Тюменского государственного университета.

# Тандемный РСА-ЯМР метод в анализе алкалоидоподобных азолопримидинзамещенных краунофанов

*Овчинникова И.Г., Федорова О.В., Маточкина Е.Г., Кодесс М.И., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.*

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620041, Россия, Екатеринбург, Академическая 22, iov@ios.uran.ru*

Алкалоиды и алкалоидоподобные соединения образуют одну из важнейших групп биологически активных соединений в медицинской химии. Определение структуры, неотъемлемой части физико-химической характеристики новых органических соединений, для оптически активных алкалоидов приобретает особое значение, связанное с идентификацией стереоизомеров. Анализ конфигурации соединения, в целом, и особенностей конформационного поведения функциональных групп и фрагментов, в частности, необходим в интерпретации результатов биологической активности алкалоидов и установлении взаимосвязей структура-активность, включая квантово-химическое моделирование селективного взаимодействия со связывающими сайтами ферментов. Отметим, что для полициклических алкалоидов обычно применяемый метод ЯМР-идентификации зачастую не позволяет однозначно определить их структуру. Использование тандемной РСА-ЯМР методологии является решением непростой аналитической задачи. Успешное применение этой методологии было продемонстрировано нами ранее для макрогетероциклов с 2-азабицикло[2.2.2]окт-2-еновым<sup>1</sup> и 6,7-дигидроазоло[1,5-а]пиримидиновым<sup>2</sup> ядром, образующихся в результате домино-последовательности реакций нуклеофильного присоединения к двойным С=C и С=О связям халконоподандов. В представленной работе показано, что в каскадные реакции способны также вступать краун-эфиры **1** (схема), в которых олигооксиэтиленовый и полиеновый фрагменты совмещены в одном макроцикле. При описании сложных каркасных структур алкалоидоподобных краунофанов **2-4** только привлечение рентгеноструктурных данных позволило правильно интерпретировать кросс-пики в гомо и гетероядерных ЯМР экспериментах с корректным отнесением химических сдвигов протонов и атомов углерода в спектрах синтезированных диастереомеров. Таким образом, тандемный РСА-ЯМР метод позволяет выявить специфические особенности конформационного поведения функциональных групп и фрагментов в структуре оптически активного алкалоида, которые могут быть использованы для ЯМР-идентификации других представителей соответствующего гомологического ряда.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-29-10757-офи\_м) в части изучения диастереомерного состава краунофанов и РФФИ (№ 15-13-00077П) в части синтеза и исследования активности краунофанов.*

## *Библиографические ссылки*

1. I.G. Ovchinnikova, O.V. Fedorova, E.G. Matochkina, M.I. Kodess, A.A. Tumashov, P.A. Slepukhin, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. *Macroheterocycles*, **2010**, 3, 108–113.
2. I.G. Ovchinnikova, M.S. Valova, O.V. Fedorova, A.A. Tumashov, M.A. Kravchenko, I D. Medvinsk'i, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. *Macroheterocycles*, **2016**, 9, 301–306.

# **Определение редких и редкоземельных элементов в железомарганцевых конкрециях методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением**

*Пантеева С.В.<sup>1</sup>, Пашикова Г.В.<sup>1</sup>, Чубаров В.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт земной коры СО РАН, Иркутск, *panteeva@crust.irk.ru*

<sup>2</sup>ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

Железомарганцевые образования являются наиболее распространенными формами проявления рудной минерализации на дне Мирового океана. Они содержат значительные количества как промышленно значимых элементов, так и микроэлементов, и рассматриваются как потенциальные минеральные ресурсы. Особое внимание при исследованиях железомарганцевых образований уделяется изучению редкоземельных элементов, поскольку они являются индикаторами условий среды осадко- и рудонакопления, и сведения об их содержаниях необходимы для исследования генезиса месторождений и природы образования рудного вещества.

В работе выбраны оптимальные условия определения редких и редкоземельных элементов в образцах океанических железомарганцевых конкреций методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Измерения выполняли на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 ce (Agilent Technologies Inc., США) и рентгенофлуоресцентном спектрометре S2 Picofox (Bruker AXS, Германия). Для выполнения анализа методом ИСП-МС использованы два способа пробоподготовки: кислотное разложение и сплавление с метаборатом лития. Для проведения анализа методом РФА ПВО образцы готовили в виде суспензий на основе поверхностно-активного вещества Triton X-100, добавляя раствор Ga в качестве внутреннего стандарта. Правильность определения контролировали с помощью стандартных образцов океанических железомарганцевых конкреций СДО-4 (ООПЕ601) и СДО-6 (ООПЕ603) с аттестованными содержаниями определяемых элементов.

Метод РФА ПВО позволяет проводить экспрессное определение V, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Ba, As, Pb в железомарганцевых конкрециях, однако погрешность анализа в ряде случаев достигает 30% из-за нестабильности суспензии, неравномерного распределения внутреннего стандарта, влияния фазового состава и размера частиц на результаты РФА ПВО. Показано, что на данном этапе работы программное обеспечение спектрометра S2 Picofox не позволяет проводить учет спектральных наложений аналитических линий редкоземельных элементов, поэтому количественное определение этих элементов в железомарганцевых конкрециях способом внутреннего стандарта затруднено. Метод ИСП-МС позволяет с хорошей точностью (5–10%) определять редкие (Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U) и редкоземельные элементы, однако для полного вскрытия анализируемого материала необходимо использовать подготовку проб, основанную на сплавлении с метаборатом лития.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН, «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Ультрамикрoанализ» ЛИИ СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-20104).*

## Изменение структуры керамики при пирометаллургическом рафинировании платинородиевых сплавов

*Пухова О.Е.<sup>1,2</sup>, Васекина Т.Ф.<sup>1</sup>, Левченко С.Д.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>АО «НПК “Суперметалл”» им. Е.И. Рывина, <sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ» г. Москва, Россия, [pukhova.o@yandex.ru](mailto:pukhova.o@yandex.ru), [nikissav@rambler.ru](mailto:nikissav@rambler.ru)*

Платинородиевые сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. К ним часто предъявляются требования по чистоте. Пирометаллургическое рафинирование платинородиевых сплавов в насыпном материале на основе  $Al_2O_3$  представляет собой перспективную технологию очистки таких сплавов от примесей, в частности, от примеси меди [1].

В процессе рафинирования в насыпном материале наблюдается образование гарнисажного слоя – продукта взаимодействия порошка и расплава. Исследование гарнисажного слоя необходимо для понимания физико-химических процессов, протекающих при таком способе очистки. Этот слой был исследован методами фазового рентгеноструктурного анализа, КР-спектроскопии, времяпролетной вторично-ионной спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Для определения фазового состава образующегося гарнисажного слоя, был применен метод фазового рентгеноструктурного анализа. На всех дифрактограммах кроме основного компонента ( $Al_2O_3$ ) наблюдается фаза  $CuAlO_2$ . Аллюминат меди содержится в гарнисажном слое в виде микровключений (агломератов). Структура этих включений подобна структуре широко известных делафосситов. Агломерация частиц обусловлена стремлением уменьшить поверхностную энергию, которая возникает при большой поверхности раздела фаз, а также наличием неравновесных фаз и дефектами кристаллической структуры  $Al_2O_3$ . Анализ ИК-спектров показал образование новых соединений в диапазоне  $500-900\text{ см}^{-1}$  в окрашенном гарнисажном слое, а анализ КР-спектров показал, что в области  $400-440\text{ см}^{-1}$  для окрашенного гарнисажного слоя, отмечается уширение пика основы ( $418\text{ см}^{-1}$ ), что может быть вызвано наложением пиков  $CuAlO_2$ . Необходимо отметить, что для образцов гарнисажного слоя при волновом числе выше  $700\text{ см}^{-1}$  в отличие от исходного порошка наблюдается эффект люминесценции, что может быть связано с образованием анионодефектных молекул  $Al_2O_3$  [2]. Наличие люминесценции подтверждает предположение, что расплав металла в процессе рафинирования частично поглощает ионы кислорода, поскольку имеет к нему большее сродство, чем  $Al_2O_3$ . По результатам времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии в гарнисажном слое были обнаружены отрицательные ионы  $AlO^-$ ,  $AlO_2^-$ ,  $CuO^-$ ,  $Al_2O_3^-$ ,  $CuAlO^-$ ,  $CuAlO_2^-$ ,  $CuAl_2O_4^-$  и положительные ионные фрагменты Al, Cu, Rh, Fe, Si.

Таким образом, установлено, что в процессе пирометаллургической очистки расплав контактирует с насыпным порошком и частично поглощает кислород, при этом примесь меди взаимодействует с  $Al_2O_3$  с образованием аллюминатов меди.

### *Библиографические ссылки*

1. Пухова О.Е. Исследование процесса пирометаллургической очистки платиновых металлов от меди // Физика и химия обработки материалов. – 2018. №1. С.83–87.
2. Алукер Н.Л., Винникова Е.А. Изучение оптических характеристик анионодефектного корунда // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2008. – №. 2.

## Рентгенофлуоресцентный анализ биологических материалов

Ревенко А.Г.

Институт земной коры СО РАН

Россия, 664033, г. Иркутск, Лермонтова, 128

*xray@crust.irk.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко используется для определения содержаний элементов в различных материалах при биологических исследованиях [1–4]. В докладе детально рассмотрены достижения, связанные с особенностями метода РФА. Основные области применения: определение содержаний основных и токсичных элементов в растениях, образцах костей, зубов, волос, ногтей и тканей жизненно важных органов, крови, сыворотки и слюны. Как правило, эти исследования являются частью прикладных программ, включающих экологические и метаболические исследования населения, в т. ч. влияние профессиональных факторов. Применительно к биологическим материалам обсуждены преимущества РФА. Рассмотрен прогресс в развитии теории и практическом применении РФА (оценка спектрального распределения рентгеновского излучения рентгеновских трубок различных конструкций; изменения в этом распределении при использовании поляризаторов; оценки вклада некоторых физических процессов в интенсивности флуоресценции, существенного для элементов с малыми  $Z$ ; определения значений фундаментальных параметров; количественные оценки вклада некоторых компонент рентгеновского фона и процедур для расчёта концентрации по измеренным интенсивностям).

Отмечены достижения в развитии капиллярной оптики и микро-РФА. Сконструирован ряд новых моделей спектрометров РФА, в которых используются поликапиллярные линзы и полулинзы в качестве коллимирующих систем. Это очень важно в случае применения *in vivo* рентгенофлуоресцентного определения некоторых элементов в костях и тканях. Динамичное развитие характерно для детекторов с термоэлектрическим охлаждением. Рассмотрены проблемы подготовки образцов и выпуска новых стандартных материалов. Выделены исследования по созданию методического обеспечения на базе РФА для комплексного изучения растений (в т.ч. применяемых в медицинской практике), продуктов питания (в т. ч. молока, мёда, чая и кофе, напитков, зерновых продуктов, пряностей), лекарств и наркотиков, некоторых элементов тканей животных и человека (мышечные ткани, печень, лёгкие, сердце и др.). Рассмотрена проблема выбора стандартных материалов, которые подходят для различных биологических образцов. В докладе представлены примеры участия учёных рентгенофизиков из России в решении рассматриваемых задач. Аналитический центр, основанный на РФА СИ станции в Новосибирске, активно используется для решения различных аналитических задач, в том числе для анализа водных растений, аэрозолей от крупных лесных пожаров, состава крови и волос, микроэлементов в крови, печени и тканях больных раком и т.д.

### Библиографические ссылки

1. Ревенко А.Г. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1174–1187.
2. Revenko A.G. X-Ray fluorescence analysis of biological samples // Proc. 5th Int. Conf. on Contemporary Physics. Ulaanbaatar: University Press, 2013. P. 175–197.
3. Taylor A. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. P. 338–382.
4. Ревенко А.Г., Шарыкина Д.С. // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 6–23.



## Творческий путь А.Н. Смагуновой – к 85-летию со дня рождения

*Ревенко А.Г.<sup>1</sup>, Дуймакаев Ш.И.<sup>2</sup>*

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

*xray@crust.irk.ru*



Рассмотрен творческий путь заслуженного деятеля науки РФ, лауреата премии НСАХ РАН, доктора технических наук, профессора А.Н. Смагуновой (13.08.1934–04.03.2018). Основные направления её исследований – разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) разнообразных материалов, изучение влияния крупности частиц порошковых проб на интенсивность рентгеновской флуоресценции, изучение возможностей и выбор оптимальных условий применения отдельных способов РФА, планирование эксперимента при методических исследованиях аналитической химии, разработка и внедрение методик РФА для производственных лабораторий. Выпускница Иркутского государственного университета, ученица Н.Ф. Лосева, 45 лет работала в ИГУ. В 1965 г. она защитила кандидатскую диссертацию «Изучение источников погрешностей в рентгеноспектральном анализе». Её исследования научно-технических проблем РФА, в первую очередь выполненных на реальных производственных материалах, были завершены в 1983 г. защитой в г. Москве докторской диссертации на тему «РСА продуктов глиноземной и медной промышленности» и ей была присвоена учёная степень доктора технических наук.

С 1971 г. прошлого века А.Н. Смагунова читала курсы лекций по основам рентгеноспектрального анализа студентам химфака ИГУ. Подготовленные ей специалисты-аналитики успешно работают на многих предприятиях нашей страны. Проф. А.Н. Смагунова активно работала в Научном совете АН СССР и РАН по аналитической химии, в течение многих лет была членом Комиссии по рентгеновским методам анализа НСАХ. Опубликовала более 400 работ и несколько монографий, посвящённых развитию теории и практики РФА, а также применению математической статистики в аналитической химии [1–7], имеет 9 патентов на изобретение. А.Н. Смагунова – участник большинства Всесоюзных (Всероссийских) и ряда международных совещаний и конференций, посвящённых РФА, была членом Оргкомитетов ряда конференций (в 2002 г. – председатель Оргкомитета IV-ой Всероссийской конференции, г. Иркутск). Многие годы А.Н. Смагунова была членом диссертационных советов при Иркутском университете (химический факультет ИГУ).

### *Библиографические ссылки*

1. Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (учебное пособие). Иркутск: Изд-во ИГУ, 1975. 225 с.
2. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
3. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: ИГУ, 1990. 220 с.
4. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: Учебное пособие (гриф УМО). Иркутск: Иркутский ун-т, 2008. 339 с.
5. Смагунова А.Н., Шмелева Е.И., Швецов В.А. Алгоритмы оперативного и статистического контроля качества работы аналитической лаборатории: Методическое руководство. Новосибирск: Наука, 2008. 60 с.
6. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.
7. Смагунова А.Н., Пашкова Г.В., Белых Л.И. Математическое планирование эксперимента в методических исследованиях аналитической химии: учеб. пособие. 2-е изд., испр. СПб.: Лань, 2017. 118 с.

## Сравнение 2D- и 3D-модели Монте-Карло для построения функции распределения рентгеновского излучения в образце

*Татаринов В.В., Кузаков А.С.*

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

*tatarinov@igc.irk.ru*

Для оценки влияния состава матрицы на интенсивность рентгеновского излучения при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе (РСМА) получило развитие моделирование траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло. Среди ранних работ следует отметить модель Лава, Кокса и Скотта [1], которая является квазиодномерной, то есть учитывает только одну пространственную координату  $z$  в глубину образца. В работе [2] эта модель была дополнена и были учтены две пространственные координаты. Несмотря на то, что двумерная модель является приближённой, она позволила качественно описать зависимость интенсивности аналитического сигнала от размера включений самородного золота в гомогенной сульфидной матрице. Позже сопоставимые результаты были получены при трёхмерном моделировании [3]. Тем не менее, остаётся не ясным насколько корректно применять двумерную модель для описания распределения рентгеновского излучения в образце.

Геометрия возбуждения рентгеновского излучения при РСМА имеет аксиальную (цилиндрическую) симметрию. С этой точки зрения достаточно двух координат для описания процессов взаимодействия электронов с веществом. Результаты моделирования с использованием авторской программы «Герон» свидетельствуют о том, что для расчёта поправок на поглощение достаточно использовать двумерную модель Монте-Карло.

На рисунке приведены функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца  $\varphi(\rho z)$  построенные по результатам 2D- и 3D-моделирования. Несмотря на то, что при проведении расчётов по 2D-модели наблюдается смещение пиков, результаты интегрирования функции  $\varphi(\rho z)$  существенно не при 2D- и 3D-расчётах. Таким образом, 2D-модель может использоваться для оценки влияния матричных эффектов при РСМА.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-33-00369, № 17-05-00095, № 18-33-20104.*

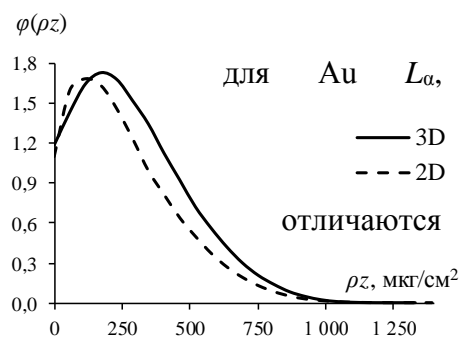


Рисунок. Сопоставление  $\varphi(\rho z)$  для Au  $L_{\alpha}$  в 2D и 3D

### *Библиографические ссылки*

1. Love G., Cox M.G.C., Scott V.D. A simple Monte Carlo method for simulating electron-solid interactions and its application to electron probe microanalysis // Journal of Physics D: Applied Physics, 1977. Vol.10. No. 1, pp. 7–23.

2. Татаринов В.В., Финкельштейн А.Л., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль, 2017. Т.21. № 4. С. 208–215.

3. Finkelshtein A.L., Tatarinov V.V., Finkelstein E.A., Pavlova L.A., Kravtsova R.G. About the assessment of gold concentrations in tiny inclusions within sulfide mineral matrix: An electron microprobe study // X-Ray Spectrometry, 2018. Vol. 47. No. 6, pp. 423–431.

## Рентгенофлуоресцентное определение кремния, фосфора и мышьяка с предварительным концентрированием в виде молибденовых гетерополикислот

*Тихомирова Т.И.<sup>1</sup>, Рожманова Н.Б.<sup>1</sup>, Шаяхметова Н.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup>*МГУ пищевых производств, Москва*  
*tikhomirova-tatyana@yandex.ru*

Определение малых количеств кремния, фосфора и мышьяка в различных природных и промышленных объектах довольно сложная задача. Наиболее распространенные формы, в виде которых определяют эти элементы – молибденовые гетерополикислоты (ГПК). Условия образования ГПК этих элементов близки, поэтому их сложно определять при совместном присутствии. Для этой цели перспективно применять рентгенофлуоресцентный (РФ) метод. Однако чувствительность этого метода невысока, требуется предварительное концентрирование.

Гетерополикислоты образуют малорастворимые гидрофобные ионные ассоциаты с высокомолекулярными аминами, поэтому возможно их извлечение на фильтрах и определение элементов в фильтрах-концентратах. Использование тонкослойных фильтров-концентратов в качестве образцов-излучателей при РФ-определении элементов чрезвычайно эффективно, так как флуоресценция целлюлозных фильтров не попадает в регистрируемый спектр, а малая толщина и низкая плотность фильтров минимизирует поглощение и рассеивание первичного и флуоресцентного излучений.

Изучены зависимости интенсивности аналитического сигнала от условий получения ГПК [концентрации минеральной кислоты и Mo(VI)], природы и концентрации ион-парного реагента, материала фильтра, скорости пропускания и объема анализируемой пробы. Оптимизированы условия одновременного сорбционного концентрирования молибдофосфорной (МФК) и молибдокрениевой (МКК) гетерополикислот в виде ионных ассоциатов с три-*n*-октамином (ТОА) на целлюлозных парафинизированных фильтрах ( $c_{Mo} 5 \cdot 10^{-3} - 11 \cdot 10^{-3} M$ ,  $c_{H_2SO_4} 0,2 - 0,3 M$ ). Градуировочные зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от содержания элементов на фильтре линейны при содержании фосфора 0,5–30 мкг и кремния 1–45 мкг на фильтрах. Предел обнаружения с учетом концентрирования из 25 мл раствора составил 20 и 40 мкг/л для P и Si соответственно. Оптимальные условия для извлечения мышьяка в виде ионного ассоциата молибдомышьяковой гетерополикислоты (ММК) с ТОА:  $c_{Mo} 1,3 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-2} M$ ,  $c_{HNO_3} 0,2 - 0,4 M$ . Линейность градуировочной зависимости наблюдается в пределах 5–100 мкг. Предел обнаружения составил 10 мкг/л при извлечении из 100 мл раствора. Разработанные методики применены для определения P, Si и As в водах различных типов.

Известно, что образование ММК наиболее эффективно протекает при высокой температуре. Предложен экстракционно-рентгенофлуоресцентный метод определения мышьяка, основанный на экстракции МКК из растворов ТОА в расплаве стеариновой кислоты при 80°C. Сочетание РФА с экстракцией расплавом стеариновой кислоты позволило решить проблему матричных компонентов, характерных для этого метода и создать унифицированный образец-излучатель с равномерным распределением определяемого элемента. Оптимизированы условия экстракционного концентрирования ММК расплавом стеариновой кислоты  $c_{HNO_3} 1 - 2 M$ ,  $c_{Mo} 10^{-1} - 10^{-2} M$ .

Диапазон линейности градуировочного графика 1–100 мкг (1г стеариновой кислоты, ТОА 1%). Предел обнаружения 5 мкг/л. Разработана методика определения мышьяка в продуктах питания животного происхождения.

## Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых конкреций

*Чубаров В.М.<sup>1</sup>, Амосова А.А., Финкельштейн А.Л.  
ФБГУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск  
chubarov@igc.irk.ru*

Необходимым этапом разработки глубокоководных месторождений железомарганцевых образований является их элементный анализ, прежде всего определение содержаний рудных элементов (Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) широко используется для анализа геологических объектов, в том числе железомарганцевых конкреций [1, 2]. В отличие от континентальных руд, для железомарганцевых образований не разработано широкое число стандартных образцов, их фазовый и элементный состав значительно варьирует в зависимости от места отбора, поэтому актуальным представляется сопоставление различных способов подготовки проб и учета матричных эффектов при РФА железомарганцевых конкреций.

Для построения градуировочных функций использовали комплекты стандартных образцов железомарганцевых конкреций и кобальтомарганцевых корок и пелагических осадочных отложений. Железомарганцевые конкреции имеют развитую пористую структуру, благодаря чему даже после просушивания способны быстро накапливать влагу окружающего воздуха [3], поэтому стандартные образцы были просушены в течении 24 часов при температуре 105°C, затем из части просушенного порошка была спрессована таблетка, другая часть была прокалена при температуре 950°C в течение 4 часов в муфельной печи, после чего смесь 0.25 г. прокаленного образца с 7.5 г. тетрабората лития была гомогенизирована сплавлением. Показано, что необходим учет спектрального наложения хвоста линии  $MnK\beta_{1,3}$  на линию  $FeK\alpha_{1,2}$ , хвоста линии  $FeK\beta_{1,3}$  на линию  $CoK\alpha_{1,2}$ , и хвоста линии  $NiK\beta_{1,3}$  на линию  $CuK\alpha_{1,2}$ . Наложения хвоста линии  $CuK\beta_{1,3}$  на линию  $ZnK\alpha_{1,2}$  и хвоста линии  $CoK\beta_{1,3}$  на линию  $NiK\alpha_{1,2}$  незначимы. Сопоставили коррекцию матричных эффектов способом фундаментальных параметров и с использованием эмпирических интенсивностей. Анализ контрольных образцов методом атомно-абсорбционной спектроскопии показал, что при определении макрокомпонентов (Fe и Mn) в железомарганцевых конкрециях эмпирическая коррекция позволяет достигнуть наилучшей точности анализа при обоих способах пробоподготовки. При определении остальных компонентов оптимальным является выбор теоретической коррекции при анализе прессованных таблеток. При анализе гомогенизированных сплавлением образцов могут быть использованы как теоретическая, так и эмпирическая коррекция матричных эффектов.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН, «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-20103).*

### *Библиографические ссылки*

1. Калинин Б.Д., Смыслов А.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих компонентов железомарганцевых конкреций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т.72. № 6. С. 17–20.
2. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Гранина Л.З. Определение содержания и валентного состояния железа и марганца в железомарганцевых конкрециях по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 65–72.
3. Симаков В.А., Кордюков С.В., Мошкова М.В. Обеспечение достоверности и сопоставимости результатов анализа железомарганцевых конкреций и кобальтоносных марганцевых корок / Разведка и охрана недр. 2013. №6. С. 54–57.

## Использование каналирования киловольтных электронов для изучения структуры жидких объектов

Шипко М.Н.<sup>1</sup>, Сибирев А.Л.<sup>2</sup>, Степович М.А.<sup>3</sup>, Масленникова О.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново  
michael-1946@mail.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново  
alsibirev@mail.ru

<sup>3</sup>Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга  
m.stepovich@rambler.ru

<sup>4</sup>Центральная государственная медицинская академия Управления делами  
Президента Российской Федерации, Москва  
o.m.maslennikova@gmail.com

Методы газоразрядной визуализации (ГРВ) [1] использованы для изучения и объяснения ориентационных эффектов, обусловленных каналированием низкоэнергетических (9 кэВ) электронов в жидких объектах.

Картины углового распределения электронов, прошедших через исследованные водные среды, изучались по вызванному ими и регистрируемому в ГРВ камере скользящему газовому разряду, и представляли собой совокупность максимумов, соответствующих направлениям облегченного движения (каналов) электронов. Учитывая, что эти каналы совпадают с направлениями плотно упакованных рядов или плоскостей, формируемых молекулярными комплексами в среде, по количеству максимумов, расстоянию между ними, их ширине предлагается судить об особенностях позиционного порядка в расположении таких комплексов – в т.ч. обнаруженных ранее в жидких кристаллах [2, 3] и компонентах крови [4].

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), гранта РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012) и гранта РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).*

### Библиографические ссылки

1. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. – СПб.: Реноме, 2007. 286 с.
2. Шипко М.Н., Усольцева Н.В., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Смирнова А.И., Степович М.А., Габдулсадыкова Г.Ф. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2018. Т. 18. № 1. С. 47–52.  
[http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/910065article\\_2018\\_18\\_1\\_47-54.pdf](http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/910065article_2018_18_1_47-54.pdf)
3. Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л., Усольцева Н.В., Масленникова О.М., Смирнова А.И. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 8. С. 1058–1062.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=35444134>.
4. Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Shipko M.N., Sibirev A.L. and Chrishtop V.V. // Journal of Cardiology and Cardiovascular Therapy. March 2018. Vol. 9. Issue 4. P. 555770 (4 p.). <https://juniperpublishers.com/jocct/JOCCT.MS.ID.555770.php>.

## VII. МЕТРОЛОГИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

### Способы регистрации аналитического сигнала оптических сенсорных матриц на основе 3D-фотонных кристаллов

*Большаков Е.С.<sup>1</sup>, Иванов А.В.<sup>1,2</sup>, Золотов Ю.А.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва*

*<sup>2</sup>ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва*

*sandro-i@yandex.ru*

Сенсорные матрицы на основе фотонных кристаллов (ФК) представляют интерес в качестве экспрессных тест-систем: при действии аналита наблюдается изменение цвета обработанной зоны. Однако, поскольку ФК подчиняются условию Вульфа — Брэгга, угол наблюдения влияет на цвет зоны, что может осложнить интерпретацию визуального аналитического сигнала. Методы спектроскопии отражения являются альтернативными способами измерения аналитического сигнала и физико-химического исследования таких сенсоров.

За фотонный эффект в ФК с кристаллическим коллоидным массивом, имеющим гранецентрированную кубическую решетку, отвечают плоскости (111), (200), (220) и (311). Наибольший интерес для химического анализа представляет отражение от набора плоскостей (111), так как оно вносит основной вклад в фотонный эффект.

Исследовали сенсорные матрицы, устроенные по типу трехслойного «сэндвича»: подложка (стекло, полимерная пластина), кристаллический коллоидный массив (опалоподобная структура) из полистирольных частиц со средним диаметром  $\approx 240$  нм и матричный слой из полидиметилсилоксана (ПДМС) толщиной 50–300 мкм.

Спектры зеркального отражения регистрировали в видимой области спектра (360–780 нм). Образцы без нанесения матрицы ПДМС при изменении угла отражения от  $8^\circ$  до  $65^\circ$  относительно нормали изменяют цвет от синего до фиолетового, а максимум зеркального отражения от плоскостей (111) смещается от 400 до 490 нм. Для образцов со слоем ПДМС запрещенная область (111) сдвигается к красному диапазону на 35 нм.

Сравнение спектров зеркального и диффузного отражения (снятого в режимах D/8:i и D/8:e) для образцов с матрицей ПДМС и без нее показало, что максимум спектра диффузного отражения фотоннокристаллического сенсора в режиме D/8:i совпадает с максимумом спектра зеркального отражения, обусловленным плоскостями (111) при угле измерения  $8^\circ$  [1]. Однако спектры диффузного отражения образца без слоя ПДМС, измеренные в режиме D/8:e, имели значительное ослабление интенсивности в предполагаемой точке максимума отражения. При этом для сенсора с матрицей ПДМС интенсивность спектра зеркальной составляющей относительно спектра диффузного отражения снижается – это выражается в меньшем влиянии угла обзора на цвет сенсора и более простой визуальной оценке изменений цвета, что является важным требованием к тест-системам. Максимумы спектров зеркального отражения лежат в более узкой области, чем для диффузного отражения.

Значительно меньшее время измерения спектра диффузного отражения (2–3 сек) на современных мини-спектрофотометрах позволяет проводить исследование кинетики взаимодействия сенсора с аналитом (насыщенными парами растворителей) on-line, что необходимо для разработки оптических тест-систем, в том числе проточных.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00397).*

---

1. Иванов А.В., Большаков Е.С., Апяри В.В., Козлов А.А., Горбунова М.В., Абдуллаев С.Д. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. №. 2. С. 154.

## **Применение нейронных сетей для идентификации проб неизвестного состава методом РФА на спектрометре СРМ-35 с вакуумным сканирующим каналом на примере анализа сталей и сплавов**

*Барафостова Т.Е., Денисюк С.В., Захаров А.В., Калинин Б.Д., Лебедев Ю.А., Лукьянов Е.А.  
НПАО «Научприбор», г. Орел, barafostova@nauchpribor.ru*

При определении химического состава сталей и сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) возникает задача идентификации исследуемого образца неизвестного состава для последующего выбора параметров расчета содержаний способом фундаментальных параметров (СФП)[1]. Традиционно тип сплава образца определяют путем сравнения интенсивностей характеристических линий флуоресцентного рентгеновского излучения с установленными шаблонами для каждого типа сплавов, однако этот метод не всегда дает однозначные результаты. Перспективным методом для идентификации проб неизвестного состава может быть использование искусственных нейронных сетей [2].

Для проверки метода использовались экспериментальные данные, полученные с помощью вакуумного сканирующего канала многоканального рентгеновского спектрометра СРМ-35 производства НПАО «Научприбор», г. Орел. Используемые в приборе кристаллы-анализаторы LiF200, LiF220, PET и МИС-60 позволяют определять все элементы в сталях и сплавах. Для идентификации проб неизвестного состава по результатам измерений сканирующего канала спектрометра СРМ-35 применялись искусственные нейронные сети, построенные на основе пакета прикладных программ с открытым кодом Fast Artificial Neural Network Library (FANN) [3]. Для построения тренировочных наборов данных использовался эмпирический метод последовательных приближений с выбором первого приближения по величинам полной энергии, рассчитанной по результатам измерений всех образцов в каждой группе исследуемых сплавов. Показана принципиальная применимость нейронных сетей для определения типа сталей и сплавов по результатам измерений с использованием всех кристаллов-анализаторов. Нейронные сети, обученные по построенным наборам данных, продемонстрировали 100% достоверность распознавания всех имеющихся образцов для всех указанных кристаллов, включая правильное распознавание образцов из групп ранее не предъявлявшихся в процессе обучения сети. Положительные результаты были получены при распознавании образцов, измеренных в «быстром» (4x) режиме сканирования.

Делается вывод о возможности совместного применения нейронных сетей и традиционных методов идентификации образцов, а также о возможности применения нейронных сетей для сквозной экспресс-проверки правильности работы прибора. Отмечается возможность построения сервиса для анализа данных и классификации образцов, измеренных на удаленных приборах.

### *Библиографические ссылки*

1. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Руднев А.В., Сергеев Ю.И. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН-МАКС» // Заводская лаборатория. 2014. Т. 80, №1. С. 19–26.
2. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. // Основы теории сложных систем, М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2007. 620 с.
3. Steffen Nissen // Neural Networks Made Simple, Software 2.0 2/2005, [http://fann.sourceforge.net/fann\\_en.pdf](http://fann.sourceforge.net/fann_en.pdf) (дата обращения 20.03.2019).

## **Применение статистического моделирования для целей классификации пациентов с онкологией легких и здоровых людей с использованием профилей летучих органических соединений из выдыхаемого воздуха**

*Гашимова Э.М.<sup>а</sup>, Темердашев А.З.<sup>а</sup>, Порханов В.А.<sup>б</sup>, Поляков И.С.<sup>б</sup>, Перунов Д.В.<sup>б</sup>, Азарян А.А.<sup>а</sup>, Дмитриева Е.В.<sup>а</sup>.*

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1

им. С.В. Очаповского, г. Краснодар

*elina.gashimova@yandex.ru*

В настоящее время одним из актуальных направлений развития медицинской диагностики является анализ выдыхаемого воздуха. Данный подход уже применяют в клинической практике для диагностики и мониторинга некоторых заболеваний, однако актуальным вопросом является обнаружение маркеров и других заболеваний, среди которых наибольший интерес представляет рак легких.

На сегодняшний день уже проведено много исследований, посвященных идентификации маркеров рака легких среди летучих органических соединений из выдыхаемого воздуха. Перечень предполагаемых маркеров рака легких, существующий на сегодняшний день, весьма обширный, однако, большинство исследователей приходят к выводу, что ни один предполагаемых маркеров в отдельности не способен диагностировать заболевание с достаточной чувствительностью и специфичностью. В связи с этим, наиболее целесообразным представляется изучение профиля ЛОС из выдыхаемого воздуха. В данном случае применяют различные методы статистической обработки данных.

В настоящем исследовании методом ГХ-ПИД с предварительным концентрированием аналитов в сорбционные трубки проанализированы пробы выдыхаемого воздуха 75 пациентов с онкологией легких и 75 здоровых людей. Пробы 20 больных и 20 здоровых людей из данной выборки также были проанализированы методом ГХ-МС для целей идентификации. На основе полученных данных построена прогностическая модель с применением нейронных сетей, где в качестве переменных использовали соединения, площади пиков которых были статистически значимо отличны в группах больных и здоровых людей, а также частота присутствия данных соединений в пробах превышала 50% (ацетонитрил, изопрен, бутаналь, 2-бутанон, гексан, бензол, пентаналь, толуол). Чувствительность и специфичность модели на обучающей выборке составляли более 85%, а в случае тестовой выборки – более 80%.

*Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-20009 мол\_а\_вед, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.*



## Способ фундаментальных параметров на рентгеновских энергодисперсионных спектрометрах

*Гоганов А.Д., Калинин Б.Д., Масленников А.Г., Санжеев П.Д.  
ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, kalinin\_boris@mail.ru*

Способ фундаментальных параметров (СФП) давно вошел в программное обеспечение рентгеновских спектрометров и хорошо зарекомендовал себя при выполнении определения химических содержаний элементов в анализируемых образцах, для которых отсутствуют адекватные стандартные образцы для построения градуировочной характеристики. Считается, что СФП по своим точностным параметрам уступает способам анализа, для которых применяются градуировочные характеристики. Разрабатываются различные варианты СФП для повышения точности определения содержаний элементов.

Предлагаемый вариант способа отличается от традиционного СФП в том, что для каждого типа продуктов составлялась отдельная аналитическая программа с предварительным распознаванием типа продукта. Этот вариант способа реализован на энергодисперсионных рентгеновских спектрометрах серии «БРА-135F» и опробован при анализе сталей и цветных сплавов.

Для элементов с атомным номером включительно  $Z=16$  (Mg, Al, Si, P, S)  $U_{\text{тр}}=6$  кВ. Для элементов средней (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, W, Pb при измерении по линиям  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ) и жесткой (Nb, Mo, Sn, Sb при измерении по линии  $K\alpha$ ) области длин волн  $U_{\text{тр}}=40$  кВ; используется титановый фильтр толщиной 1.5 мм.

При реализации СФП с использованием абсорбционных факторов  $P_i$  были применены уравнения вида:

$$C_i^0 = I_i / (I_{i0})$$
$$C_i^{(n+1)} = P_i^{(n)} I_i / (I_{i0} - I_i + P_i^{(n)} I_i) \quad \text{и} \quad P_i^{(n+1)} = C_i^{(n)} (J_{i0} - J_i) / [J_i (1 - C_i^{(n)})],$$

где  $I_{i0}$  и  $I_i$  – экспериментальные скорости счёта аналитических линий образца с, зависящие от состава анализируемого образца;  $J_i$  и  $J_{i0}$  – теоретические интенсивности аналитических линий элемента в матрице и образца с содержанием элемента 100%. Для градуировки спектрометра использовались градуировочные образцы (ГО) с содержанием элемента 100% (одноэлементные образцы). Основное уравнение корректировки наложения спектральных линий:

$$I_i = I_i^{\text{э}} - a_i^j \times I_j,$$

где  $I_i^{\text{э}}$  – измеренная скорость счёта аналитической линии  $i$ ;  $a_i^j$  – коэффициент наложения ( $a_i^j = I_i^{j100} / I_j^{j100}$  – измерения и расчёт в режиме градуировки);  $I_j$  – измеренная скорость содержанием элемента 100% и анализируемого образца;  $I_i$  – скорректированная на наложение скорость счёта аналитической линии  $i$ .

Процедура градуировки общая для всех типов сплавов: измеряют скорости счёта аналитических линий в ГО и в контрольном образце (КО). В результате измерений получают интенсивности аналитических линий элементов в чистых образцах и интенсивности аналитических линий элементов в КО. По формуле:

$$R_j(KO) = I_j(KO) / I_{i0}$$

вычисляют отношения. Используя эту формулу в анализе можно восстановить скорости счёта аналитических линий элементов в ГО и учесть дрейф.

## Силикатный анализ карбонатных пород методом АЭС-ИСП с градуировкой в относительных концентрациях

*Каримова Т.А.<sup>а</sup>, Бухбиндер Г.Л.<sup>б</sup>, Мукина Л.Р.<sup>в</sup>, Качин С.В.<sup>а</sup>*

<sup>а</sup> *Сибирский федеральный университет, Красноярск*

<sup>б</sup> *Intertech Trading Corporation, Красноярск*

<sup>в</sup> *Сибирское ПГО, Красноярск*

*malaeva.tatyana@bk.ru*

При выполнении силикатного анализа карбонатных пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) реализован способ градуировки в относительных концентрациях. В основе способа, применительно к образцам, содержащим большие количества СаО, лежат уравнение (1) и, полученное из него делением на  $C_{CaO}$ , уравнение 2:

$$C_{CaO} + C_{Al_2O_3} + C_{Fe_2O_3} + \dots + C_{ZrO_2} = 100\% - \text{п.п.п.} \quad (1)$$

$$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{CaO}} + \frac{C_{Fe_2O_3}}{C_{CaO}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{CaO}} = \frac{100\% - \text{п.п.п.}}{C_{CaO}} - 1 \quad (2)$$

Образцы массой 0,1 г переводили в раствор в 2 стадии в нагреваемых до 180°C автоклавах с использованием системы HotBlock 200 производства Environmental Express (США). На первой стадии использовали смесь HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, на второй стадии – 4%-ный раствор H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводили объем раствора до метки и перемешивали.

Измерения выполняли на спектрометре iCAP 7400 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с программным обеспечением iTEVA. По полным спектрам были выбраны оптимальные линии для определения матричных компонентов с радиальным обзором плазмы и для определения примесей – с аксиальным обзором плазмы.

Для построения градуировочных графиков использовали CaCO<sub>3</sub> и ГСО состава горных пород ОСО 48-85, СО-20, СИ-1, СИ-2, СИ-3, СГД-2А разных производителей. Графики строили в координатах: относительные интенсивности: отношения интенсивностей линий определяемых элементов к линии кальция – относительные концентрации: отношения содержаний компонентов к содержаниям оксида кальция. Полученные градуировочные графики для матричных компонентов имеют коэффициенты корреляции не менее 0,9995.

Способ градуировки в относительных концентрациях позволяет анализировать не только карбонатные горные породы, но и технические материалы на основе известняка, а также шлаки.

Реализованный способ градуировки использован во время межлабораторной аттестации стандартного образца шлака Ш17 производства ЗАО ИСО (Екатеринбург).

## Сглаживание спектральных данных с помощью метода проекций на латентные структуры

*Кирсанов Д.О.<sup>1</sup>, Панчук В.В.<sup>1,2</sup>, Легин А.В.<sup>1</sup>, Семенов В.Г.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*

*<sup>2</sup>Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург  
d.kirsanov@gmail.com*

Метод проекций на латентные структуры (ПЛС) является одним из самых популярных методов хемометрики. Традиционно он применяется для построения многомерных градуировочных моделей, связывающих отклик многоканальных аналитических инструментов с величинами целевых параметров образца (концентрации отдельных компонентов, интегральные характеристики качества и т.д.). Между тем, математический аппарат метода предоставляет возможность анализа структуры дисперсии данных, что может быть использовано для улучшения качества аналитического сигнала. Широко известно, что графики регрессионных коэффициентов ПЛС модели в ряде случаев повторяют форму спектров отдельных компонентов анализируемых образцов. Это дает возможность выделения из спектра значимых аналитических сигналов.

В настоящей работе предлагается подход к улучшению качества зашумленных и плохо разрешенных спектральных данных, основанный на алгоритме ПЛС. Для этого предлагается осуществлять ПЛС-разложение специально собранной из единичных модельных спектральных линий матрицы  $X$ , используя в качестве вектора концентраций исходный спектр, качество которого необходимо улучшить. В ходе этого разложения рассчитываются регрессионные коэффициенты, описывающие значимость каждой единичной модельной линии для описания линий в исходном спектре. При этом регрессионные коэффициенты, рассчитанные для разных ПЛС-компонент, будут отвечать за разные источники дисперсии. Младшие компоненты описывают наибольшую дисперсию (полезный сигнал), а старшие – меньшую, связанную с шумом. Таким образом, появляется возможность разделения полезного сигнала и шума путем выбора подходящего числа ПЛС-компонент. Для восстановления спектра проводится умножение вектора регрессионных коэффициентов для выбранного количества ПЛС-компонент на исходную матрицу модельных функций  $X$ . Дополнительное обнуление регрессионных коэффициентов, имеющих значения ниже заданного уровня отсечки, на выходе позволяет полностью исключить предполагаемый шум из спектра [1].

Предложенный подход был апробирован на различных спектрах: мессбауэровских для  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и силикатной руды – для изучения влияния параметров фильтрации на форму спектральных линий; рентгенофлуоресцентных спектров смесей лантанидов – для сравнения эффекта от различных методов фильтрации на качество регрессионных моделей. Полученные результаты убедительно демонстрируют преимущества предложенного подхода.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00780-19-00 (тема № 0074-2019-0007).*

### *Библиографические ссылки*

1. V. Panchuk, V. Semenov, A. Legin, D. Kirsanov, *Analytical Chemistry* 2018, 90, 5959–5964.

## **Компьютерная система обработки и контроля результатов анализа методом КМС-ИСП с использованием возможностей реляционных СУБД**

*Колотов В.П., Зыбинский А.М., Жилкина А.В.*

*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, kolotov@geokhi.ru*

Прогресс современной геохимии во многом зависит от результатов анализа вещества, выполненного с предельно высокими метрологическими параметрами (низкий предел обнаружения, высокая точность и т.д.). При этом обычной практикой является анализ большого числа проб, обеспечивающих выявление природных закономерностей. Статистическая обработка таких выборок будет значимой, если учитывать неопределенность измерения единичной пробы. Неопределенность результата, связанная с измерением пробы вполне может быть оценена с использованием статистических методов оценки и накопления погрешности на всех этапах процедуры измерения. Источники неопределенности результатов анализа при проведении измерений методом КМС-ИСП известны. Это; погрешности градуировки; погрешность измерения малых величин сигнала на уровне их пределов обнаружения; дрейф чувствительности спектрометра во времени, погрешности, связанные с разного типа интерференциями и др. Разработана методология и программа для оценки этого параметра.

Показано, что математических возможностей СУБД вполне достаточно для проведения всей необходимой математической обработки (кроме обработки различного рода интерференций). Обработка реализована в виде последовательности запросов, результаты которых могут сохраняться в виде временных таблиц. Подготовка входных данных, вызов запросов и др. функции проводятся в программе iPlasmaProQuad, написанной на языке C#.

Квадрупольный масс-спектрометр используется только как прибор для получения масс-спектров, а результаты измерений хранятся в базе данных в виде системы реляционно-связанных таблиц. Все следующие этапы обработки данных можно полноценно проводить, опираясь на вычислительные возможности СУБД.

Особенностью программного обеспечения является то, что вся выходная информация также хранится в реляционной БД, что обеспечивает целостность данных, автоматическую запись истории проведения различных корректирующих действий для повышения правильности результатов анализа. В конечном счете программа генерирует отчет с результатами анализа в виде многомерного массива данных в формате MS Excel, представляющего собой серию двумерных массивов Элемент-Образец. В массивах представлены следующие данные: результаты анализа (данные отсутствуют, если содержание элемента ниже предела обнаружения), неопределенность результатов измерения, предел обнаружения для каждого элемента в каждом образце, погрешность анализа (степень отклонения от данных сертификата) стандартного образца состава (если он/они присутствовал(и) в партии проб), результаты анализа сходимости результатов анализа по изотопам (для мультиизотопным элементам), массивы с нормированными данными (например, нормировка относительно хондритов, базальтов) и ряд других данных. Эти данные являются основой для интеллектуальной обработки информации как для консолидации результатов анализа различными методами, так и для решения задач в предметной области.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 16-03-01079 и 19-03-00953.*

## **Обработка спектральных данных высокоточных спектрометров серии ContrAA®**

*Магомедов К.Э., Рамазанов А.Ш., Татаева С.Д.  
Дагестанский государственный университет,  
367000, Республика Дагестан, Россия, Махачкала  
m\_kurban@mail.ru*

Спектральный метод анализа со времен его возникновения используется для определения элементного состава исследуемого вещества, который практически без изменения дошёл и до наших дней. Метод заключается в выделении спектральных линий, характерных для известных химических элементов и определении их концентраций по интенсивности этих линий (в случае эмиссионного анализа) или её изменению (в случае абсорбционного анализа).

Время показало эффективность и информативность спектрального метода, нашедшего применение во многих частных приложениях (астрономия, археология, криминалистика, металлургия и др.), но и вскрыло проблемы, связанные с его использованием. Основной проблемой этого метода является трудность выделения характерных спектральных линий элементов, ввиду их множественности, так как иногда плотность расположения линий такова, что расстояние между ними меньше ширины самих линий. Часто линии просто "сливаются" друг с другом, и решить задачу об их разделении удаётся лишь в определённых случаях с применением априорной информации о составе исследуемого вещества. Таким образом, в общем виде задача спектрального анализа остаётся нерешённой.

С другой стороны, в последнее время возникла необходимость применения спектральных методов для анализа проб реальных объектов при экологическом мониторинге. Особенность этой задачи заключается в том, что практически отсутствует информация о составе проб, которые могут содержать в себе почти все известные элементы с широким диапазоном концентраций.

С выходом новых высокоточных спектрометров с источником излучения сплошного спектра серии ContrAA® от AnalytikJena AG проблема с наложением и разрешающей способностью спектрометров решилась, но задача по обработке и анализу спектрометрических данных, полученных при анализе различных реальных объектов, остаётся актуальной.

В частности, расширение линейного рабочего диапазона определяемых концентраций элементов остаётся важной задачей при анализе многих реальных объектов. Имеющееся в поставляемом со спектрометром ContrAA 700 программном обеспечении Aspect CS Version: 1.5.6.0 нет возможности расширения рабочего диапазона определяемых концентраций по одной линии, в коммерческом решении версии 2.0 и выше такая возможность есть, но алгоритм имеет свои недостатки по трудоёмкости при градуировке и рекалибровки прибора. Нами предложен алгоритм и написан код для увеличения рабочего диапазона определяемых концентраций элементов. Так, при определении лития в природных водах в атомно-эмиссионном режиме рабочий диапазон составил от 0.1 до 1200 мг/л.

*Работа выполнена на базе НОЦ «Химия и химическая технология», с использованием научного оборудования Инновационно-технологического центра и ЦКП «Аналитическая спектроскопия» в рамках Гос. задания 4.5789.2017/ИТР.*

## Оптимизация процесса классификации винопродукции по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа

*Марковский М.Г., Гугучкина Т.И., Агеева Н.М.  
ФГБНУ СКФНЦСВВ, г. Краснодар  
8612525877@mail.ru*

Решение задач определения качества, идентификации подлинности и подтверждения происхождения винопродукции может задействовать большое количество аналитических методов, например, атомно-эмиссионную спектрометрию, хромато-масс-спектрометрию, а также ряд других. Важнейшим вопросом выполнения поставленной задачи оказывается проблема выделения значимых факторов/параметров анализируемой продукции, особенно в тех случаях, когда количество обнаруженных компонентов велико в отличие от величины анализируемого набора образцов. Как правило, традиционно применяемые методы машинного обучения, например, анализ главных компонент, дискриминантный анализ и многие другие критичны к числу параметров (сложности модели) и могут терять производительность в подобных ситуациях.

Для устранения этой проблемы и ее аналогов предложены алгоритмы на базе так называемой Correlation Explanation, способные выделять принципиальные скрытые факторы даже в особо сложных вариантах, что приводит к облегченному проведению последующих процедур классификации образцов.

С целью исследования путей повышения производительности алгоритмов идентификации образцов проведено изучение винопродукции отечественного производства (Краснодарский край) различного состава и происхождения.

Анализ компонентов пробы включал в себя жидкостную экстракцию на базе смеси органических растворителей или твердофазную экстракцию с применением концентрирующих патронов ISOLUTE C18/ENV+ (Biotage AB, Швеция) и Диапак П (БиоХимМак СТ, Россия). Последующее хромато-масс-спектрометрическое исследование проводилось на хромато-масс-спектрометре Clarus 600T (PerkinElmer, США), снабженном полярной колонкой Elite-WAX ETR (PerkinElmer, США) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм, а также масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом энергией 70 эВ. Идентификация соединений проведена при помощи данных об индексах удерживания и масс-спектрах библиотеки NIST.

Создание моделей для оценки факторов варибельности образцов осуществлялось на языке программирования Python с применением традиционных алгоритмов классификации (анализ главных компонент, случайный лес) и оптимизированных алгоритмов Correlation Explanation (CorEx) в линейной реализации (Linear CorEx) и универсальном виде (Bio CorEx).

Результаты экспериментов и расчетов показали существенное улучшение идентификации параметров винопродукции в случае применения новых оптимизированных алгоритмов.

## **Систематизация данных хромато-масс-спектрометрического определения БАВ различной природы в лекарственных растениях**

*Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Шилько Е.А., Пушкова А.Г.  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,  
milevskaya\_victoriya@mail.ru*

Растительные объекты богаты разнообразием соединений, благоприятно влияющих на организм человека, что вызывает огромный интерес к исследованию различных лекарственных трав. Для получения информации о компонентном составе лекарственных растений применяют различные методы, чаще всего – газовую и жидкостную хроматографию за счет возможности создания профиля индивидуального состава ЛРС на основе многочисленных экспериментальных результатов. Однако получаемый массив данных требует глубокого изучения и систематизации, для чего в последнее время активно используют широкий спектр статистических методов.

Объектами исследования выбраны Melissa, чабрец, душица, а также шалфей различных производителей, принадлежащие к одному семейству – Яснотковые. Представленная схема комплексного анализа ЛРС обеспечила получение совокупности массива результатов определения БАВ в двух системах – ВЭЖХ–ДМД и ГХ–МС. Методом дискриминантного анализа получена диаграмма рассеяния, на основе которой установлено, что компоненты шалфея, принадлежащие к одинаковым производителям, локализованы в определенных областях, причем расстояния между центроидами групп производителей «Алтай», «Здоровье» и «Фарос–21» невелики, что может говорить об их подобии. Для проверки результатов такого анализа в полученный массив данных вводились параметры, принадлежащие образцам шалфея неизвестных производителей. С наибольшей вероятностью неизвестные образцы по результатам полученных исследований были отнесены к производителям «Фитофарм» и «Травы Кавказа», что было подтверждено путем формирования таблицы квадратов расстояний Махаланобиса до центров сформированных множеств.

Методом главных компонент проводили обработку данных ВЭЖХ–ДМД анализа исследуемых образцов. Расположение факторных координат компонентов на единичной окружности показало хорошее воспроизведение в найденной системе координат. Анализ разброса значений содержаний компонентов в факторной плоскости показал, что образцы душицы объединены в области переменной розмариновая кислота, чабреца – в области переменных апигенин и апигенин-глюкуроид. Аналогичный расчет проводился по данным, полученным одновременно в ВЭЖХ и ГХ системах. Установлено, что основной вклад в группировку данных вносит содержание в изученных образцах розмариновой кислоты. В результате проведенных исследований также удалось разделить ЛР по родам, основываясь на различном содержании компонентов в соответствии с выделенными факторами.

*Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00245-мол\_а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.*

## **Методические особенности анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: пробоподготовка и градуировка**

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

*Институт геологии и минералогии СО РАН  
Новосибирск, Россия, 630090, пр. Коптюга, 3  
inikol@igm.nsc.ru*

В докладе обобщен 15-ти летний опыт использования масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) для анализа геологических образцов в ИГМ СО РАН на базе масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT (Finnigan MAT) как для растворов после разложения геологических пород, так и для твердых образцов в виде стекол с помощью лазерной абляции (ЛА) на установках с ультрафиолетовым лазером Nd:YAG (213 и 266 нм).

В работе проведено сравнение разных способов пробоподготовки геологических образцов для МС-ИСП анализа – открытое и микроволновое кислотное разложение, сплавление с метаборатом лития с переводением плава в раствор, а также использование для ЛА готовых стекол без дополнительной пробоподготовки после рентгено-флюоресцентного анализа. На основании полученных результатов сделан вывод о преимуществах и недостатках каждого способа пробоподготовки. Выбор наиболее оптимального подхода определяется как набором интересующих элементов, так и химико-минералогическими свойствами анализируемых образцов.

Для снижения погрешности элементного МС-ИСП анализа на стадии измерений изучена возможность использования для внешней градуировки разных градуировочных стандартов – многоэлементных эталонных растворов с добавлением и без добавления основных матричных элементов, искусственных стекол известного состава и стандартных геологических образцов, приготовленных аналогичным способом, что и анализируемые образцы. Применение для градуировки наиболее полно и точно аттестованных стандартных геологических образцов вместо эталонных растворов и синтетических стекол позволяет снизить матричное влияние при определении широкого набора элементов в сложных геологических матрицах.

Исследования выполнены на стандартных геологических образцах состава естественных горных пород и коллекциях природных объектов из разных регионов страны. Разработанные методики МС-ИСП и МС-ИСП с ЛА широко применяются в аналитической практике ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.



## Хемометрические методы в колебательной спектроскопии

*Померанцев А.Л., Родионова О.Е.*

*Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва*

*forecast@chph.ras.ru*

В докладе рассматривается, как применять методы анализа многомерных данных при исследовании спектральных данных. Рассматриваются три практические задачи.

(1) **БИК спектроскопия** в пассивном эксперименте без обучения (качественный анализ): обнаружение и объяснение кластеризации при входном контроле фармацевтических субстанций [1]

(2) **УФ-видимая** спектроскопия в активном эксперименте с обучением (количественный анализ): построение градуировок в условия псевдо-нелинейности для определения редкоземельных элементов в растворе азотной кислоты [2];

(3) **Рамановская** спектроскопия в пассивном эксперименте с плохим обучением (классификация): использование одноклассового классификатора для оценки качества сперматозоидов [3].

### *Библиографические ссылки*

1. O.Ye. Rodionova, *et al*, *Anal. Chim. Acta* , **642**, 222-227 (2009).
2. O.Ye. Rodionova, *et al* , *Anal. Chim. Acta* ,**869**: 59-67 (2015).
3. R.V. Nazarenko, *et al*, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **182**, 172-179 (2018).

## **«Флуоресцентный язык» – метод различения объектов сложного состава**

*Рукосуева Е.А., Дивянин Н.Н., Беклемишев М.К.*

Методы «отпечатков пальцев» давно и широко используют при решении задач классификации и различения объектов – выявлении аутентичности, установлении изготовителя, контроле качества; показана также возможность использования этих методов в медицинской диагностике. Методы основаны на «свертке» массива многомерных данных (спектров, хроматограмм, вольтамперограмм и т.п.) методами хемометрики в наглядную 2- или 3-мерную диаграмму. Флуориметрические методы «отпечатков пальцев» основываются на собственной эмиссии образцов. Методы просты, экспрессны, не требуют пробоподготовки и отнесения сигналов в полученных спектрах. Однако, если образец обладает слабой флуоресценцией (или имеющееся оборудование не позволяет ее фиксировать), а также при недостаточно полном разделении образцов на группы по собственной эмиссии целесообразно добавлять к образцу флуорофора извне. На этом и основан принцип «флуоресцентного языка».

В докладе дан обзор работ авторов по заявленной теме. На примере искусственных смесей лекарственных веществ изучена дискриминирующая способность смесей флуорофоров; показана возможность различения всех (двойных, тройных и четверной) смесей 4-х модельных веществ. Изучена возможность полуколичественного анализа таких смесей методом нейронных сетей. Описано получение новых флуорофоров; показано, что влияние модельных аналитов на эмиссию флуорофора более выражено, если последний иммобилизован на наночастицах. Уделено внимание выбору оптимального числа флуорофоров, добавляемых к образцу (от 1 до 4, в зависимости от образца). Рассмотрена возможность как физического, так и виртуального смешения флуорофоров. Рекомендованы новые методические приемы: переход от регистрации спектров флуоресценции к цифровой фотографии флуоресцирующих растворов образцов в 96-луночной планшете, использование контрастирования и нормировки изображений. На примерах реальных объектов (виски, мед) показано, что добавки флуорофоров к образцам позволяют улучшить их классификацию.

## **Анализ неразделенных бинарных смесей синтетических пищевых красителей методами Фирордта и производной спектрофотометрии**

*Силаев Д.В.<sup>1,2</sup>, Шестопалова Н.Б.<sup>1</sup>, Фомина Ю.А.<sup>1</sup>, Русанова Т.Ю.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского» Минздрава России  
410012 Саратов ул. Большая Казачья, 112, sil\_diman@mail.ru*

*<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410026 г. Саратов ул. Астраханская, 83*

Синтетические красители (СК) широко применяются в различных отраслях промышленного производства. Обязательный контроль за их содержанием в пищевых продуктах и лекарственных препаратах, обусловленный рядом негативных последствий, возникающих после попадания этих соединений в организм человека, осуществляется различными методами: хроматографическими, спектрофотометрическими, электрохимическими. Одним из доступных и экономически менее затратных является спектрофотометрия. Однако ее широкое применение ограничивается вследствие использования для окрашивания не только индивидуальных СК, но и их смесей, характеризующихся широкими перекрывающимися спектрами поглощения. Поиск новых подходов к спектрофотометрическому анализу бинарных смесей СК является актуальным для разработки методик их количественного определения.

Оценены возможности применения методов Фирордта и производной спектрофотометрии при «нулевом пересечении» для определения синтетических пищевых красителей Желтый «солнечный закат» (E110) и Понсо 4R (E124) при совместном присутствии в водных модельных растворах.

Электронные спектры поглощения водных растворов индивидуальных СК (спектрофотометр SHIMADZU UV-1800, Япония) имеют широкие полосы с максимумами поглощения при 482,5 нм (E110) и 507 нм (E124), в смесях наблюдается сильное перекрывание полос. Установлена линейная зависимость оптической плотности растворов от концентрации индивидуального красителя в диапазоне 2–20 мг/л.

Для анализа 12 бинарных смесей с различным соотношением концентраций СК методом Фирордта предварительно установлено соблюдение закона аддитивности при выбранных длинах волн 470,2 и 536,7 нм. Правильность определения СК в смесях варьировала: для E110 – от 102 до 105%; для E124 – от 93 до 107%.

Получены производные спектров поглощения с помощью программного обеспечения спектрофотометра UV-Probe 2.31 для индивидуальных СК и их модельных смесей. Установлено, что производные первого порядка имеют единственную точку пересечения с осью абсцисс, так называемое «нулевое пересечение». Показано, что значение длины волны «нулевого пересечения» зависит от шага дифференцирования  $\Delta\lambda$  и концентрации компонентов. Выбраны оптимальные условия получения производной первого порядка:  $\Delta\lambda$  – 2нм, масштабирующий фактор – 100. Значения «нулевых пересечений» спектров поглощения составили: для E110 – 482,5 нм, для E124 – 507 нм. Оценена правильность определения СК в модельных смесях, которая варьировала: для E110 – от 98 до 101%, для E124 – от 96 до 103%.

Таким образом, проведен сравнительный анализ двух способов обработки данных спектрофотометрического анализа смеси двух СК, показаны преимущества метода производной спектрофотометрии.

## **Идентификация образцов нефти по результатам ГХ/МС анализа с учетом погрешностей воспроизводимости**

*Туров Ю.П., Гузньева М.Ю., Лазарев Д.А., Муравская Ю.А.  
Сургутский государственный университет, г. Сургут  
yuri\_tom@rambler.ru*

Сложность образцов нефти как объекта анализа, определяемая их многокомпонентностью и термодинамической неравновесностью нефтяной системы, приводит к необходимости применения иногда многостадийных процедур предварительного фракционирования исходных образцов. Каждая операция является потенциальным источником погрешностей, которые в соответствии с теорией распространения ошибок суммируются и определяют точность конечных результатов. При анализе группового, гомологического и изомерного состава получить оценки погрешности результатов традиционными для аналитической химии приемами с использованием стандартных образцов не удастся вследствие практического отсутствия таковых, а в некоторых случаях и теоретической невозможности их создания.

Несмотря на это, результаты хромато-масс-спектрометрических анализов (ГХ/МС) широко используют в нефтяной отрасли при идентификации источников нефтяных загрязнений, в поисковой и разведочной нефтяной геологии, при выборе мест бурения нефтяных скважин по результатам геохимических анализов, для оценки запасов месторождений углеводородов и т.п.

Мы оценили воспроизводимость результатов анализа группового, гомологического и изомерного состава образцов нефти, отобранных на устье трех добывающих скважин одного из месторождений Западной Сибири трижды с интервалом в полтора месяца. Расхождения в результатах анализа материального состава образцов из каждой скважины, т.е. воспроизводимость, рассматривали как оценку суммарной погрешности всех этапов анализа, начиная с пробоотбора и заканчивая ГХ/МС анализом.

Оказалось, что с учетом погрешностей по содержаниям ни одного из изомеров почти трехсот представителей различных классов веществ различить (дифференцировать) образцы нефти из разных скважин не удастся. Однако при сопоставлении относительных содержаний, т.е. по соотношению содержаний различных изомеров некоторых классов нефтяных соединений в образцах, а также по рассчитанным из них вторичным характеристикам состава, достигаемая воспроизводимость не выходит за предел 5 % отн. Это позволяет идентифицировать источник образца – в нашем случае определить, из какой скважины была отобрана конкретная проба, позволяет в случае необходимости определять продуктивный горизонт, на который работает скважина в многопластовых месторождениях, и обнаруживать наличие межпластовых перетоков флюида.

Следует отметить, что в качестве дифференцирующих характеристик состава наших образцов оказываются применимыми и некоторые из известных в нефтяной геологии так называемых геохимических параметров, например, соотношение содержаний изопреноидных биомаркеров пристана и фитана Pr/Phy.

## Разделение перекрывающихся хроматографических пиков в ВЭЖХ с диодно-матричным детектором

*Туров Ю.П., Гузьяева М.Ю., Лазарев Д.А.*

*Сургутский государственный университет, г. Сургут  
yuri\_tom@rambler.ru*

При использовании приборов ВЭЖХ с диодно-матричными детекторами для исследования состава многокомпонентных образцов аналитик часто встречается с проблемой неполного хроматографического разделения компонентов. Невозможность априорного предсказания формы хроматографических пиков, широкие полосы поглощения в молекулярной спектрометрии и близость спектров поглощения гомологов и изомеров многих классов органических соединений создают дополнительные сложности математического разделения перекрывающихся пиков в ВЭЖХ.

Для решения этой задачи предлагается алгоритм и специальная программа, в которых реализован вариант факторного анализа с целенаправленным преобразованием решения (target transformation factor analysis). Входной информацией служит матрица полных спектров поглощения элюата на выходе хроматографической колонки, полученных в последовательные моменты времени на обрабатываемом участке хроматограммы. Информация на выходе программы содержит разделенные профили элюирования компонентов образца и восстановленные спектры их поглощения. В случае необходимости обработки всей хроматограммы процедура повторяется для последующих ее участков методом «скользящего окна».

Предложенный метод не требует постулирования профилей элюирования аналитов, но позволяет восстановить реальные контуры хроматографических пиков и разделить перекрывающиеся, значительно снизить уровень, а в некоторых случаях и полностью компенсировать изменения фонового поглощения подвижной фазы при градиентном элюировании и восстановить спектры поглощения аналитов при неполном хроматографическом разделении.

Эффективность метода отработана на решении модельных симулированных задач и демонстрируется на примерах ВЭЖХ исследования состава полициклических ароматических углеводородов в образцах нефти. В исследованных образцах нефти были идентифицированы гомологи и изомеры полициклических углеводородов общей формулы  $C_nH_{2n-z}$  ( $z=12, 14, \dots, 24$ ), бензтиофены  $C_nH_{2n-10}S$  и дибензотиофены  $C_nH_{2n-16}S$ .

Анализы выполнены на приборе Shimadzu LC-20 Prominence с фотодиодной матрицей Photodiode Array UV-VIS Detector SPD-M20A, работающей в интервале длин волн от 190 до 800 нм с разрешением 1 нм, в варианте нормально-фазовой хроматографии как в изократическом, так и градиентном режимах на колонке Kromasil 100-5-SIL 4.6 x 250 mm с использованием *n*-гексана и бензола в качестве компонентов подвижной фазы.

Препаративный режим работы прибора позволил осуществить отбор фракций элюата после диодно-матричного детектора с последующим исследованием их состава методом ГХ/МС на приборе Shimadzu GC/MS/MS-TQ8040, что обеспечило дополнительный контроль надежности идентификации аналитов.

## Разработка новых способов обработки массивов данных масс-спектрометрического анализа экстрактов из растительного сырья

*Турова П.Н., Коряковцев П.А., Родин И.А., Ставрианиди А.Н.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Москва, Россия  
turova.polina@gmail.com*

Лекарственные препараты и продукты на основе растительных материалов представляют собой сложные образцы. Зачастую в составе таких продуктов присутствуют несколько типов растений, что делает процесс их распознавания довольно сложным. Метод масс-спектрометрического анализа считается очень информативным, а в сочетании с жидкостной хроматографией размерность полученных данных увеличивается еще на одно измерение. Каждый образец после анализа представляется в виде трехмерной матрицы (время удерживания – отношение массы к заряду – интенсивность). Основной целью нашей работы являлось создание метода, который позволяет идентифицировать различные растения в лекарственных препаратах и пищевых добавках по данным масс-спектрометрического анализа. Нами был выбран такой метод тензорного разложения, как параллельный факторный анализ (PARAFAC), который расценивается как экстраполяция метода главных компонент на данные более высокой размерности. Такой подход уменьшает число размерностей и позволяет применить к данным последующие инструменты кластеризации. PARAFAC-компоненты далее были подвергнуты разложению с помощью метода главных компонент для создания линейно независимых переменных. Затем, различные классы растений были распознаны методом k-ближайших соседей. Данный подход был разработан с использованием чистых экстрактов гербарийных образцов *Glycyrrhiza glabra*, *Abrus precatorius*, *Panax ginseng*. Кроме того, он был апробирован на коммерческих образцах корейского женьшеневого чая и женьшеневого улуна. Все образцы были подвергнуты ультразвуковой экстракции этанолом и проанализированы методом ВЭЖХ-МС в режиме сканирования с градиентной программой элюирования. Последовательные операции с массивами данных были выполнены с помощью языка программирования Python (при подключении специального модуля `rumzML`) и программы Matlab R2018b (с использованием модуля `N-way toolbox`). Также, были применены некоторые методы уменьшения числа переменных по каждой из осей и фильтрации шума. Дальнейшая разработка таких инструментов может быть применена для успешной оценки качества растительных продуктов, представленных на рынке.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01146) на Московский государственный университет.*

## Классификационный и регрессионный анализ марок минеральных удобрений

*Юновидов Д.В., Сидорова Е.Е., Бахвалов А.С., Соколов В.В.*

*АО «НИУИФ» и Череповецкий Государственный Университет, г. Череповец  
Dm.Yunovidov@gmail.com*

Производство минеральных удобрений является одной из крупнейших отраслей промышленности в современной России и мире. В предложенной работе описан многомерный анализ 7 марок минеральных удобрений (порядка 170 проб). Отметим, что марка отражает количественное содержание компонентов, обозначенных в типе удобрения (МАФ 12-52, NPK 15-15-15, NPK(S) 4-30-15(16)). Предложенные методы реализованы с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра и оптического распознавания поверхности прессованных проб.

В работе составлена матрица «объекты-признаки» размером 510x20 и проведена классификация и количественное определение марки по N, P, K, S. Из физических свойств оценены фракция и наличие предварительной сушки в исследуемых удобрениях. С использованием языка программирования Python 2.7 проведён поиск оптимальных параметров работы алгоритмов.

	Азот	Фосфор	Калий	Сера	Фракция	Предварительная Сушка
Диапазон концентраций, масс. %	[0; 16]	[15; 52]	[0; 20]	[0, 20]	[гранулы, 500 мкм, 100 мкм]	[да, нет]
Классификация, F-мера (%)						
Регрессионная	99,31	99,78	99,59	99,56	92,40	72,94
Регрессионная L1	99,65	99,78	99,57	98,87	92,51	73,08
Регрессионная L2	99,65	99,78	100,0	98,99	91,33	68,46
Случайный лес	100,0	100,0	100,0	98,99	98,40	73,37
Регрессия, абсолютное отклонение (мас. %)						
Линейная	0,3901	1,1247	0,2906	0,7002	-	-
Линейная с L1	0,5980	1,3247	0,4255	1,0376	-	-
Линейная с L2	0,3644	1,1177	0,2876	0,6983	-	-

В результате работы показана возможность непрямого определения содержания азота и достигнута высокая точность многомерного анализа физико-химических параметров минеральных удобрений.

## VIII. АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

### Оценка влияния бентонитовых глин различных торговых марок на элементный состав вин

*Абакумов А.Г., Темердашев З.А.*

*Кубанский государственный университет, Краснодар*

*temza@chem.kubsu.ru*

В последнее время методы контроля подлинности и качества вин весьма разнообразны и включают в себя распознавание вин как целого на основе анализа их «образов», отражающих качественный и количественный составы содержащихся в напитке металлов. Использование современных методов аналитической химии позволяет расширить перечень показателей, приведенных в национальных стандартах и характеризующих качество продукции.

При производстве вин такие технологические приемы как стабилизация и осветление виноматериалов оказывают значительное влияние на изменение содержания металлов и летучих соединений, что может как положительно, так и отрицательно сказываться на вкусоароматических характеристиках вин.

В данной работе рассматривается оценка влияния стадии оклеивания бентонитовыми глинами виноматериалов на их газохроматографический профиль и элементный состав. В качестве объектов исследования использовались 15 образцов бентонитовых глин с различных месторождений и виноматериалы сорта Каберне и Цитронный Магарача.

Элементный состав виноматериалов устанавливался с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 7400 Thermo Scientific, перед анализом образцы непосредственно разбавляли бидитиллированной водой. По результатам элементного анализа выявлено, что не все используемые бентонитовые глины снижают вероятность формирования пороков вин и улучшают качество готовой винодельческой продукции. Проведены исследования влияния макроэлементов (Ca, Na и Mg) на аналитические сигналы микро- и минорных компонентов с учетом их возможного содержания в минерализатах.

В оптимизированных условиях анализа нами изучался элементный состав природных сорбентов. На примере бентонитовых глин с месторождений Дагестан изучены оптимальные условия их химической подготовки для последующего их применения при технологической обработке виноматериалов. Изучены элементные профили виноматериалов до и после применения образцов глин различного месторождения.

*Исследования проводились при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 18-03-00059).*



## **Спектрометрическое изучение химического и фазового состава бентонитовых глин для оценки возможности их применения в виноделии**

*Абакумов А.Г., Темердашев З.А. Васильев А.М., Васильева Л.В.<sup>1</sup>, Рамазанов А.Ш.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Кубанский государственный университет, Краснодар*

*temza@chem.kubsu.ru*

<sup>2</sup>*Дагестанский государственный университет, Махачкала*

Одним из важных показателей качества вина является его прозрачность и устойчивость к помутнениям. В виноделии для этих целей используют различные технологические приемы и специальные материалы для обеспечения стабильной прозрачности и устойчивости вин к помутнениям и получения качественного продукта.

На данный момент в виноделии из существующего богатого арсенала средств повышения стойкости виноматериалов наибольшее применение имеют бентонитовые глины, отличающиеся своей низкой себестоимостью, широкой распространенностью и высокой емкостью катионного обмена.

Бентонитовые глины представляют собой достаточно сложную смесь и содержат, кроме глинистых, многочисленные примеси других минералов. Поэтому на стадиях стабилизации и осветления вин, во избежание ухудшения их вкусоароматических характеристик, необходимо использовать глинистые материалы с известным химическим и минералогическим составом.

В данной работе в качестве объектов исследования анализировались образцы бентонитовых глин с различных месторождений. Определение концентрации порообразующих и микроэлементов в пробах природных сорбентов проводилось методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Элементный состав глин устанавливали с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-800HS, а минералогический – с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000». На дифрактограммах исследованных глин обнаружены и идентифицированы монтмориллонит, кальцит, кварц, оксиды алюминия и железа. По результатам химического анализа были установлены как порообразующие оксиды, входящие в состав кристаллической решетки монтмориллонита, так и оксиды, являющиеся вредными примесями. По результатам РФА были определены бентонитовые глины, применение которых нежелательно в винодельческой промышленности из-за высокого содержания вредных примесей.

На примере бентонитовой глины с месторождения Дагестан изучено влияние различных способов химической подготовки образцов на изменение их минерального и фазового составов. Выбраны оптимальные образцы для последующего их применения при технологической обработке виноматериалов.

*Исследования проводились при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 18-03-00059) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.*

## **Особенности фазового анализа железа магнетита титано-магнетитовых железных руд магнито-химическим методом**

*Амигуд Г.Г., Верхорубова А.В., Матушкина А.Н.*

*ОАО «Уралмеханобр», 620014, Екатеринбург, Хохрякова, 87, vav.m@mail.ru*

Основным рудным минералом скарново-магнетитовых и титаномагнетитовых руд является магнетит.

В связи с ростом требований к качеству железорудного сырья и продуктов его переработки, а также вовлечением в работу все большего количества месторождений железных руд сложного минерального состава, повысились требования и к методикам фазового анализа, прежде всего, магнетита.

Для повышения точности анализа разработан ряд методик магнито-химического определения железа магнетита, в том числе ГОСТ для руд типа железистых кварцитов.

Определение железа магнетита в скарново-магнетитовых и титаномагнетитовых рудах дополнительно усложняется тем, что в различных типах руд химический состав магнетита непостоянный. Наряду со сравнительно чистыми разновидностями магнетита, отвечающими стехиометрическому соотношению двух- и трехвалентного железа, широко распространены магнетиты с изоморфными примесями.

Степень изоморфного замещения в магнетите на разных участках месторождения может быть различной, что создает дополнительные трудности при проведении анализа.

В работе проведен сравнительный анализ результатов измерения массовой доли железа магнетита магнито-химическим методом по методике, разработанной в ОАО «Уралмеханобр» [1] и ГОСТ 16589-86[2] в рудах Гусевгорского и Качканарского месторождений.

Измерение массовой доли железа магнетита в магнитной фракции может осуществляться как по общему, так и двухвалентному железу. В методике ГОСТ расчет ведется по двухвалентному железу, однако, для получения правильных результатов титано-магнетитовых руд Гусевгорского и Качканарского месторождений необходимо вычисление коэффициента окисленности, т.е. отношение железа общего и двухвалентного в магнетите.

Важно отметить, что анализ магнетита по двухвалентному железу в титано-магнетитовых рудах с учетом коэффициента окисленности может давать не верные результаты, так как в этих рудах двухвалентное железо связано не только с магнетитом, но и с другими формами, такими как ильменит, который в силу прорастания его в магнетит может переходить в магнитную фракцию, и результат измерений получается недостоверным.

Установлено, что результаты измерений массовой доли железа магнетита в титаномагнетитовых рудах и продуктах их переработки проб по методике [1] дают более правильный результат по сравнению с ГОСТ 16589-86.

### *Библиографические ссылки*

1. НДП 01.05.635-2017. Руды железные (титаномагнетитовые, скарно-магнетитовые, в том числе сульфидосодержащие) и продукты их переработки. Определение массовой доли железа магнетита. Магнито-химический метод. – Екатеринбург, ИСО, 2017. – 8 с.
2. ГОСТ 16589-86 «Руды железные типа железистых кварцитов. Метод определения железа магнетита».

## Определение ванадия в глинистом сырье методом рентгенофлуоресцентного анализа

*Базык А.Д., Васильева Л.В., Васильев А.М.  
ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
strong.bazyk@mail.ru*

Сегодня все чаще можно встретить на поверхности зданий из светлоокрашенного кирпича наличие желто-зеленых пятен. Главным образом, такие пятна представлены ванадатами калия ( $K_2VO_4$ ) и кальция ( $CaVO_4$ ). Из литературных источников известно, что—светлый кирпич подвержен высолообразованию при содержании ванадия в глинистом сырье от 0,03 масс%. Для принятия решения о возможности применения глинистого сырья при производстве светлоокрашенного кирпича необходимо экспрессное и точное определение ванадия в глине.

В настоящей работе была изучена возможность определения ванадия в глинистом сырье в диапазоне содержаний 0,0064–0,018% на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX8000 («Shimadzu») с использованием возможностей фирменного программного обеспечения (ПО) DXP-700E, версия 2.0 компании «Shimadzu». Исследования проводили с использованием стандартных образцов СП2 (0,0064), СЧТ1 (0,0072), СЧТ2 (0,0072), СП1 (0,0077), ССК2 (0,009), СГХ5 (0,011), СП3 (0,011), СГХМ2 (0,014), СГХ3 (0,018), СКР1 (0,018). Излучатели готовили в виде таблеток диаметром 20 мм на подложке из борной кислоты с помощью полуавтоматического прессы «PARATUS» при усилии в 150 кН. Условия съемки: VKa – 4,94 кэВ; анализируемый диапазон 4,74–5,14 кэВ; время интегрирования – 300 с.

Для оптимизации условий определения содержания ванадия использовали возможности программного обеспечения прибора: построение калибровочной кривой, учет соседнего пика, учет матричного влияния компонентов пробы.

При использовании классического способа количественного анализа с построением калибровочной кривой установлено, что происходит завышение результатов определения ванадия в исследуемом диапазоне концентраций. В результате определения ошибка составила около 25%. Установлено, что полученный результат обусловлен наложением линии TiK $\beta$ . Применение функции матричной коррекции позволило снизить ошибку определения до 13%.

Создание условий измерений с использованием функции учета соседнего пика позволило исключить вклад линии TiK $\beta$  в аналитический сигнал линии VKa и снизить ошибку определения до 10%.

Изученное влияние последовательности действий при создании условий измерений до проведения анализа на ошибку определения содержания ванадия в почвах показало, что наиболее правильный результат в данном диапазоне концентраций возможно получить при использовании построения калибровочной кривой с функцией учета соседнего пика.

*Исследования проводились в рамках проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.*

## **Определение элементного состава цеолитов на основе алюмосиликатов Астраханской области**

*Брыкалов А.В., Серов А.В., Блинов А.В., Белик Е.В., Шанаева Е.А.*

*Северо-кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*

*Кубанский государственный агроуниверситет, г. Краснодар*

*Калмыцкий НИИ сельского хозяйства, г. Элиста*

*Ставропольский государственный медицинский университет, г. Ставрополь*

*kubbioteh@mail.ru*

Минералы – опоки Астраханской области относятся к особой группе природных алюмосиликатов, включающих клиноптилолит и морденит.

Научно-практический интерес к проведению элементного анализа таких цеолитов обусловлен их применением в различных областях промышленности и сельского хозяйства. В сельском хозяйстве цеолиты применяют в качестве кормовой добавки в животноводстве, а в растениеводстве как структурообразователь почвы для обеспечения сохранения влаги.

В экологии цеолитсодержащие сорбенты широко используются для очистки от различных загрязнений почв, сточных вод и питьевой воды. Промышленное применение цеолитов эффективно в очистке и сушке газов, масел, а также в качестве наполнителей в бумажной отрасли и строительных материалов, катализаторов в химической промышленности.

Для проведения аналитической задачи проведены исследования элементного состава природного цеолита Каменнаярского месторождения Черноярского района Астраханской области

Элементный состав образцов цеолитов исследовали с помощью дисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе MIRA-LMN с системой определения элементного состава AZTECENERGU STANDART X-max 20. Система энергодисперсионного микроанализа AZTEC для сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии представляет собой программно-аппаратный комплекс на основе детекторов X-max в виде приставки с активной зоной и модульного программного обеспечения .

Главным преимуществом метода является его высокая локальность. Согласно методике на стандартный приборный столик наносили двухсторонний проводящий углеродный скотч и на область скотча наносили пробу цеолита. Затем проводили напыление углерода слоем порядка 10 нм на напылительной системе QR 150. После запуска азота в рабочую камеру и осуществляли вакуумирование системы с последующим измерением показателей. По результатам исследования цеолитов получено их электронное изображение и спектры при обработке которых по программе идентифицирован элементный состав алюмосиликатов. Анализ показал содержание в образцах химических элементов в %: кислород 68–70 , кремний 25–26 , алюминий 2–3, магний 0.5–0.57, калий 0.4–0.53, железо 0.5–0.55, кальций 0.1–0.26, натрий 0.3–0.45, титан 0.07–0.09. Анализом не обнаружены в составе цеолитов хром, молибден и никель

Таким образом, апробированы методики проведения элементного анализа сорбционных материалов на примере природных цеолитов с помощью энергодисперсионного микроанализа.

## Химический анализ материалов в производстве феррованадия

*Волков А.И.<sup>1</sup>, Осипов К.<sup>2</sup>, Кологривова У.А.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина, 105005, Москва, ул. Радио, д. 23/9 корп. 2  
rhenium@list.ru*

*<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (МФТИ), 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9, стр. 3  
osipov.kb@cet-mipt.ru*

В настоящее время для производства феррованадия применяют технический пентаоксид ванадия. Его в свою очередь получают путём осаждения соединений ванадия из раствора от выщелачивания огарка. Последний образуется в результате спекания ванадиевого шлака с известняком или содой. В этом процессе также образуются отходы – шламы и осадки нейтрализации. Химический состав всех перечисленных материалов необходимо контролировать.

Актуальной задачей является использование современных многоэлементных спектральных методов. В работе рассмотрено применение нескольких методов анализа – рентгенофлуоресцентный (РФА), атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), атомно-эмиссионный с микроволновой плазмой (АЭС-МВП).

Из-за существенного отличия в параметрах плазмы и в спектрах применение методик, разработанных для АЭС-ИСП, для метода АЭС-МВП затруднено. Как показали наши исследования, при использовании метода АЭС-МВП приготовление градуировочных растворов требует более тщательной подготовки по сравнению с АЭС-ИСП: растворы должны быть близкими по составу к матрице пробы, определение макрокомпонентов и примесей в одном и том же растворе затруднено без дополнительного разбавления. При анализе растворов с высоким содержанием аналита на спектрометре АЭС-МВП со временем наблюдается заметный дрейф интенсивности сигнала, что может быть связано с частичным отложением солей в системе ввода прибора и на поверхности горелки. Приемлемые результаты АЭС-МВП могут быть получены, как правило, строго в диапазоне градуировочных концентраций. При определении содержания серы и фосфора в образцах шлака методами АЭС наблюдаются серьёзные затруднения. Метод АЭС-МВП менее устойчив к концентрированным растворам, необходимо разбавление до 0,1-0,2 мг/мл в пересчёте на вес пробы. В методе АЭС-ИСП можно анализировать более концентрированные растворы.

Наиболее точные результаты химического анализа методом РФА получены при измерении спектра сплавленных образцов. В отличие от методов АЭС с плазмой, перевод в раствор ванадиевых шлаков и шламов требует гораздо меньше времени, а также не затруднён образованием труднорастворимых осадков. При этом в нём возможно определение макрокомпонентов и примесей, в т.ч. серы и фосфора, важных для металлургов. При использовании спрессованных образцов наблюдается снижение точности результатов анализа.

В связи с проведёнными исследованиями сделан вывод о преимуществе методов АЭС с плазмой при анализе феррованадия и метода РФА при анализе шлака и шлама.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24074 мк.*

## Макро- и микроэлементный состав хвостов Главного Сарановского месторождения хромита

Волкова М.А., Пузик А.Ю.

Пермский Государственный Национальный Исследовательский Университет, Пермь  
Alex.Puzik@mail.ru

Сарановское месторождение – главнейший источник хромовых руд в России по добыче и переработке (обогащению) хромитовых руд. Сарановская шахта «Рудная», расположена в горной части Северного Урала, в Горнозаводском районе Пермского края. В настоящее время, шахтным способом разрабатывается Главное Сарановское месторождение. Согласно государственному докладу о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2017 году, разведанные запасы хромитовых руд оцениваются в размере 4.4 млн тонн. В настоящее время разрабатываются три наиболее мощных пласта, известные как Западное, Центральное и Восточное рудные тела с близким составом руд. Добытая руда проходит обогащение на обогатительной фабрике, которая находится непосредственно на промышленной площадке шахты и связана с шахтой в единую технологическую цепочку. Проблема увеличения объемов отходов и их утилизация в горнодобывающей отрасли, может быть решена через поиск технологии их использования. Нами проведены исследования возможности извлечения ценных компонентов из хвостов гравитационным обогащением и возможности их использования. Изучен минеральный и химический состав хвостов с помощью рентгеноструктурного РСА (BRUKER, D2 PHASER), рентгенофлуоресцентного РФА (BRUKER, S8 Tigger), масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС (BRUKER, AURORA m90) и микронзондового методов анализа (Jeol, JSM-6390LV) в лаборатории Сектора Наноминералогии ПГНИУ. С помощью РСА и РФА получены данные общего химического и минерального составов хвостов. Получены результаты аналитических исследований, по определению количественного содержания элементов платиновой группы методом ИСП-МС (Карандашев, 2015). Выявлены минеральные формы платиновых минералов и определен их химический состав (рисунок). Проведены эксперименты по обогащению хвостов.

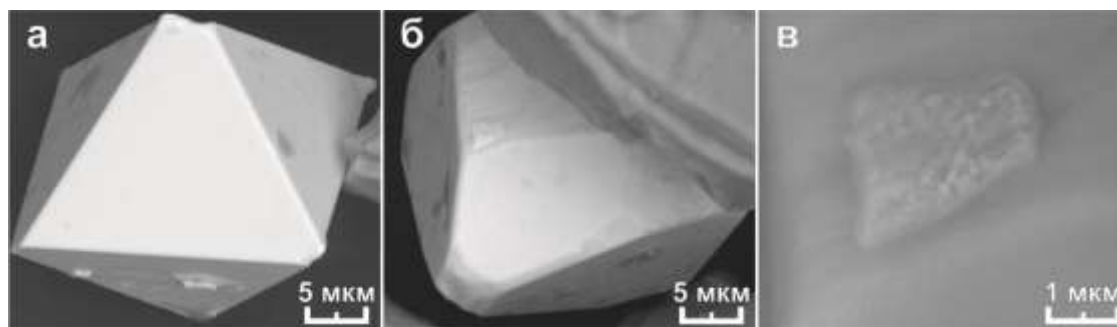


Рисунок – Os-Ru сульфиды (BSE): а, б – кристаллы лаурита различной формы;  
в – фрагмент пленки ирарситового состава на лаурите (б)

### Библиографические ссылки

1. Волченко Ю.А., Нечеухин В.М., Коленко Л.И. О платиноносности сарановского комплекса на западном склоне Урала // Ежегодник ИГиГ УНЦ АН СССР, 1972. – Свердловск: 1973.
2. Волченко Ю.А. Платина Урала. Избранные труды. Т. 2. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 322–376.
3. Волченко Ю.А., Иванов К.С., Коротеев В.А., Оже Т. Структурно-вещественная эволюция комплексов Платиноносного пояса Урала при формировании хромит-платиновых месторождений уральского типа // Литосфера, 2007. № 4. С. 73-101.
4. Государственный доклад о состоянии и использовании минеральных ресурсов в Российской Федерации в 2017 году, 316 стр.
5. Золоев К.К., Волченко Ю.А., Коротеев В.А. и др. Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала. Екатеринбург, 2001. 199 с.
6. Карандашев В.К., Носенко С.В., Хвостиков В.А. Методика количественного химического анализа (НСАМ №499 – АЭС/МС), 2015 г.

## Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья методом АЭС-ИСП

*Вячеславов А.В.<sup>а</sup>, Ермолаева Т.Н.<sup>б</sup>*

*<sup>а</sup> НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,  
191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49*

*<sup>б</sup> Липецкий государственный технический университет,  
398600, Липецк, ул. Московская, 30  
avyacheslavov@icloud.com*

Область применения вольфрама в промышленности чрезвычайно разнообразна. За последние 20 лет вольфрам перешел в разряд остродефицитных материалов. Получение вольфрама из отходов всегда было важной составляющей отечественного рынка сырья. Кроме того, из-за истощения сырьевой базы при производстве различных типов вольфрамсодержащих твердых сплавов все шире применяется вторичное вольфрамсодержащее сырье (ВВС), имеющее неоднородный состав и содержащее определяемые компоненты в широком интервале концентраций, а также нежелательные примеси, что затрудняет его использование в производстве без полной информации о его химическом составе. Сложность аналитического контроля ВВС (лом, отходы, пылевидный шлам) объясняется его многокомпонентностью и высокой неоднородностью, отсутствием стандартных образцов состава.

Разработаны методики определения *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta* в ВВС (на примере твердых сплавов типа ВК, ТК и ТТК) методом АЭС-ИСП после разложения проб в автоклавах с нагревом в микроволновом поле при повышенном давлении. Растворение проб проводили в автоклавной микроволновой системе «SpeedWave four» (Berghof, Германия).

Оптимизирован качественный и количественный состав реакционной смеси, температурно-временные режимы пробоподготовки. Установлено, что полное разложение проб, содержащих труднорастворимые карбиды, обеспечивается в реакционных смесях, содержащих в своем составе комплексообразующие (HCl, HF) и окисляющие кислоты (HNO<sub>3</sub>). Экспериментально обоснована эффективность ступенчатого нагрева до 220°C, обеспечивающего контролируемый набор температуры и давления в автоклаве без разгерметизации.

Атомно-эмиссионный анализ ВВС выполняли на АЭС-ИСП спектрометре «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США). Установлены условия анализа методом АЭС-ИСП в широком интервале концентраций (от  $n \cdot 10^{-2}$  до десятков % масс). Обоснован выбор аналитических линий для одновременного определения *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta, W*, свободных от влияния матричных компонентов. Рассчитаны пределы обнаружения (от  $3 \cdot 10^{-5}$  до 0,04% масс.) и оценены нижние границы определяемых содержаний (от  $4 \cdot 10^{-4}$  до 0,06% масс.) *Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ta*. Показано преимущество метода внутреннего стандарта при определении *W*. Разработанные АЭС-ИСП методики позволяют определять все нормируемые элементы в ВВС с высокой воспроизводимостью и правильностью. Относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по разработанным методикам, составляет для целевых и легирующих компонентов (1,0–20,0% масс) не более 8%, для примесей (0,01–1,0% масс) – не более 3%.

## **Определение тяжелых металлов в грязевом вулкане Алят**

*Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Шахназарова Н.М.  
Бакинский государственный университет, г. Баку  
tarana\_chem@mail.ru*

Грязевые вулканы в Азербайджане расположены на Абшеронском п-ове, в Шамахи-Гобустанском районе, Самур-Девичинской низменности, юго-восточной Ширванской равнине и в акватории Каспия – на Абшеронском и Бакинском архипелагах и в глубоководной части Южного Каспия. В Азербайджане встречаются все формы проявления грязевого вулканизма – действующие, потухшие, погребенные, островные, нефтьвыделяющие.

В процессе изучения состава грязевых вулканов был выяснен основной его состав. Нами была взята проба из грязевого вулкана Алят и определены в его составе тяжелые металлы и радиоактивные элементы. Атомно-абсорбционным методом анализа были обнаружены в составе вулканической грязи следы таких тяжелых металлов, как: Pb, Nb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Sn, Al, Sc, Ge, Rb, Yb. Из радиоактивных элементов: Cs-137, Ra-226, Th-232, K-40, U-235, Sr-90, Rn-222. В составе же вулканической воды были найдены следы следующих элементов: Ca, Mg, Cu, Al, Fe, Pb, Hg, I, Zn, Cr.



## Исследование состава метеоритов методами ИСП-АЭС и ИСП-МС

*Громяк И.Н., Седых Э.М., Торопченова Е.С., Жилкина А.В., Лоренц К.А., Колотов В.П.  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
ул. Косыгина 19, Москва, 119991, Россия  
gnot.motl@bk.ru*

Изучение каменных и железных метеоритов является одним из основных направлений современной космохимии и геохимии. Для классификации метеоритов, понимания их генезиса необходимо опираться на надежные данные химического анализа.

Для каменных метеоритов основными классификационными критериями являются соотношения макрокомпонентов Al, Ca, Fe, Mg, Ni. Железные метеориты могут быть атрибутированы по содержанию таких элементов как Ni, Ir, Ga, Ge, Au, As, Cu. Для каждой группы метеоритов найдены оптимальные условия определения элементов методами ИСП-АЭС и ИСП-МС и составлена комплексная программа определения элементов.

Метод ИСП-АЭС использовали для определения макроэлементов (Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, P, Ti, Mn, Cr, S), а метод ИСП-МС – микроэлементов (Au, Ba, В, Cd, Co, Cu, Ni, Sr, V, Zn, Zr, Li, Mo, Ga, Ge, As, La, Ce, Ir, Y, Zr).

Разработаны методики автоклавного разложения (комплекс АНКОН АТ-2) для каменных и железных метеоритов с учетом особенностей их состава. Для полного разложения образцов каменных метеоритов (50–100 мг), использовали смесь кислот (HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>, HCl), для образцов железных метеоритов (100-500 мг) смесь кислот (HNO<sub>3</sub>, HCl). Градуировка приборов проводилась по сертифицированным водным СО фирм High-Purity standards, Merck.

Правильность полученных результатов подтверждена сопоставлением результатов анализа методом ИСП-АЭС и ИСП-МС стандартных образцов горных пород (базальтов) близких по составу к каменному метеориту Альенде, который использовали в качестве внутрилабораторного образца сравнения [1]. Для железных метеоритов в качестве внутрилабораторного образца сравнения использовали железный метеорит Чинге. Полученные результаты сопоставлены с данными минералогическо-петрологического исследования.

По разработанной комплексной методике проведен химический анализ ряда каменных и железных метеоритов из коллекции РАН, в том числе – двух хондритовых метеоритов падений 2018 г.: Аблакетка (рабочее название – Усть-Каменогорск) и Озерки, а также нескольких недавних находок железных метеоритов (Итака, Суземка, Пижанка, Чимкент).

### *Библиографические ссылки*

1. Седых Э.М., Громяк И.Н., Лоренц К.А., Скрипник А.Я., Колотов В.П. Методический подход к анализу горных пород и метеоритов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. хим. 2019 № 4\_19. С. 297.

## **Определение содержания веществ фенольной природы в плотве методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с предварительным концентрированием на магнитном сорбенте**

*Губин А.С.<sup>1</sup>, Суханов П.Т.<sup>1</sup>, Шихалиев Х.С.<sup>2</sup>, Кушнир А.А.<sup>1</sup>, Потапов М.А.<sup>2</sup>, Коноплева В.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, [goubinne@mail.ru](mailto:goubinne@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией применена для анализа содержания фенольных соединений в плотве, выловленной из Воронежского водохранилища (р. Воронеж). Для сравнения степени накопления фенольных экотоксикантов параллельно в искусственных условиях проводили выращивание плотвы, которая постоянно находилась в воде с суммарным содержанием фенолов около 1 мкг/л.

Перед определением фенолов проводили пробоподготовку и концентрирование. Филе плотвы измельчали и стирали с песком. К полученной смеси добавляли воду, перемешивали, затем добавляли сульфат аммония в качестве высаливателя, этилацетат в качестве экстрагента и перемешивали в течение 30 минут. После разделения фаз, отбирали верхний слой и проводили реэкстракцию щелочью. Реэкстракт подкисляли до pH 3 и помещали в стеклянный сосуд объемом 10 см<sup>3</sup>, туда же добавляли магнитный сорбент на основе сверхсшитого полистирола, модифицированного аминами или производными имидазола. Перемешивали в течение 10 минут, извлекали магнитом сорбент. Далее проводили хроматографическое разделение.

Анализ проводился на хроматографе Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD. Объем пробы составлял 1,0 мкл, деление потока 30:1. Для разделения применялась капиллярная колонка HP-5MS UI (30 м × 0,250 мм × 0,25 мкм), в качестве неподвижной фазы использовали 5% (фенил)-метилполисилоксан (кат. №19091S-433UI), газ-носитель – гелий, скорость потока составляла 0,6–1,0 мл/мин, температура узла ввода пробы – 270°C. Применялась ионизация «электронный удар» с энергией 70 эВ. Анализ и обработка данных осуществлялись на основании баз данных NIST11 (19 мая 2011 года), использовалось программное обеспечение MassHunter v. B.06.00 и NIST MS Search 2.0.

Фенольные компоненты в водах представлены в основном наиболее устойчивыми формами: хлорфенолами, нитрофенолами, а также нонилфенолом и его изомерами. В выловленной из реки рыбе идентифицированы 2- и 4-хлорфенолы, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 2,3,5-трихлоро-6-метоксифенол, пентахлорфенол, нонилфенол и его изомеры, а также 17-β-эстрадиол. Нитрофенолы не обнаружены в мышечной ткани речной рыбы. В рыбе, содержащейся в искусственных условиях, установлены только 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и нонилфенол при том, что в воду добавлялась смесь шести фенолов. Проведен количественный анализ идентифицированных веществ. Содержание фенолов в речной рыбе было существенно выше, чем в рыбе, выращенной в искусственных условиях, несмотря на значительно меньшее содержание фенольных соединений в воде Воронежского водохранилища по сравнению с искусственными условиями.

## Оценка возраста геологических образцов с применением комбинации методов XRF-спектрометрии и гамма-активационного анализа

*Густова М.В.<sup>1</sup>, Чинь Тхи Тху Ми<sup>2</sup>, Норов Н.<sup>3</sup>, Густова Н.С.<sup>1</sup>, Дмитриев С.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова, ОИЯИ, г. Дубна, РФ, *gust@jinr.ru*

<sup>2</sup>Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка, ОИЯИ, г. Дубна, РФ

<sup>3</sup>Центр ядерных исследований, НУМ, г. Улан-Батор, Монголия

Разработана методика оценки возраста геологических образцов, основанная на Rb/Sr методе определения возраста и спектрометрических измерениях облученных на микротроне МТ-25 образцов. Элементный состав исследуемых образцов, в том числе и общее содержание Rb и Sr, определялся по стандартным методикам гамма-активационного и рентгенофлуоресцентного анализа [1, 2]. Содержание изотопа Sr-87 в исследуемых образцах определяли при их облучении  $\gamma$ -квантами с  $E_\gamma = 10$  МэВ на микротроне МТ-25 с последующей регистрацией пика изомерного состояния изотопа  $^{87m}\text{Sr}$  ( $E = 388$  кэВ,  $T_{1/2} = 2,81$ ч), полученного в реакции  $^{87}\text{Sr}(\gamma, \gamma')^{87m}\text{Sr}$  [3]. Содержания остальных изотопов рубидия и стронция получены расчетным путем, с учетом табличных данных, рекомендованных Подкомиссией по хронологии Международного союза геологических наук [4]. В качестве эталона сравнения применялся образец Сибирский траппа, возраст которого известен и составляет 250 млн. лет (ГСО трапп СТ-1А) [5].

Методика определения возраста была апробирована на геологических образцах из пустыни Гоби (Восточно-Гобийский Аймак, г. Сайншанд, Монголия) и Тибетского плато (район горы Кайлас). Было выявлено две группы образцов из Монголии с возрастом 800 млн. лет и 150 млн. лет. Образцы из района горы Кайлас также имеют различные возрастные характеристики: 25 млн. лет и 10 млн. лет. Данные результаты хорошо согласуются с описанием тектонической эволюции Тибета [6].

Показано, что ускорители электронов – микротроны в комбинации с рентгенофлуоресцентным анализом можно применять для оценки возраста различных геологических пород рубидий-стронциевым методом.

### *Библиографические ссылки*

1. Стандарт предприятия СТП 105-2004, ОИЯИ, Дубна, 2004.
2. Стандарт предприятия СТП 104-2002, ОИЯИ, Дубна, 2002.
3. Ю.П. Гангрский, В.М. Мазур // Физика элементарных частиц и атомного ядра, 2002. Т.33. Вып. 1.
4. Г. Фор, Основы изотопной геологии, М. Мир, 1989.
5. Ivanov A.V., Rasskazov S.V., Feoktistov G.D., He H., Boven A. // Terra Nova. 2005. V.17. P. 203–208.
6. В. С. Буртман // Геотектоника, 2012. № 3. С. 18–46.

## Анализ металлов в слоях торфяной стратиграфической колонки методом атомно-эмиссионной спектроскопии

*Дерябина Ю.М., Тихова В.Д., Сартаков М.П., Осницкий Е.*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск  
Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, dyulik@mail.ru*

Объект исследования – 5-метровая торфяная колонка из Мухриновского болота Западной Сибири, в 30 км к юго-западу от города Ханты-Мансийска на левобережной террасе реки Иртыш на типичном торфянике (болото Мухрино). Координаты колонки 60.89535N 68.639033E. Образцы были взяты с поверхности до глубины 510 см с шагом 10 см. Слои торфа имеют различный ботанический состав, который описан в статье [1]. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что стратифицированные образования являются удобным материалом при мониторинговых исследованиях изменения геохимического состава биосферы, торф достаточно быстро накапливается и хорошо компрессируется при перегнивании, в торфяниках отлагаются привнесённые в него вещества. Поверхность торфяника неровная, и вещества, выпавшие на него, обычно не выдуваются ветром. По причине перегнивания и более-менее равномерного сжатия эти вещества хорошо прослеживаются в переслоениях уплотнившегося торфа.

Целью данной работы является разработка методики исследования распределения металлов по глубине торфяных залежей с использованием современных аналитических приборов, которая позволит проследить динамику накопления металлов по всей глубине торфяной колонки.

Металлы (Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Zn) определяли как в исходных слоях торфа, так и в соответствующих ГК методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновым возбуждением плазмы (МП-АЭС) на приборе Agilent 4100. В качестве пробоподготовки применяли метод автоклавного растворения в системе MILSTONE ETHOS One с использованием стандартной разлагающей смеси концентрированной азотной кислоты и пероксида водорода.

Максимальное содержание Al (1.494%), Ba (0.040%), Cr (0.0029%), K (0.244%), Mn (0.010%), Mg (0.146%), Sr (0.0032%), Zn (0.0124%) было найдено в слое торфа 420–430 см, ботанический состав которого представляет собой травяно-гипновый сапрпель. Одно из возможных объяснений – совпадение слоя по времени с 60-ми годами 20 века, когда проводили наземные ядерные испытания, в том числе в северных районах нашей страны. Однако для подтверждения этого необходим анализ таких металлов как уран и плутоний. Другой причиной может быть высокое средство данного типа растительности к сорбции именно этих металлов.

Более всего Fe (1.408%), Cu (0.0016%) и Pb (0.0016%) обнаружено в нижнем слое колонки, представляющем собой сапрпель – донные озерные осадки. Вероятно, гуминовые кислоты, количество которых в данном слое максимально, образуют прочные комплексы с данными металлами и удерживают их. Содержание кальция, как и магния имеет два максимума – в слое 330–340 см шейцхериево-сфагнового торфа (0.387% Ca и 0.064% Mg) и в слое 440–450 см травяно-гипнового сапрпеля (0.325% Ca и 0.146% Mg). Максимальное содержание кремния (0/16%) в слое гипнового торфа возможно связано с большим содержанием кремния в исходном торфообразующем растении – гипновом мхе.

Натрий оказался единственным из исследуемых элементов содержание которого увеличивается в поверхностных слоях торфа, и составляет 0.028% в слое 130–140 см. Содержание Co, Cd и B оказалось менее предела обнаружения на данном оборудовании.

### *Библиографические ссылки*

1. E.M. Osnitsky, M.P. Sartakov, E.A. Zarov, Yu.M. Deryabina. Elemental Composition of the Humic Acids in the High-Moor Peats of the Western Siberia Taiga Zone. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. V. 7. N 6. Pp. 3104–3113.

## **Атомно-эмиссионная спектрометрия при изучении геолого-геохимических объектов с применением установок: «Гранд-Поток» и дугового двухструйного плазматрона**

*Заякина С.Б., Шавекин А.С.*

*Институт геологии и минералогии им. акад. В.С. Соболева СО РАН*

*630090 Новосибирск, пр. Коптюга 3*

*zayak@igm.nsc.ru*

Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ, как непрерывно развивающаяся область аналитической химии, является мощным инструментом для определения элементного состава вещества. Для целей геохимии и исследований, связанных с различными проблемами окружающей среды, значительный интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно в твердой фазе. Развитие приборной базы атомно-эмиссионного спектрального анализа, применение новых источников возбуждения спектров, внедрение компьютеризации всего процесса анализа и обработки результатов позволяют быстро и надежно решать большинство задач, поставленных перед геохимиками и аналитиками. Постоянно возрастающие требования к снижению пределов обнаружения атомно-эмиссионного спектрального анализа определило дальнейшее развитие новых источников света, обеспечивающих высокую эффективность атомизации пробы и возбуждения спектров.

Исследования проводили на спектральных комплексах, производства компании «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Спектральный комплекс «Гранд-Поток» предназначен для проведения экспресс-анализа состава порошковых проб природного и промышленного происхождения.

Вторая аналитическая установка состоит из дугового двухструйного плазматрона ДДП, изготовленного ООО «ВМК-Оптоэлектроника», и двух дифракционных спектрографов: ДФС-8 и ДФС-458С, расположенных на одной оптической оси. Плазменный факел находится на общей оптической оси. Такая компоновка приборов позволила проводить атомно-эмиссионный спектральный анализ двумя способами: интегральным и сцинтилляционным. Для регистрации спектров в установках применяется новый высокоскоростной многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС, содержащий 12 линеек фотодиодов БЛПП-369М1.

Показаны возможности определения благородных и редкоземельных элементов в твердофазных геологических объектах прямым атомно-эмиссионным методом без предварительной химической пробоподготовки.

Для детального изучения закономерностей распределения БМ в геохимических пробах применен атомно-эмиссионный спектральный метод с высоким временным разрешением, программное обеспечение которого разработано в ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Определены минеральные ассоциации серебра и золота с элементами основы и установлено различие в распределениях серебра и золота в исследуемых образцах.

*Работа выполнена в рамках госзадания № 0330-216-0011, при поддержке РНФ №18-17-00120 и РФФИ А-19-05-00403.*

## **Спектрофлуориметрическое определение антиокислительной присадки в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в компрессорах сжатого воздуха**

*Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А.*

*Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий  
350040, Российская Федерация, Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
iyliu@mail.ru*

Неуглеводородная смазочно-охлаждающая жидкость (НСОЖ) изготавливается на основе полипропиленгликолей и сложных эфиров пентаэритрита с добавлением функциональной антиокислительной присадки на основе дифениламина. В условиях применения НСОЖ в современных компрессорах сжатого воздуха вместо классического масла существующая база аналитических методик требует существенной актуализации, т.к. они не учитывают специфику химического состава НСОЖ. Анализ литературных данных показывает, что присадки являются одними из определяющих показателей качества смазочных материалов, так как именно они во многом формируют основные показатели его работоспособности, поэтому определение качественного и количественного состава масла является актуальной задачей.

Целью данного исследования была разработка схемы определения антиокислительной присадки (дифениламина) в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости спектрофлуориметрическим методом. Изучены и оптимизированы условия детектирования дифениламина (длина волны возбуждения, эмиссии и нелюминесцирующий растворитель), показана возможность определения дифениламина спектрофлуориметрическим методом, градуировочная зависимость линейна в диапазоне от 1,5 до 250 мкг/л аналита.

Для идентификации антиокислительной присадки в НСОЖ изучена возможность применения метода ТСХ. Оптимизированы условия ТСХ анализа, изучено влияние компонентов базового масла на спектрофлуориметрический сигнал дифениламина и способы его устранения. Показано, что в результате протекающих окислительно-восстановительных процессов, проходящих на границе НСОЖ-металл при высоких температурах в период эксплуатации происходит снижение концентрации антиокислительной присадки.

На основе проведенных исследований разработана экспрессная аналитическая схема определения антиокислительной присадки в НСОЖ, включающая пробоподготовку образца и спектрофлуориметрическое определение дифениламина по градуировочной зависимости. Предложенная схема позволит отследить динамику старения антиокислительной присадки во время эксплуатации НСОЖ и провести ее своевременную замену.

*Исследования проводились в рамках проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.*

## Спектрофотометрическое определение креатинина, креатина, карнозина в мясе

*Кривошеева А.С., Пиль Л.И.*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*l\_pil@mail.ru*

Креатин и карнозин присутствуют исключительно в мышечной ткани позвоночных животных. Проведено много исследований по определению креатинина, креатина, карнозина, но имеются единичные работы, в которых совместно определяют эти вещества. Для определения креатина и карнозина был выбран спектрофотометрический метод анализа. Определение проводили из одной пробы, для экстракции креатина, креатинина, карнозина и осаждения белков использовали 0,5 М хлорную кислоту. Экстракцию проводили в течение одного часа. Предварительно мясо освобождали от жира и сухожилий и измельчали до пастообразного состояния. Креатин определяли косвенным методом по реакции Яффе. В основе лежит взаимодействие креатинина, производного креатина, с пикрат-ионом. В литературных источниках описаны неоднозначные условия протекания этой реакции. Поэтому необходимо установить оптимальные условия её проведения. Креатинин-пикратный комплекс образуется в концентрированном растворе. Оптимальное время развития окраски составляет 8 минут. После разбавления раствора креатинин-пикратного комплекса измерять оптическую плотность необходимо в течение двух минут с момента разбавления, так как комплекс начинает разрушаться и аналитический сигнал уменьшается. Реакция Яффе протекает в щелочной среде. Оптимальная концентрация щелочи  $4,2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, что соответствует рН 12. Оптимальная концентрация пикриновой кислоты  $2,9 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Измерения проводили при длине волны 484 нм. Превращение креатина в креатинин проводили в кислой среде при нагревании на водяной бане. Было необходимо установить зависимость выхода продукта реакции креатинина от времени нагревания креатина. Для проведения реакции было выбрано время нагревания 3 часа. Содержание карнозина определяли методом, основанным на реакции Паули. Реакция протекает в щелочной среде, которую создавали добавлением 17% карбоната натрия. Измерение оптической плотности проводили через строго фиксированное время (3 минуты) от начала реакции. Проверка правильности полученных результатов проведена методом «введено-найдено». Креатин, креатинин и карнозин определяли в образцах сырого мяса: голени, бедра, грудке индейки; шее, спинной части и грудинке говядины. Наиболее богата креатином грудка индейки, а карнозином спинная часть говядины. Креатинин в образцах сырого мяса обнаружен не был. Для оценки влияния посторонних веществ, образующих окрашенные соединения с пикриновой кислотой в щелочной среде, в концентрированном растворе разрушали креатинин-пикратный комплекс прибавлением хлорной кислоты. При анализе образцов мяса индейки и говядины в кислой среде оптическая плотность равнялась нулю. Проведен анализ термически обработанного мяса индейки (бедро) и говядины (шея) на содержание креатина и креатинина. В процессе нагревания увеличивается содержание креатинина, а количество креатина уменьшается.

*Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-43-233001 p\_mol\_a, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.*

## **Контроль коррозионного состояния железобетонных конструкций с использованием спектральных методов анализа на труднодоступных поверхностях**

*Кузнецов А.А., Брюхова А.С., Волкова Н.В., Фомиченко К.И.  
Омский государственный университет путей сообщения, г. Омск  
kuznetsova@omgups.ru*

Железобетонные конструкции, используемые в системе энергетики (например, полые железобетонные опоры линий электропередач и другие) эксплуатируются в течение длительного времени. За время эксплуатации они подвержены влиянию различных агрессивных сред и факторов, которые приводят к зарождению и развитию коррозии, что в свою очередь влияет на прочность элементов и всей конструкции. Создание эффективных средств диагностирования и контроля за эксплуатацией потенциально опасных объектов, способных привести к крупным техногенным авариям представляет собой актуальную задачу.

В настоящее время в эксплуатации находится ряд приборов и методов оценки коррозионного состояния подземной части железобетонных конструкций, в том числе опор контактной сети железных дорог, наиболее распространенными из которых являются электрохимический, акустический и вибрационный. Однако существующие приборы неразрушающего контроля не позволяют в эксплуатационных условиях своевременно и достоверно выявлять конструкции с истощенным ресурсом несущей способности, поскольку основаны на косвенных методах получения конечного результата с необходимостью проведения большого числа преобразований.

Сложившаяся ситуация вызывает необходимость проведения комплекса исследований для разработки прямых методик оценки присутствия продуктов коррозии на поверхности подземной части железобетонных конструкций, в том числе опор контактной сети и установления зависимости с прочностью, а следовательно, и остаточным ресурсом эксплуатации.

Перспективными представляются спектральные методы на основе лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) с лазерным возбуждением, способные реализовать прямой инструментальный контроль. Открывается возможность создания методик применения портативных приборов, способных работать в ограниченном пространстве.

Выявление коррозии на ранних сроках эксплуатации при помощи ранее не используемых для этих задач спектральных методов, определение режимов работы приборов и создание на этой основе мобильных мехатронных комплексов для диагностирования на основе цифровых технологий представляется актуальным исследованием.



## Экспресс-анализ паров токсичных химикатов и аварийно химически опасных веществ в атмосферном воздухе

Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А., Малашевич С.В., Семенов В.М.,  
Бабаков А.М., Ставровский Д.Б.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва  
Nabiev\_SS@nrcki.ru

Задачи по экспресс-индикации паров токсичных химикатов (ТХ) и аварийно химически опасных веществ (АХОВ) в атмосфере обусловлены необходимостью контроля над незаконным оборотом этих веществ на стадиях изготовления, транспортировки, хранения, а также эффективного противодействия угрозе терактов с использованием ТХ и АХОВ [1]. В последние годы наблюдается повышенный интерес к технологии экспресс анализа паров ТХ и АХОВ методами лазерной спектроскопии с использованием перестраиваемых по частоте диодных (ДЛ) и квантово-каскадных (ККЛ) лазеров [2]. Интерес к этим технологиям обусловлен появлением коммерчески доступных ДЛ с распределенной обратной связью, ККЛ с внешней дифракционной решеткой, излучающих в недоступных ранее ИК диапазонах, а также чувствительных широкополосных фотоприемников, работающих при комнатной температуре [3].

В данной работе приведены предварительные результаты исследования возможностей разработки и создания аппаратуры для высокочувствительного экспресс-анализа воздуха с целью индикации ТХ и АХОВ в атмосфере с использованием технологий диодной лазерной спектроскопии в средней ИК – области ( $\Delta\lambda=8.0\div 12.0$  мкм), где расположены линии поглощения большинства АХОВ и ТХ, а также токсичных продуктов их естественного распада. Проанализированы ИК Фурье спектры высокого разрешения паров ряда ТХ (цианистый водород, гептил, люизит, зарин, VX и др.) [4], а также токсичных продуктов их трансформации и распада в окружающей среде.

Показано, что использование в качестве аналитических линий интенсивных ИК полос характеристических колебаний, а также многоходовых систем по схемам Эррио, Чернина и др. с длиной оптического пути 25–30 м дают возможность достигать пределов детектирования ТХ и АХОВ, которые заметно ниже значений предельно допустимых концентраций (ПДК) этих веществ в атмосфере, например:  $\text{NO}_2$  –  $10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup> (ПДК = 0.1 мг/м<sup>3</sup>),  $\text{H}_2\text{CO}$  –  $10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup> (ПДК =  $5.0 \cdot 10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup>),  $\text{HCN}$  –  $10^{-3}$  мг/м<sup>3</sup> (ПДК =  $10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup>), гептил –  $4.0 \cdot 10^{-4}$  мг/м<sup>3</sup> (ПДК =  $10^{-3}$  мг/м<sup>3</sup>), зарин –  $(1-2) \cdot 10^{-5}$  мг/м<sup>3</sup> (ПДК =  $2.0 \cdot 10^{-5}$  мг/м<sup>3</sup>) и др. при времени интегрирования 1–3 с. Обсуждаются возможности разработки и создания детекторов непрерывного контроля содержания ТХ и АХОВ в атмосфере с чувствительностью не хуже  $10^{-7}$  г/м<sup>3</sup>.

### Библиографические ссылки

1. Hazardous Chemicals Handbook. Ed. P. Carson. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2002.
2. G. Golubkov, G. Grigoriev, Sh. Nabiev, et al. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2018. V.12. P.804–829.
3. B. Zheng, H. Zhao, B. Cerjan, et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V.113. P.101105.
4. Sh.Sh. Nabiev, L.A. Palkina, in: The Atmosphere and Ionosphere: Elementary Processes, Monitoring, and Ball Lightning, Physics of Earth and Space Environments. Eds. V.L. Bychkov, G.V. Golubkov, A.I. Nikitin, Berlin, Springer, 113–200 (2014).

## Спектрофотометрическое определение полифенолов в водных средах с предварительным экстракционным концентрированием органическими оксидами

*Лисицкая Р.П., Харитонова Л.А., Мокишина Н.Я.*

*ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, moksnad@mail.ru*

Полифенолы – многоатомные фенолы и их производные – широко распространены в растительном мире как в свободном состоянии (гидрохинон, пирокатехин), так и в виде эфирных масел, глюкозидов и дубильных веществ (флороглюцин, пирогаллол). Интерес к изучению этих соединений связан с их высокой антиоксидантной активностью и дубильными свойствами.

Полифенолы присутствуют в окружающей среде в малых количествах, поэтому актуальным представляется применение комбинированных методов анализа, включающих различные способы предварительного концентрирования и последующее детектирование аналитов высокочувствительными спектральными методами.

С целью экстракционного концентрирования полифенолов и извлечения их из водных экстрактов растительных материалов изучена экстракция дигидроксibenзолов (ДГБ) – пирокатехина (1,2-диоксибензола), резорцина (1,3-диоксибензола), гидрохинона (1,4-диоксибензола) и тригидроксibenзолов (ТГБ) – пирогаллола (1,2,3-триокси-бензола) и флороглюцина (1,3,5-триоксибензола) растворами органических оксидов – триоктилфосфиноксида (ТОФО) и триоктиламиноксида (ТОАО) в толуоле при концентрациях экстрагентов (0,5–0,7 моль/дм<sup>3</sup>), исключающих их самоассоциацию.

Количественное определение гидроксibenзолов в водной фазе до экстракции и в реэкстракте выполняли спектрофотометрически (УФ-46) при характеристических длинах волн (нм ( $\lg \epsilon$ )): пирокатехин – 276 (3,36), резорцин – 274 (3,30), гидрохинон – 295 (3,49); для спектров поглощения ТГБ под влиянием дополнительного заместителя характерен bathochromный сдвиг длинноволнового поглощения: пирогаллол – 283 (3,2), флороглюцин – 288 (3,16).

Получены уравнения регрессии, линейно описывающие зависимость оптической плотности растворов от концентрации полифенолов в водной фазе. Сопоставлены количественные характеристики экстракции ДГБ и ТГБ (коэффициенты распределения и степень извлечения аналитов). Коэффициенты распределения ДГБ и ТГБ между водной и органической фазой оксидов уменьшаются в ряду:

пирокатехин > резорцин > флороглюцин > гидрохинон > пирогаллол.

На основе термодинамического анализа экстракционных данных установлен состав комплексов полифенолов с органическими оксидами. Изучены ИК- и УФ-спектры растворов, содержащих ДГБ и ТГБ в присутствии ТОФО и ТОАО, из которых следует, что экстрагируемые комплексы являются мономолекулярными с водородной связью. В электронных спектрах практически не происходит смещения полос поглощения полифенолов при добавлении ТОФО и ТОАО. Наблюдается изменение интенсивности поглощения, характерное для комплексов ДГБ и ТГБ с водородной связью. Определена стехиометрия комплексов полифенолов с ТОФО и ТОАО. Установлено, что из водных растворов пирокатехин и резорцин экстрагируются в виде моносолеватных комплексов (1:1), гидрохинон, пирогаллол и флороглюцин – в виде дисольватов (1:2).

Разработан способ определения микроколичеств полифенолов в водных пробах ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>), включающий предварительное 50-кратное концентрирование ДГБ и ТГБ (96–98%-ное извлечение) толуольными растворами ТОФО или ТОАО и последующее спектрофотометрическое детектирование аналитов в реэкстракте.

## Разработка инструментальных и комбинированных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида

*Лундовская О.В.<sup>1</sup>, Цыганкова А.Р.<sup>1,2</sup>, Медведев Н.С.<sup>1</sup>, Сапрыкин А.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090

<sup>2</sup>НГУ, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090, lundovskaya@niic.nsc.ru

Проблема получения чистых веществ и необходимость аналитического контроля процесса очистки актуальны, так как на основе этих высокочистых веществ создают материалы с уникальными физико-химическими свойствами. Высокочистый кадмий является прекурсором для синтеза таких перспективных полупроводниковых материалов как CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdS, CdSe и CdZnTe:In. Оксидные монокристаллы CdWO<sub>4</sub> (CWO), на основе высокочистого оксида кадмия находят применение в лазерной физике и электронике. В настоящее время коммерчески доступны полупроводниковые материалы на основе кадмия чистотой 7N, для контроля их качества необходимо определение ряда технологически важных примесей на уровне 10<sup>-6</sup> % мас. и менее. Обеспечить требуемые пределы обнаружения (ПО) для ~ 30 примесей, включая электрически активные и распространенные, такие как Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Tl, V и Zn возможно только с использованием современных эмиссионных спектральных (АЭС) и масс-спектрометрических (МС) методов с использованием комбинированных методик, включающих стадию предварительного отделения основных компонентов и концентрирования микропримесей.

Наше исследование посвящено разработке дистилляционной отгонки кадмия с использованием в качестве коллектора для микропримесей оксидной пленки, сформированной на поверхности анализируемых проб. Концентраты микропримесей после отгонки проб кадмия весом ~1,5–2 г смывали 100 мкл концентрированной азотной кислоты и доводили до 2 мл деионизованной водой (18 МОм), далее подвергали АЭС-ИСП или МС-ИСП анализу на приборах iCAP-6500 Duo и iCAP-Q (Thermo Fisher Scientific, США), соответственно.

Результаты проведенных экспериментов показали, что МС-ИСП методика позволяет определить до 47 элементов-примесей с ПО  $n \cdot 10^{-10}$  мас. % для Ho, Lu, Re, и Tm;  $n \cdot 10^{-9}$  мас. % для Ag, Au, Ba, Be, Co, Dy, Er, Ga, Hf, La, Mn, Nd, Pb, Sm, Ta, Tb, V, и Yb;  $n \cdot 10^{-8}$  мас. % для As, Bi, Cr, Cu, Gd, In, Mo, Nb, Ni, Sb, Sn, Sr, Ti, Y и Zr;  $n \cdot 10^{-7}$  мас. % для B, Ce, W и Zn. Для легких элементов-примесей Al, Li, Mg, Ca, Fe, P, K и Na ПО ограничены спектральными интерференциями и находятся в диапазоне  $n \cdot 10^{-6}$  % -  $n \cdot 10^{-5}$  мас. %. При использовании комбинированной АЭС-ИСП методики можно определить до 47 аналитов с ПО  $n \cdot 10^{-8}$  мас. % для Ba, Li, Lu, Mg, Mn, Sr, Y и Yb;  $n \cdot 10^{-7}$  мас. % для Ag, Au, B, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ho, La, Mo, Na, Ni, Sn, Ti, V, Zn и Zr;  $n \cdot 10^{-6}$  мас. % для Al, As, Ce, Ga, Gd, Hf, In, K, Nb, Pb, Pr, Re, Sb, Sm, Ta, Tb и W.

Видно, что разработанные методики дополняют друг друга и позволяют охарактеризовать чистоту кадмия марки 7N. Внутрिलाбораторная прецизионность методик не превышает 35%. Предложенные АЭС-ИСП и МС-ИСП методики, по числу определяемых примесей и ПО существенно превосходят опубликованные ранее [1, 2].

*Работа выполнена по Программе РАН на 2013–2020 годы (проект V.45.1.4.).*

*Библиографические ссылки*

1. Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. // Chem. Sust. Dev. 2000. V. 8. № 1–2. P. 85–87.
2. Balarama Krishna M.V., Shekhar R., Karunasagar D., Arunachalam J. // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 408. № 1–2. P. 199–207.

## Определение микроколичеств железа в пшеничном отрубке и хлебе

*Мамедова Ч.А., Шыхалиев Н.Г., Чырагов Ф.М.  
Бакинский Государственный Университет, г. Баку  
chinara.tamedova.86@mail.ru*

Железо – необходимый элемент в жизнедеятельности человека, однако при повышенных содержаниях оно токсично. Установлено, что при потреблении железа  $\geq 200$  мг в день наступает гипатический сидероз, в пищевых продуктах разрушаются витамины С и А. Недостаток железа в организме приводит к заболеванию-железодефицитной анемии. Поэтому определение железа является актуальным. Нами изучено комплексообразование Fe(III) с (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден) (амино)бензолсульфо кислотой (R) в присутствии 8-оксихинолина. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в пшеничном отрубке и хлебе.

**Методика анализа.** Навеску образца пшеничного отрубка массой 5 и 10 г белого хлеба после высушивания помещают в графитовую чашку, сжигают в муфельной печи при 250–450°C до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO<sub>3</sub> в чашке из стеклоглуглерода и обрабатывают три раза 4–5 мл HCl при 60–70°C до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, фильтруют в колбе емкостью 100 мл и разбавляют до метки. Аликвотную часть раствора переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл  $2 \times 10^{-3}$  М раствора реагента, 1 мл  $10^{-2}$  М раствора 8-оксихинолина и доводят объем до метки аммиачно-ацетатным буферным раствором pH = 3. Оптическую плотность раствора измеряют на приборе КФК-2 при  $\lambda = 400$  нм на фоне контрольного опыта в кювете с толщиной поглощающего свет слоя  $l = 1$  см. Содержание железа находят по предварительно построенному градуировочному графику. Полученные результаты представлены в табл. 3 и сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционного метода (ААС). Результаты предлагаемой методики и ААС хорошо согласуются между собой. Таким образом, предлагаемая методика определения железа (III) с (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден) (амино)бензолсульфо кислотой в присутствии 8-оксихинолина проста, экспрессна и дает надежные результаты.

Таблица

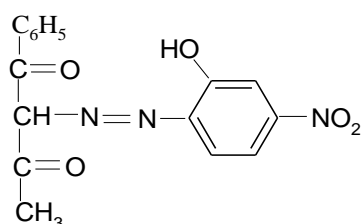
Результаты определения железа (III) в пшеничном отрубке и хлебе

Анализируемый объект	Найдено Fe, $x \pm \epsilon_a$ , мг/кг	
	R+ 8-оксихинолин	ААС
Отруби пшеничные	69±1,7	70±1,5
Белый хлеб	34±0,04	35±0,03

# Спектрофотометрическое исследование комплексообразования никеля(II) с 1-фенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилгидрозо) бутадио-1,3 в присутствии этилендиамина

*Марданова В.И., Гаджыева С.Р., Чырагов Ф.М.  
Бакинский Государственный Университет  
Az1148 Азербайджан, Баку, ул. 3 Халилова, 23  
Vusala\_chem@mail.ru*

Исследовано взаимодействие никеля(II) с 1-фенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил гидрозо) бутадио-1,3. в присутствии этилендиамина. Реагент синтезирован по методике [12, 13], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



Нами установлено, что R (в этиловом спирте) при pH 6 имеет полосу поглощения с максимумом ( $\lambda = 425$  нм). В этих условиях он образует комплекс с никелем(II) (максимум поглощения при 452 нм). Исследование полученного комплекса в присутствии этилендиамина

Ni(II)-R-Ед максимальным светопоглощения 478 нм. Изучение зависимости оптической плотности от pH раствора показало, комплекс образуется в pH 4,5. При взаимодействии с Ед комплексообразования сдвигаются в кислую среду. Окраска реагента и комплексов зависит от pH среды, поэтому спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта R+Ед. Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и влияние времени на образование бинарных и разнолигандных комплексов.

Выход комплекса Ni(II)-R максимален при концентрации  $8 \cdot 10^{-3}$  М R, Ni(II)-R-Ед при  $8 \cdot 10^{-5}$  М R и  $10^{-4}$  М Ед. Все комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью.

Соотношение компонентов в составе образующихся комплексов установлено методами изомолярных серий, относительного выхода, Старика-Барбанелия и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов Ni(II)-R в бинарных комплексах равно 1:2, а в разнолигандных комплексах – N(II)-R-Ед=1:2:1.

Молярный коэффициент поглощения равен 8750 (NiR) и 11280. (Ni(II)-REд).

Изучение влияния посторонних ионов на определение N(II) в виде бинар и разнолигандного компонентов показало, что в присутствии Ед увеличивается избирательность реакций.

## **Сорбционно-фотометрическое и тест-определение синтетических красителей с использованием неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, в пищевых продуктах и напитках**

*Метелица С.И., Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В., Кондратьева Т.С., Лосев В.Н.  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, metelitsa\_sl@mail.ru*

В последнее время большое внимание уделяется определению синтетических пищевых красителей, которые негативно влияют на организм человека, обладая разной степенью токсичности. Поэтому их содержание в пищевых продуктах строго нормировано и требует постоянного контроля. Также при сбросе сточных вод предприятий пищевой промышленности красители поступают в окружающую среду. Высокая устойчивость синтетических пищевых красителей к фото- и биодegradации в природной среде приводит к их накоплению в водах. Негативное влияние синтетических пищевых красителей на живые организмы, и в первую очередь человека, ставит задачу разработки простых экспрессных методик их определения.

Неорганические оксиды ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ), нековалентно модифицированные полигуанидинами, обладают селективными свойствами по отношению к анионным синтетическим пищевым красителям. В данной работе в качестве сорбентов для концентрирования и определения синтетических пищевых красителей таких как: хинолиновый желтый (Е 104), желтый «Солнечный закат» (Е 110), понсо 4R (Е 124) и зеленый прочный (Е 143) – использованы кремнезем и оксид алюминия, модифицированные полигексаметиленгуанидином ( $SiO_2$ -ПГМГ,  $Al_2O_3$ -ПГМГ). Данные сорбенты не обладают собственной окраской и извлекают синтетические пищевые красители за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных гуанидиновых групп сорбентов и отрицательно заряженных сульфогрупп красителей.

Сорбенты  $SiO_2$ -ПГМГ и  $Al_2O_3$ -ПГМГ извлекают красители Е 104, Е 110 и Е 124 при рН 1,0-6,5 и Е 143 при рН 5,0-8,0 с временем установления сорбционного равновесия и достижением максимальной интенсивности окраски сорбентов 10 мин для  $SiO_2$ -ПГМГ и 15 мин для  $Al_2O_3$ -ПГМГ.

Нековалентное закрепление красителей на поверхности сорбентов приводит к сохранению их хромофорных свойств, поэтому максимумы спектров поглощения красителей в растворах совпадают с максимумами в спектрах их диффузного отражения на поверхности сорбентов и расположены при 420 нм (Е 104), 480 нм (Е 110), 510 нм (Е 124) и 610 нм (Е 143). С использованием сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ разработанные методики сорбционно-фотометрического определения красителей желтого «Солнечный закат», понсо 4R и зеленого прочного в безалкогольных, алкогольных напитках и желе. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Предложены тест-методики экспрессного определения красителя желтый «Солнечный закат» и понсо 4R с использованием сорбента  $SiO_2$ -ПГМГ. Цвет сорбента характеризует природу определяемого красителя, а интенсивность окраски – его концентрацию.

Предложенные сорбенты, по сравнению с известными, извлекают синтетические пищевые красители из растворов в присутствии преобладающих количеств глюкозы, этанола, аскорбиновой, лимонной, бензойной и сорбиновой кислот, которые являются макрокомпонентами безалкогольных и алкогольных напитков.

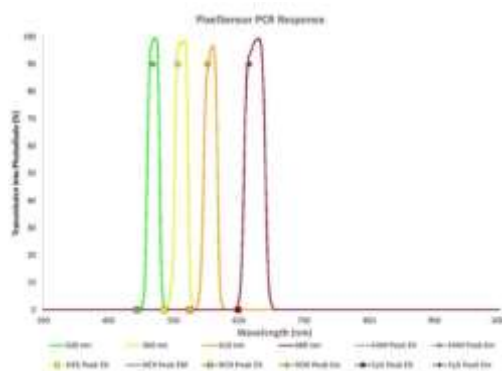
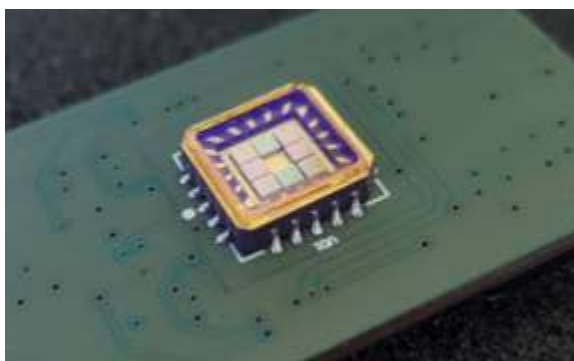
*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Красноярского края в рамках научного проекта № 18-43-243004.*

## Использование оптического мультиспектрального сенсора для ПЦР-анализа в реальном времени

*Пауль С.Ю., Каникевич Д. В., Горский Е. В., Ребриков Д.В.  
ООО «Троицкий инженерный центр», г. Москва, г. Троицк, paul@trdc.com  
Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г. Троицк  
Российский национальный исследовательский медицинский университет  
имени Н.И. Пирогова, г. Москва*

В последние десятилетия, анализ нуклеиновых кислот методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) стал одним из основных в молекулярной диагностике из-за возможности проводить специфичную амплификацию нуклеиновых кислот и распознавать чужеродную ДНК или патогены в чрезвычайно низких концентрациях. Этот метод хорошо поддается автоматизации, благодаря чему широко применяется в клинической диагностике, контроле продуктов питания, биологической безопасности и т.д. [1]. Для одновременного определения нескольких патогенов в ходе одной реакции был разработан мультиплексный ПЦР-анализ [2]. В этом случае, специфичная амплификация нескольких нуклеиновых кислот происходит одновременно, а каждый из определяемых видов помечается своим флуоресцентным красителем. Для регистрации флуоресцентных сигналов на нескольких длинах волн, в коммерческих ПЦР-анализаторах, как правило, применяются оптические схемы, содержащие механическую систему смены интерференционных светофильтров перед детектором.

В данном проекте был разработан малогабаритный ПЦР-анализатор, в котором для регистрации сигнала используется оптический мультиспектральный сенсор. Данный сенсор состоит из 8 фотодиодов, на каждый из которых нанесен узкополосный светофильтр определенного оптического диапазона. Габариты сенсора 9х9 мм позволяют построить оптическую систему прибора достаточно компактной, а отсутствие механических частей повышает надежность и срок службы прибора.



В использованном сенсоре применены попарно одинаковые фильтры – это позволяет одновременно детектировать четыре флуоресцентных красителя (FAM – 520 нм, HEX – 560 нм, ROX – 610 нм и SY5 – 680 нм) и проводить мультиплексный ПЦР-анализ [3]. Для возбуждения этих четырех красителей в разработанном приборе используется два светодиода на 470 нм и на 600 нм. Такая система позволяет идентифицировать до 4 патогенов в одной ПЦР-смеси в среднем за 30 мин. в концентрациях от  $10^2$  молекул в пробе.

### *Библиографические ссылки*

1. M. Weissenegger, Advantages and Disadvantages of Using PCR Techniques to Characterize Transgenic Plants, M. Mol Biotechnol (2001) 17: 73
2. E. M. Elnifro, P. E. Klapper, Multiplex PCR: Optimization and Application in Diagnostic Virology, Clin Microbiol Rev. 2000 Oct;13(4):559-70
3. PixelSensor Datasheet, <https://pixelteq.com/pixel-sensor/>

## Методические подходы при определении элементного состава сульфидных медно-никелевых руд

*Пашкова Г.В.<sup>1,2</sup>, Жиличева А.Н.<sup>2</sup>, Пантеева С.В.<sup>1</sup>, Ухова Н.Н.<sup>1</sup>, Чубаров В.М.<sup>3</sup>,  
Марфин А.Е.<sup>1</sup>, Дудкин Т.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт земной коры СО РАН, Иркутск, pashkova.gv@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Иркутский государственный университет, Иркутск*

<sup>3</sup>*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск*

Для детального изучения элементного состава геологических материалов, как правило, привлекается комплекс методов анализа, позволяющий проводить определение порообразующих, редких и редкоземельных элементов. В настоящей работе показаны особенности анализа сульфидных медно-никелевых руд с привлечением методов рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией (РФА ВД), полным внешним отражением (РФА ПВО) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). В качестве объекта исследования выбраны медно-никелевые руды Октябрьского месторождения, Норильский рудный район. Основные минералы, слагающие руды: пирротин, халькопирит, пенталандит, кубанит, талнахит и другие. Изученные образцы представлены как промышленно-бедными рудами и безрудными породами, так и массивными сульфидными рудами. Содержание сульфидов в пробах изменялось от 10 до 95%.

Проведены следующие методические исследования:

1. Метод РФА ВД использован для определения порообразующих оксидов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и серы. Сопоставлено два способа подготовки проб: гомогенизация сплавлением и прессование. Для каждого способа выбраны оптимальные условия: флюс, соотношение флюса и пробы, температура и время сплавления, размер частицы при прессовании. Для контроля правильности использованы классические физико-химические методы. Оценены достоинства и недостатки обоих способов подготовки проб при анализе сульфидных руд методом РФА ВД.

2. Метод РФА ПВО использован для определения ряда элементов в рудах (Ba, Sr, V, Pb, V, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se и др.). Выбраны условия приготовления суспензий на основе ПАВ Тритон X-100 (соотношение дисперсионная среда: дисперсная фаза), а также сопоставлены результаты, полученные при использовании разных внутренних стандартов (Ga, Se и др.). Изучено влияние размера частиц и фазового состава проб на результаты анализа руд способом внутреннего стандарта.

3. Метод ИСП-МС использован для определения редких (Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U) и редкоземельных элементов. Сопоставлены два способа пробоподготовки: кислотное разложение и сплавление с метаборатом лития.

По результатам работы предложены методические рекомендации по определению элементного состава сульфидных медно-никелевых руд, показаны достоинства и ограничения разных методов анализа.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН, «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Ультрамикрoанализ» ЛИИ СО РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10068 (продление)) и Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект 18-33-20104).*



## Спектральное определение транс-коричной кислоты, танина и дигидрокверцетина в экстрактах растительного сырья

*Подолкина Е.А.<sup>1,2</sup>, Ханина М.А.<sup>2</sup>, Лежнена М.Г.<sup>2</sup>, Кузнецова Ю.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Электростальский институт (филиал Московского политехнического университета), г. Электросталь, *podolina70@mail.ru*

<sup>2</sup>Государственный гуманитарно-технологический университет, г. Орехово-Зуево

Большинство лекарственных препаратов содержат в качестве действующего вещества соединения природного происхождения, источниками которых является лекарственное растительное сырье (ЛРС). Экстракты, полученные из ЛРС, можно отнести к многокомпонентным системам (МКС), так как представляют собой смесь биологически активных веществ (БАВ), в том числе соединений фенольной природы.

Природные фенольные соединения (ФС) образуются исключительно в растениях в результате сложных биохимических процессов, поэтому в ЛРС и экстрактах, полученные из него, одновременно будут присутствовать как конечные продукты биосинтеза – дубильные вещества и флавоноиды, так и промежуточные, например, гидроксикоричные кислоты.

Спектрофотометрия в сочетании с методом множественной линейной регрессии (МЛР) и других хемометрических алгоритмов позволяет количественно определять такие МКС без предварительного разделения.

Целью настоящего исследования является разработка методики экстракционно-спектрофотометрического определения транс-коричной кислоты (ТКК), танина (ТН) и дигидрокверцетина (ДГК) в МКС с использованием метода МЛР.

Объекты исследования – двух- и трехкомпонентные модельные смеси ТКК, ТН, ДГК (государственные стандартные образцы ГСО) Качественный и количественный состав смесей соответствовал реальному составу в водно-этанольных экстрактах ЛРС (морфологических частей василька синего). Растворы БАВ и их модельных смесей готовили, используя в качестве растворителя водно-этанольный раствор ( $\varphi_2 = 0,47$ ).

Спектры поглощения растворов индивидуальных БАВ и их модельных смесей регистрировали на компьютеризованном спектрофотометре в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, в диапазоне 200–500 нм с шагом 0,2 нм. Для вычисления удельных  $k_{уд}$  коэффициентов поглощения регистрировали спектры индивидуальных БАВ для трех различных концентраций (с, мкг/мл) и для каждой концентрации проводили по 5 параллельных измерений.

Выбранный нами алгоритм МЛР основан на решении системы алгебраических уравнений, расчеты концентрации индивидуальных БАВ по методу МЛР выполняли с применением пакета компьютерной программы. Результаты определения двух и трехкомпонентных смесей (ТКК, ТН и ДГК) удовлетворительны в спектральном диапазоне от 250–350 нм, кроме того для ТКК и ТН определяются только по разностному спектру. Относительная погрешность определения БАВ в двух и трехкомпонентных системах не превышает 5%.

Предложенный алгоритм МЛР опробован при экстракционно-спектрофотометрическом определении ТКК, ТН и ДГК в водно-этанольных экстрактах, полученных из растительного сырья различными способами (мацерация, УЗ-экстракция и Vortex-экстракция). Спектрофотометрическое определение ТКК, ТН и ДГК в водно-этанольных экстрактах с применением метода МЛР хорошо согласуются и результатами, полученными методом ВЭЖХ.

## Цветометрический тест-анализ сыпучих строительных материалов

Рудаков О.Б.<sup>1</sup>, Хорохордин А.М.<sup>1</sup>, Черноусова О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, [robi57@mail.ru](mailto:robi57@mail.ru)

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий

Для оценки цветности сухих строительных материалов, в частности, цемента с различными добавками может быть успешно использована цифровая цветометрия (ЦМ). В качестве регистрирующего устройства применимы цифровой фотоаппарат, планшетный и ручной сканеры [1]. В последнее время для задач ЦМ стали активно применять также мобильные цветорегистрирующие устройства – смартфоны, камеры которых имеют технические параметры, близкие к цифровым фотоаппаратам [2]. Смартфоны компактны, имеют достаточно памяти и быстродействие, что позволяет применять их как миниЭВМ для обработки файлов и выполнения статистико-математических расчетов. Для смартфонов разработана широкая линейка программного обеспечения по обработке электронных изображений (*Color Picker*, *Pixel Picker*, *Pipette* и др.). Актуальность тест-анализа сыпучих строительных материалов, особенно, цементов, связана с многочисленными фактами фальсификации этой продукции. В качестве объектов исследования использовали портландцемент, известь пушонку, отход гальванического производства, золу уноса ТЭЦ и шлак ТЭЦ. Измеряли цветность портландцемента и приведенных выше минеральных материалов, которые применяют в строительной индустрии в качестве добавок в портландцементы. Содержание добавок в цементе варьировали в интервале от 0 до 30%, с шагом 5% добавки. Смеси помещали в лунки микропланшета UniCell. Для обеспечения единообразия условий съемки микропланшеты UniCell помещали в бокс, внутренняя поверхность которого была матово черной. Предварительно смеси гомогенизировали в фарфоровой ступке. Использовали смартфоны различных производителей. Установлено, что наиболее воспроизводимые данные получены с применением смартфона марки iPhone X и ПО для обработки электронных изображений *Pixel Picker 1.3.0.23*. В камере iPhone X используется двойная оптическая стабилизация изображения, что дает возможность делать высококачественные снимки в условиях недостаточной освещенности. Курсором выделяли 6 точек электронного изображения материала в лунке, проводили расчет средних значений яркости компонент цветности в системе *RGB*. Отбор пробы, сканирование, компьютерная обработка результатов анализа и подготовка отчета занимает около 10 мин. Установлено, что добавки золы уноса и шлака, из-за близких параметров цветности нельзя надежно контролировать в цементе. Содержание мела, извести и отхода гальванического производства в цементе в изученном диапазоне можно определять с погрешностью  $\pm 5\%$ . Методика контроля цветности строительных смесей с помощью смартфонов отличается простотой пробоподготовки, низкой стоимостью единичного анализа, экспрессностью, возможностью проводить анализ на месте хранения, реализации материала или на стройплощадке. Данные по мобильному Интернету в режиме реального времени могут передаваться в органы технического контроля.

### Библиографические ссылки

1. Рудаков О.Б. и др. // Химия, физика и механика материалов. 2017. №2. С.3–13.
2. Апяри В.В. и др. // Журнал аналитической химии. 2017. Т.72. №11 С. 963–977.

## Цифровая цветометрия в фармацевтическом анализе

*Рудакова Л.В.<sup>1</sup>, Ветрова Е.Н.<sup>1</sup>, Рудаков О.Б.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Воронежский государственный медицинский университет, vodoley65@mail.ru*

<sup>2</sup>*Воронежский государственный технический университет, robi57@mail.ru*

В настоящее время остро стоит проблема контроля качества и подлинности фармацевтической продукции. Для ее решения возможно использование существующей развитой аналитической инструментальной базы, которая обеспечивает достоверный фармацевтический анализ, однако в связи с высокой стоимостью оборудования далеко не каждая лаборатория имеет техническую возможность осуществлять на практике соответствующую экспертизу. Актуальной задачей в связи с этим является разработка доступных и эффективных методов фармацевтического анализа. Сделать анализ более экономичным, не требующим специального оборудования и высокой квалификации персонала, позволяет использование достижений цифровой техники, причем бытовых цифровых устройств и стандартных пользовательских программных продуктов. Проведенные исследования [1] показали, что в качестве аналитического сигнала можно успешно использовать цветность анализируемых образцов (окрашенных лекарственных препаратов или цветных продуктов фармакопейных тестов). Причем осуществлять регистрацию и обработку изображений окрашенных объектов возможно с помощью бытовых цифровых устройств (планшетных и ручных сканеров, планшетных гаджетов, фотоаппаратов и смартфонов) с последующей компьютерной оценкой интенсивности цвета в рамках стандартных пакетов программ. Основным требованием являются стандартные условия освещения образца. При использовании планшетного сканера стандартизация обеспечивается встроенной системой освещения. Регистрацию с помощью цифровой фотокамеры или смартфона необходимо проводить в боксе, защищающем от внешних засветок со встроенным внутренним освещением. Для количественного анализа можно использовать различные, зависящие от содержания определяемого компонента цветометрические характеристики анализируемого образца (координаты цвета в различных системах цветопередачи, насыщенность, яркость, светлота, белизна, цветовой тон). Цветометрия хорошо зарекомендовала себя при регистрации растворов лекарственных веществ, окрашенных путем проведения фармакопейных реакций, включая флуоресцирующие вещества, когда в качестве источника освещения использовали УФ-облучатель. Проведенный цветометрический анализ для серии препаратов (анальгин, ампициллин, бензилпенициллина натриевая соль, доксициклина гидрохлорид, парацетамол, салициловая кислота, фолиевая кислота, эуфиллин), растворы которых окрашивали с помощью фармакопейных реакций, показал возможность использовать цветные фармакопейные тесты не только для идентификации, но и для количественного определения. Неоспоримым достоинством цифровой цветометрии является низкая стоимость и простота анализа, доступность оборудования и программного обеспечения, экспрессность, возможность сохранения информации в электронном виде. Цифровая цветометрия может найти широкие возможности в контроле качества и безопасности фармацевтической продукции, особенно с учетом тенденции перехода современной экономики к цифровизации.

### *Библиографические ссылки*

1. Рудакова Л.В., Селеменев В.Ф. Контроль качества и подлинности фармацевтической продукции с использованием цифровых технологий. Фармацевтический анализ (Серия «Проблемы аналитической химии»). – М.: АГРАМАК-МЕДИА, 2013. С. 269–308.

## Первая находка киновари в лунном реголите

*Рыбчук А.П.*

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва  
alexryb@igem.ru*

В ходе исследования образцов лунного реголита доставленного на Землю миссией Аполлон-17 с помощью сканирующего аналитического микроскопа JSM-5610 оснащённого рентгеновским спектрометром Oxford Aztec была обнаружена частичка размером ~3 мкм (рис. 1) в энергодисперсионном спектре в котором присутствовали пики O,Si,S,Hg (рис. 2). На изображении, полученном во вторичных электронах (рис. 3) видно, что частичка покрыта стеклом, что объясняет наличие пиков в спектре O,Si. Из количественного расчёта спектра получено атомное отношение Hg:S как 3.2:3.4, что отвечает формуле HgS (киноварь).

До сих пор в пробах лунного реголита киновари не была зафиксирована, таким образом данная находка пополняет список открытых на Луне минералов.

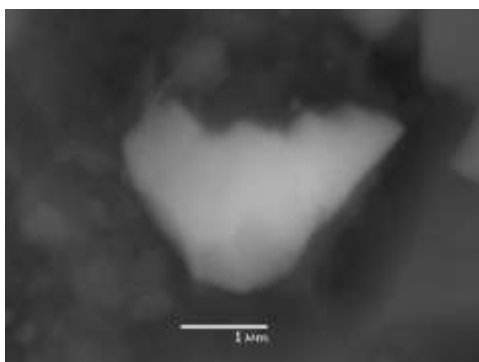


Рисунок 1 – Изображение частички киновари в отражённых электронах

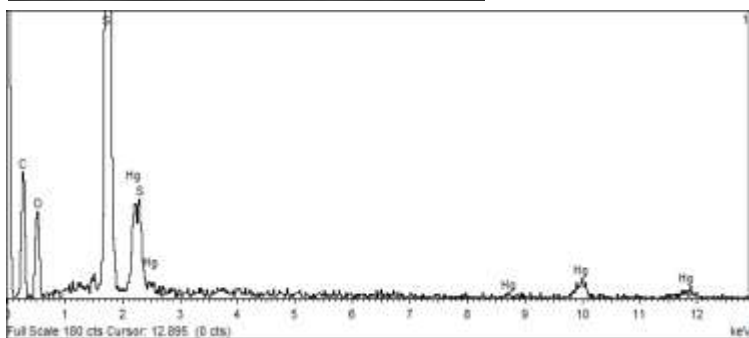


Рисунок 2 – Энергодисперсионный спектр от частицы киновари

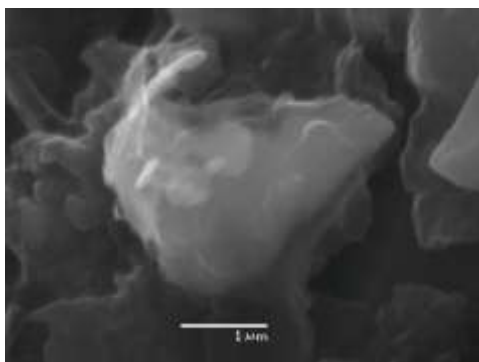


Рисунок 3 – Изображение частички киновари во вторичных электронах

*Работа выполнена в рамках темы «Исследования состава и структуры минерального вещества высоколокальными методами» (0136-2018-0024).*

## **Определение концентрации ионов натрия в смешанном растворе с аминокислотой методом эмиссионной фотометрии пламени**

*Сауд Али Мунир, Голева Е.А., Васильева В.И., Карпенко М.С.  
Воронежский государственный университет, Воронеж  
ali\_saud1900@live.com*

Растворы аминокислот после микробиологического синтеза содержат минеральные компоненты и сахара. Задача работы – разработка методики раздельного определения концентрации ионов натрия и фенилаланина при их совместном присутствии в растворах.

Определение концентрации ионов натрия проводили с учетом влияния мешающего компонента (фенилаланина) на аналитический сигнал пламенного фотометра. Известно, что присутствие азотсодержащих органических веществ может вызывать понижение световой эмиссии пламени [1]. Однако при добавлении фенилаланина к растворам хлорида натрия экспериментально наблюдалось не гашение излучения, а усиление аналитического сигнала. Экспериментально установлена независимость откликов определяемого и мешающего компонентов. Проверка значимости разницы коэффициентов инструментальной чувствительности модельного эквивалентного раствора хлорида натрия и фенилаланина и суммы коэффициентов для отдельных компонентов позволила сделать вывод, что в выбранном диапазоне концентраций от  $1,0 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> наблюдается соблюдение принципа аддитивности. Для вычисления реальной концентрации ионов натрия в содержащем аминокислоту растворе предварительно измеряли концентрацию аминокислоты методом абсорбционной спектроскопии и оценивали соответствующий отклик пламенно-фотометрического анализатора. Затем проводили коррекцию показаний прибора с учетом вклада в общий сигнал отклика аминокислоты и по градуировочному графику находили концентрацию ионов натрия в растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01260).*

### *Библиографические ссылки*

1. Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х. Фотометрия пламени. М.: Изд. иностр. лит., 1962. 521 с.

## Определение халькофильных элементов в сульфидоносных горных породах методами АЭС-ИСП-ГГ и МС-ИСП

*Серегина И.Ф.<sup>1</sup>, Огнев В.Е.<sup>2</sup>, Седых Э.М., Колотов В.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

<sup>2</sup>ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва

*sereginairinaf@mail.ru*

В соответствии с геохимической классификацией Гольдшмидта As, Se, Te, а также Ga, Ge, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi являются халькофильными элементами, т.е. элементами, входящими преимущественно в состав сульфидов и сульфидных руд. Эти элементы относятся к редким и рассеянным; их среднее содержание в литосфере находится на уровне  $n \cdot 10^{-4}$  -  $n \cdot 10^{-7}\%$ . Халькофильные элементы способны замещать серу в горных породах, связываясь с Fe, Cu, Au, Re, элементами платиновой группы, вследствие чего они играют важную роль как лиганды для концентрирования ПМ в магматических сульфидных системах. Поэтому As и другие халькофильные элементы в последнее время привлекают внимание геохимиков при проведении фундаментальных и прикладных геохимических исследований.

Данная работа посвящена выбору условий определения халькофильных элементов в сульфидоносных горных породах Норильского рудного района методом АЭС-ИСП с генерацией гидридов и методом МС-ИСП.

Изучены способы подготовки проб к измерению. Установлено, что для перевода в раствор только халькофильных элементов – As, Se, Te, Ga, Ge, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi – достаточно кислотного выщелачивания смесью 4 мл азотной кислоты с добавлением 0,5 мл соляной кислоты. Оптимизированы условия работы гидридной системы – 0,75 мм диаметр инжектора; 0,35 л/мин скорость потока распылительного газа; концентрация  $\text{NaBH}_4$  2,5% и 50% раствор HCl. Изучено влияние сопутствующих элементов – Cu, Ni, Fe, Co на эффективность образования гидридов As, Se, Te, Sb, Bi, Sn. Найдено, что при концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе 10 мг/л аналитический сигнал мышьяка увеличивается на 25%. Все четыре иона при концентрациях 1 мг/л в исследуемом растворе уменьшают аналитические сигналы селена и теллура. Для нивелирования влияния основы пробы использовали реагенты – йодид калия, бромид калия и аскорбиновую кислоту. Показано, что при добавлении KBr возможно одновременное определение As, Se, Te, Sn, Sb, Bi в образцах сульфидоносных горных пород.

Проведено сравнение аналитических возможностей методов АЭС-ИСП с генерацией гидридов и МС-ИСП. Изучены возможные спектральные наложения при определении As, Se, Te, Sb, Bi, Sn методом МС-ИСП. Установлено, что основными спектральными помехами являются ионы  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  и  $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ . Полиатомные ионы, образованные Ni, Cu, Zn, Sr, практически не влияют на величину аналитического сигнала аналитов. Рассчитанные пределы обнаружения при определении элементов методами МС-ИСП и АЭС-ИСП-ГГ близки и составляют 0,01 – 0,02 мкг/г для As, Se, Sb и Bi; 0,05 – 0,1 мкг/г для Sn и Te в пересчете на твердый образец.

## Стабильные изотопы углерода и кислорода в меде: фальсификация и географический аспект

*Симонова Г.В., Калашиникова Д.А.*

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск  
galina\_simonova@inbox.ru*

Настоящие исследования посвящены установлению подлинности меда с точки зрения его географической аутентичности и отсутствия сторонних пищевых ингредиентов в его составе (сахара, сахарных сиропов). В настоящее время для проверки достоверности географической принадлежности меда часто используется мелиссопалинологический метод, реализация которого требует значительных временных затрат и определенной подготовки исследователя. Проверка подлинности состава меда осуществляется органолептическим методом, который недостаточно надежен и рядом физико-химических методов. Для выявления случаев фальсификации меда сахарными сиропами информация, полученная вышеперечисленными методами, недостаточна. В свою очередь, метод изотопной масс-спектрометрии стабильных изотопов обеспечивает более содержательный анализ состава образцов меда и позволяет определять его географическую принадлежность [1].

В данной работе определены изотопные составы углерода ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{мед}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{протеин}}$ ) и кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) для 17 образцов меда из разных географических регионов России. Показана эффективность применения метода изотопной масс-спектрометрии как для идентификации географического происхождения меда, так и установления факта его фальсификации. Известно, что в натуральном меде изотопный состав белковой фракции должен соответствовать изотопному составу меда [2]. Так, по результатам сравнения соответствующих изотопных составов удалось выявить семь фальсифицированных образцов меда из семнадцати исследованных. В составе образцов липового меда из всех рассмотренных регионов был обнаружен сахар. Это можно связать с необходимостью пчеловодов подкармливать ослабленных после зимы пчел, поскольку в период цветения липы наблюдается относительно малое количество медоносов. Изотопный анализ углерода и кислорода в образцах меда позволил отличить образцы из разных географических регионов. Образцы меда из северных широт (Алтай, Кузбасс) имели низкие усредненные значения  $\delta^{13}\text{C} = -28,3\%$  и  $\delta^{18}\text{O} = 16\%$ ; мед из районов, близких к морям (Майкоп, Туапсе, Уссурйск), имел высокие усредненные значения  $\delta^{13}\text{C} = -25,8\%$  и  $\delta^{18}\text{O} = 20\%$ ; средние значения  $\delta^{13}\text{C} = -26,3\%$  и  $\delta^{18}\text{O} = 17,6\%$  соответствовали образцам меда из Башкортостана и Пензенской области.

Исследования проведены в рамках госбюджетной темы № АААА-А17-117013050030-1 с использованием изотопного масс-спектрометрического комплекса на базе масс-спектрометра DELTA V Advandage (ТомЦКП СО РАН).

### *Библиографические ссылки*

1. Талибова А.Г., Колеснов А.Ю. Оценка качества и безопасности пищевой продукции методом изотопной масс-спектрометрии // Аналитика. 2011. № 1. С.44–48.
2. Mehmet Fatih Cengiz, M. Zeki Durak, Musa Ozturk. In-house validation for the determination of honey adulteration with plant sugars (C4) by Isotope Ratio Mass Spectrometry (IR-MS) // Food Science and Technology. 2014. V. 57. № 1. P. 9–15.

## Определение фитоэстрогенов в лекарственных травах и препаратах методом ВЭЖХ-ДМД-МС

*Степакова А.Н., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Милевская В.В., Шилько Е.А.  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
a.stepakova@mail.ru*

Среди разнообразия БАВ, которые встречаются в лекарственных травах (ЛТ), особый интерес представляют соединения нестероидной природы, которые являются структурными аналогами гормонов. Так, фитоэстрогены подобно женским половым гормонам – эстрогенам – могут оказывать аналогичное избирательное действие на рецепторы стероидных гормонов, и именно поэтому их определение в лекарственных травах и препаратах является важной задачей фарминдустрии. Наиболее распространенной группой фитоэстрогенов являются изофлавоноиды – дайдзеин, генистеин, биоханин А, формононетин и др. Критерии качества растительного сырья и методики его контроля обычно прописаны в фармакопейных статьях и ГОСТах. Однако в настоящий момент в них практически отсутствуют подходы к определению индивидуальных изофлавоноидов, а ведь именно эти соединения нестероидного происхождения обуславливают биологическую активность многих лекарственных трав, например, клевера лугового (*Trifolium pratense*), люцерны посевной (*Medicago sativa*) и т.д. Возникает необходимость оптимизации экстракции изофлавоноидов из лекарственного растительного материала и условий их хроматографического детектирования.

Изучены условия ВЭЖХ-ДМД-МС определения целевых аналитов с использованием стандартных веществ (дайдзеин, генистеин, формононетин) и экстрактов соцветий клевера лугового. В оптимизированных хроматографических условиях были получены параметры для установления качественных и количественных характеристик фитоэстрогенов в ЛТ. Следующим важным этапом эксперимента являлся подбор экстрагента и способа экстракции изофлавоноидов из лекарственного растительного сырья. Растворитель подбирали путем изучения поведения экстрагированных целевых компонентов из соцветий клевера лугового в спиртовую фазу (этанол, метанол) при различном соотношении воды и спирта, т.к. для различных компонентов они разные. Например, для извлечения формононетина оптимален 50%-ный этанол в воде, а для извлечения генистеина и дайдзеина подходит 70%-ный состав экстрагента с преобладанием спиртового растворителя. Для выбора оптимального способа экстракции изофлавоноидов из лекарственных трав проводили сравнительный анализ эффективности ультразвукового, микроволнового и субкритического способов экстракции БАВ. Также изучалась возможность твердофазного извлечения целевых соединений из матрицы лекарственных трав с целью понижения их предела обнаружения.

Предложенная схема анализа апробирована на лекарственных препаратах, изготовленных на основе экстрактов лекарственных трав, содержащих фитоэстрогены.

*Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00245-мол\_а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.*



## Количественное определение суммарного содержания флавоноидов в лекарственных препаратах растительного происхождения спектрофотометрическим методом

*Сумина Е.Г., Углонова В.З., Петракова А.*

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов*

*SuminaEG@yandex.ru*

Разносторонняя биологическая активность флавоноидов, выражающаяся в антиоксидантном, гепатопротекторном, седативном, противовоспалительном, спазмолитическом действии широко используется в медицине. Спектрофотометрия является одним из основных методов, позволяющих надежно определять флавоноиды в сложных многокомпонентных объектах.

В настоящей работе разработана методика спектрофотометрического определения суммы флавоноидов (в пересчете на рутин) в растительных и фармацевтических образцах. Выделение флавоноидов из сырья проводили путем экстрагирования объектов этанолом при нагревании на водяной бане. Экспериментально установлены оптимальные условия пробоподготовки: концентрация экстрагента, время и кратность экстракции, температурный режим, соотношение сырья и экстрагента, степень извлечения сырья. Установлено, что максимальное извлечение флавоноидов достигается двухкратной экстракцией исследуемого образца с размером частиц 1,0–1,5 мм 70% этанолом при температуре 90–100°C в течение 60 мин в соотношении сырье – экстрагент 1:30 и 1:20 при первом и втором контакте фаз соответственно. Для определения флавоноидов использована реакция комплексообразования с хлоридом алюминия (10% раствор  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  в 95% этаноле,  $\lambda_{opt.} = 400$  нм, время развития окраски 30 мин. Градуировочная зависимость линейна в интервале определяемых содержаний рутина 0,2–3,0 мкг/мл. Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено». Методика использована для определения массовой доли (в %) флавоноидов в сырье: софоре японской (4%), шелухе лука (2,5%), прополисе (сухое вещество, 1,5\*), прополисе (настойка, 0,8\*). Значение Sr не превышает 0,008.

## Применение методов люминесцентной и абсорбционной спектрометрии при фракционировании нефтяных полициклоароматических углеводородов

*Татарникова В.Е., Гузьяева М.Ю., Туров Ю.П.  
Сургутский государственный университет, г. Сургут  
yuri\_tom@rambler.ru*

Анализ нефтяных полициклоароматических углеводородов (ПАУ) является обязательным этапом исследования материального состава образцов нефти для решения многих задач, связанных как с геохимическими методами поиска и разведки месторождений, так и с переработкой нефти и контролем качества готовых нефтепродуктов.

Обычные процедуры предварительного фракционирования сырой нефти методами колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии с получением фракций насыщенных и ароматических соединений, смол и асфальтенов (так называемые методы *SARA-анализа*) не гарантируют четкого отделения ароматических веществ от насыщенных, а также приводят к получению очень сложных смесей ПАУ, детальный анализ состава которых представляет трудность даже для наиболее эффективных методов хромато-масс-спектрометрии.

В данной работе для повышения эффективности фракционирования нефтяных ПАУ методом колоночной хроматографии были использованы методы люминесцентной и абсорбционной спектрометрии. Для этого в процессе элюирования компонентов нефти с сорбента (силикагель) гексаном на выходе из колонки проводили непрерывный контроль спектра люминесценции элюата, возбуждаемой потоком излучения с длиной волны 365 нм от малоомощного лазерного излучателя. Спектры люминесценции регистрировали малогабаритным спектрометром УМС-1. Изменения в спектрах люминесценции являлось основанием для смены приемника элюата, позволяя таким образом достичь более однородных фракций для детального анализа состава ПАУ. Полученные фракции из различных приемников исследовали методами абсорбционной спектрометрии в УФ и видимой области спектра в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм.

Совместное использование люминесцентной и абсорбционной спектрометрии при разделении нефти позволило получить достаточно однородные по составу и оптическим характеристикам фракции ПАУ с числом ароматических ядер в молекуле от двух (нафталины) до пяти (бензпирены и перилены). Детальный состав полученных фракций ПАУ был проведен методами хромато-масс-спектрометрии, результаты которого подтвердили их однородность и возможность использования в качестве компонентов для приготовления образцов сравнения при разработке спектрометрических методов анализа образцов нефти и нефтепродуктов.

## **Определение гипоксия-индуцирующих факторов (Co и Ni) в биологических жидкостях с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой**

*Темердашев А.З., Дорогин Р.В., Галай Е.Ф., Абакумов А.Г.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
rus.dorogin@mail.ru*

В последние годы наблюдается рост интереса к препаратам, относящимся к классу гипоксия-индуцирующих факторов (HIF). Помимо различных органических соединений, в качестве HIF могут использоваться соединения кобальта и никеля, стимулирующих эритропоэз при употреблении в несвязанных формах, что, в конечном итоге, приводит к нарушению гематологического профиля.

Объектом исследования была выбрана моча, т.к. и кобальт, и никель достаточно легко выводятся из организма через мочеполовую систему, а сам отбор проб является неинвазивным и образцы не несут биологической опасности.

На сегодняшний день известен ряд методик определения кобальта и никеля в моче с использованием методов ЭТААС и ИСП-МС. Нами была изучена возможность применения метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) для определения Co, Fe, Ni, присутствующих в биологических жидкостях человека с целью выявления использования спортсменом допинга.

Однако значительное влияние матричных компонентов затрудняет прямое определение этих металлов. Практически все известные методики предполагают различные методы предварительной подготовки проб.

С целью минимизации матричных эффектов был выбран автоклавный способ пробоподготовки с использованием азотной кислоты и перекиси водорода.

Оптимизированы условия определения Co, Ni, Fe в биологических жидкостях человека и проведена оценка чувствительности ИСП-АЭС определения HIF в моче.

Оценена селективность и чувствительность определения при использовании различных длин волн.

*Работа выполнена в рамках проектов Госзадания Минобрнауки РФ № 4.2612.2017/ПЧ) и гранта РФФИ (19-43-230004 р\_а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».*

## **Определение серы, мышьяка, железа и других элементов в сульфидных золотоносных рудах и их концентратах методом АЭС-ИСП**

*Токарева Е.В., Зыбинский А.М., Колотов В.П.*

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

*119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

*tokareva.e2011@yandex.ru*

Сульфидные руды, в особенности полиметаллические, представляют огромный интерес как для геологов, так и для предприятий, занимающихся добычей полезных ископаемых. Данный тип руд помимо силикатной части также представлен такими минералами как пирит и арсенопирит, содержание серы, железа, мышьяка в рудах могут варьироваться от долей, до десятков процентов. Нередко в составе сульфидных руд присутствуют в качестве примесных элементов платина, золото, серебро, кадмий, индий, селен, теллур и др., ряд из которых являются ценными компонентами, что делает актуальной задачу их определения. Хвосты же переработки руд могут содержать опасные для окружающей среды элементы (например, мышьяк), требующих обезвреживания и соответствующего аналитического контроля. Это также является поводом для разработки методов анализа таких руд и продуктов их переработки.

Из-за богатого элементного состава, высокого содержания серы, мышьяка, а часто и углеродсодержащих веществ эти объекты анализа довольно сложны в изучении. Наиболее полную информацию о составе вещества для задач производственного контроля дает атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, отличаясь информативностью и относительной простотой. Сложность определения таких макроэлементов как сера и мышьяк методом АЭС-ИСП состоит в том, что их легко потерять в виде летучих соединений при разложении проб в открытой системе.

Нами было изучено поведение серы и мышьяка при различных вариантах вскрытия пробы путем спекания/сплавания с различными флюсами. Подобраны оптимальные условия разложения для предотвращения потери серы и мышьяка. Рекомендован оптимальный материал тиглей для определения макро и микроэлементов, модернизирована муфельная печь для работы в атмосфере инертного газа. Определены условия проведения измерений на атомно-эмиссионном спектрометре с ИСП, включая оценку возможных интерференций при определении микроэлементов.

Методика была апробирована на стандартных образцах состава сульфидных руд, а также применена для анализа реальных золотосодержащих руд и промышленных концентратов. Результаты по определению серы, мышьяка и других макро- и микроэлементов методом АЭС-ИСП, были сопоставлены с независимыми методами анализа (РФА, МС-ИСП, метод сжигания с последующей ИК-спектроскопией) и пробоподготовки (разложение в автоклавах). Оценены метрологические параметры результатов анализа (погрешность, предел обнаружения) при различных вариантах вскрытия и анализа проб.

## **Атомно-эмиссионный спектральный анализ в аналитическом контроле технологических процессов переработки облучённого ядерного топлива в АО «ГНЦ НИИАР»**

*Хамдеев М.И., Ерин Е.А.*

*АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт  
атомных реакторов» Россия, Ульяновская обл. г. Димитровград, Западное шоссе д. 9  
hamdeev@niiar.ru*

АО «ГНЦ НИИАР» активно занимается разработкой процессов гидрометаллургического и пироэлектрохимического способов переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ). Неотъемлемой частью исследовательских работ в области радиохимической технологии является аналитическая химия, которая дает информацию о поведении элементов в исследуемых системах, их изотопном составе. Аналитический контроль включает в себя использование методов разрушающего и неразрушающего анализа. Одним из основных методов определения катионных примесей является атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Разработанные подходы и существующий набор методик измерений атомно-эмиссионного спектрального анализа позволяет определять широкий круг химических элементов (до 40), с содержанием их на уровне  $10^{-5} \div 1,0$  массовых % в исходных, промежуточных и конечных продуктах переработки ОЯТ.

Для анализа высоко-солевых растворов разработаны химико-спектральные методы анализа – комбинация химических методов концентрирования микропримесей с дальнейшим их спектральным определением.

Так для атомно-эмиссионного спектрального определения содержания продуктов деления и примесных элементов в продуктах пирохимической переработки ядерного топлива разработан способ выделения определяемых элементов из концентрированных растворов солей щелочных металлов осаждением карбонатов.

Разработаны прямые методы атомно-эмиссионного спектрального анализа таких объектов как азотнокислые растворы оксидного и нитридного ОЯТ, цинковых плавок с конструкционными материалами твэлов и продуктами деления, анализ различных электролитов  $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl} - \text{CsCl}$ ,  $3\text{LiCl} - 2\text{KCl} - \text{PbCl}_2$ , фосфатных концентратов продуктов деления и примесей.

Все измерения проводятся на спектрометрах СТЭ-1 и PGS-2, оборудованных многоканальным анализатором эмиссионных спектров – МАЭС (ООО «ВМК Оптоэлектроника»). Рабочий спектральный диапазон: спектрометр СТЭ-1 – 210–445 нм, спектрометр PGS-2 – 450–900 нм. В качестве источника возбуждения эмиссионных спектров используется спектроаналитический генератор «Везувий-3» (ООО «ВМК Оптоэлектроника»).

## **Анализ образцов серебра и золота бородинского клада методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой**

*Хвостиков В.А.<sup>1</sup>, Карандашев В.К.<sup>1</sup>, Шишлина Н.И.<sup>2</sup>, Колчина А.С.<sup>1</sup>, Бурмий Ж.П.<sup>1</sup>, Лобода А.Ю.<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл.*

*<sup>2</sup>Государственный исторический музей, г. Москва*

*<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва*

В настоящее время при исследовании археологических объектов чаще всего используются три метода анализа: микрозондовый анализ, лазерная абляция (с последующим МС-ИСП анализом) и МС-ИСП с предварительным растворением пробы в кислотах. У каждого из этих методов есть свои ограничения. Так, микрозонд имеет высокие пределы обнаружения, недостатками лазерной абляции являются фракционирование элементов, матричные эффекты и отсутствие адекватных стандартных образцов. Традиционный метод МС-ИСП благодаря высокой чувствительности, широкому динамическому диапазону и возможности одновременного определения практически всех элементов Периодической таблицы как нельзя лучше подходит для решения различных задач элементного анализа, в том числе и в археологии. Однако в существующих методиках анализа серебра и золота масса образца, как правило, не менее 200-500 мг, что является неприемлемым с точки зрения сохранения уникальных объектов при проведении анализа.

В докладе представлены две методики анализа образцов серебра и золота массой несколько миллиграмм, основанные на автоклавном разложении образцов и последующем анализе полученных растворов методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП). Они позволяют определять более 60 примесных элементов в каждом образце с пределами обнаружения от  $n \cdot 10^{-3}$  до  $n \cdot 10^{-7}\%$  масс. Данные методики были использованы для анализа образцов, полученных высверливанием с внутренней поверхности серебряных и золотых предметов Бородинского клада, хранящегося в Государственном историческом музее, а также других серебряных и золотых археологических предметов. Правильность разработанных методик подтверждена анализом стандартных образцов, а также сравнением с результатами, полученными независимым методом МС-ИСП с лазерным пробоотбором.

## **Хромато-масс-спектрометрическое определение 20 ПАУ в почвах различных типов и донных отложениях**

*Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
mustatnik@yandex.ru*

К числу приоритетных суперэкотоксикантов, подлежащих контролю и регламентированных при проведении экологического мониторинга, относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Они могут иметь природное происхождение и/или представлять сложную смесь, образующуюся в результате неполного сгорания органического вещества. Многокомпонентность природной матрицы и низкие значения фоновых концентраций данных загрязнителей требуют применения высокочувствительных методов анализа при определении ПАУ в объектах окружающей среды, а также оптимизации условий пробоподготовки.

В данной работе предложена аналитическая схема хромато-масс-спектрометрического определения 20 ПАУ из образцов почв различного типа и донных отложений с использованием техники DLLME. Изучены и оптимизированы условия хромато-масс-спектрометрического определения 20 ПАУ с использованием моноквадрупольного газового хромато-масс-спектрометра «Shimadzu GCMS-QP2020», сканирование проводилось в режиме мониторинга заданных ионов (SIM).

Изучены условия экстракции ПАУ из почв и донных отложений с использованием техники DLLME, включая подбор состава и объемных соотношений экстракционной системы, установлены эффективные режимы ее работы с учетом различных факторов. Разработанная методика позволяет достигнуть пределов определения для каждого индивидуального ПАУ – 0,5 мкг/кг при погрешности определения 30%.

Методика апробирована на реальных образцах донных отложений Темрюкского залива Азовского моря. Удовлетворительный результат процедуры контроля качества с использованием аттестованной методики ФР.1.31.2007.03548, показывает, что разработанная аналитическая схема может быть использована для определения 20 ПАУ в почвах и донных отложениях хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием техники DLLME.

*Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ в рамках выполнения проекта № 19-43-230003 р\_а с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».*

## **Возможности определения редкоземельных металлов прямым атомно-эмиссионным методом с помощью установок «Гранд-Поток» и дугового двухструйного плазматрона**

*Шавекин А.С., Заякина С.Б., Мальцев А.Е.*

*Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск  
shavekin@igm.nsc.ru*

Возможность определения редкоземельных металлов (РЗМ) в геологических пробах является актуальным вопросом. Различные проблемы, связанные с дороговизной, пробоподготовкой или большим временем анализа образца создают определенные трудности в этой области. Атомно-эмиссионный анализ твердофазных дисперсных образцов дает большие возможности для определения РЗМ без предварительной трудоемкой химической пробоподготовки.

Исследование проводили на автоматизированной установке «Гранд-Поток», которая разработана и изготовлена фирмой ВМК «Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) для анализа порошковых проб методом просыпки – вдувания, и установке с дуговым двухструйным плазматроном (ДДП) и спектрометром ДФС-458С [1].

Для разработки методики определения РЗМ использовалась коллекция из 25 американских, японских и отечественных стандартных образцов. Анализировали ряд образцов Томторского месторождения.

Построены градуировочные графики по 14 элементам редкоземельной группы: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Графики имеют хорошую сходимость и углы наклона.

Данные анализа образцов на установках «Гранд-Поток» и ДДП, имеют результаты близкие с результатами анализа образцов на ИСП-МС.

*Работа выполнена в рамках госзадания № 0330-216-0011, при поддержке РФФ №18-17-00120 и РФФИ А-19-05-00403.*

### *Библиографические ссылки*

1. Шавекин А.С. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового плазматрона «Факел» / А.С. Шавекин, А.В. Купцов, С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. –2017.–Т. 83. – Часть II. – №1. – С. 97–101.



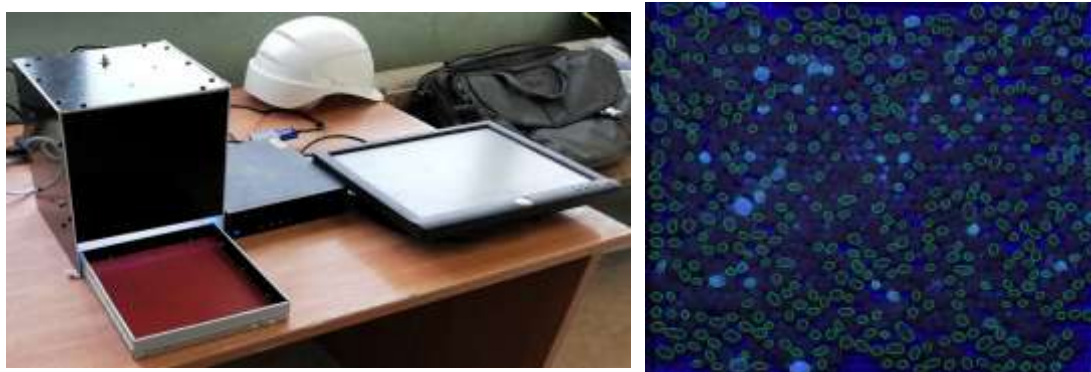
## Оптический контроль качества промышленной обработки минеральных удобрений кондиционирующими добавками

Юновидов Д.В., Сидорова Е.Е., Надежин М.Н., Соколов В.В.

АО «НИУИФ» и Череповецкий Государственный Университет, г. Череповец  
ees.hwok@gmail.com

Современная индустрия минеральных удобрений стремится упростить химический и физический анализ выпускаемой продукции и достичь автоматизации контроля качества. В частности, необходим подход, позволяющий контролировать расход кондиционирующих добавок (КД, дорогие высокомолекулярные соединения, флуоресцирующие в ультрафиолетовом (УФ) свете) при нанесении их на гранулы удобрений.

В работе создан и автоматизирован прибор оптического контроля процесса кондиционирования, который может быть использован как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Устройство включает в себя видеокамеру, корпус, источник ультрафиолетового излучения с длиной волны в 365 нм, кювету и программное обеспечение для анализа гранул минеральных удобрений (рисунок).



a)

b)

Рисунок – Разработанное устройство (a) и образец удобрения под УФ излучением после автоматического распознавания гранул (b)

Проанализировано порядка 5 марок удобрений с целью определения качества обработки КД – относительного количества гранул удобрения с КД и средней яркости всех гранул (таблица).

Таблица

Рассчитанные параметры качества обработки КД

Марка удобрений	Средняя яркость, % от 255	Количество светящихся гранул, %
НРК(S) 4-12-32(5)	20.70	6.74
НРК(S) 10-15-15(10)	29.73	24.40
НР 18-46	17.96	2.94
НРК(S) 5-15-30(5)	26.38	14.47
НРК(S) 1-20-20(5)	30.07	14.01

Рассчитанные параметры соотносятся с визуально-наблюдаемыми изменениями в качестве обработки КД различных марок удобрений. Полученные результаты показали, что предложенный метод пригоден для контроля процесса кондиционирования при производстве минеральных удобрений.

## **Комплексное исследование покрытия волос древнеегипетских мумий**

*Яцишина Е.Б., Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Малахов С.Н., Куликова И.С.  
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва  
rojidaev2006@yandex.ru*

Обряд мумификации покойного был неотъемлемой составляющей культуры Древнего Египта. Для мумификации в разные периоды Древнего Египта использовали большое число веществ органической природы: пчелиный и растительный воск, природный битум, деготь, смолы хвойных деревьев, животные жиры, растительные масла, а также ароматические смолы некоторых растений. При исследовании внешнего вида различных мумий обращает на себя внимание, что мумифицирующие смолы на поверхность тканевых бинтов нанесены неравномерным толстым слоем. Волосы же этих мумий выглядят тщательно уложенными, локон к локону. Это позволяет предположить, что обработка волос при мумификации представляла собой отдельную процедуру, с использованием особых бальзамирующих составов, отличных от тех, которые применяли для обработки тел.

Целью настоящего исследования стало определение составов покрытия волос древнеегипетских мумий, датируемых I-м тысячелетием до н.э., из коллекции Государственного музея изобразительных искусств (ГМИИ) им. А.С. Пушкина, с применением комплекса аналитических методов: оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Было показано, что для обработки волос при мумификации в древнем Египте использовали специальные бальзамирующие составы, отличные от составов для бальзамирования тел мумий. В рецептуру бальзамирующих составов волос исследованных мумий входили животный жир, касторовое масло, пчелиный воск и сосновая смола, полученная в процессе сухой перегонки древесины, а также ароматическое масло фисташкового дерева.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ офи-м 17-29-04100 и 17-29-04144.*

## IX. ОТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА В СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

### Извлечение кадмия (II) хелатообразующим сорбентом

Алиев Э.Г.<sup>1</sup>, Бахманова Ф.Н.<sup>2</sup>, Гамидов С.З.<sup>2</sup>, Чырагов Ф.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Азерсу» ОАО Центральная лаборатория, Баку

<sup>2</sup>Бакинский Государственный Университет, Баку

В представленной работе обсуждаются результаты исследования по извлечению и концентрированию микроколичеств кадмия (II) полимерным хелатообразующим сорбентом на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащим фрагменты 1-амино-2-гидрокси-4-сульфокислоты нафталина.

Изучено влияние рН на концентрирование кадмия (II) с хелатообразующим сорбентом в диапазоне рН 1–10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при рН 5. При рН жидкой фазы меньше 4 низкая степень извлечения может быть связана с протонизацией функциональных групп сорбента и малой степенью набухаемости полимера. При увеличении рН жидкой фазы набухаемость таких полимерных сорбентов увеличивается, и в результате создаются благоприятные условия для взаимодействия ионов металла с координационно-активными группами в составе макромолекулы. В водных растворах с рН > 8 ионы кадмия (II) наряду с катионной формой могут присутствовать в виде гидроксокомплексов. При более высоких значениях рН ускоряется гидролиз и вследствие этого степень сорбции кадмия (II) постепенно уменьшается.

При рН = 5 сорбционная емкость максимальна. С увеличением концентрации ионов кадмия (II) в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л становится максимально (рН = 5,  $C_{Cd^{2+}} = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $V_{об.} = 20$  мл,  $m_{сорб.} = 0,05$  г,  $CE = 398$  мг/г).

Изучено влияние ионной силы на сорбцию. Увеличение ионной силы до 0,8 моль/л не заметно влияет на сорбцию. Последующее увеличение приводит к значительному уменьшению сорбции. Это связано с тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования кадмия (II). Также была исследована зависимость сорбции от времени. Полная сорбция кадмия (II) происходит после 3-х часов, при статических условиях.

Изучено влияние разных минеральных кислот ( $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) с одинаковыми концентрациями на десорбцию кадмия (II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция кадмия (II) происходит в соляной кислоте.

Исследование показало, что в оптимальных условиях концентрирования ионы кадмия (II) количественно сорбируются и десорбируются ( $R > 95\%$ ). Полученные результаты показывают, что предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование кадмия (II) данным сорбентом, позволяет количественно выделять кадмий (II) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

## Перспективы экстракционного вымораживания в качестве метода пробоподготовки в химическом анализе

*Бехтерев В.Н.*

*Сочинский государственный университет, г. Сочи  
vic-bekhterev@yandex.ru*

Наиболее ответственной и трудоемкой стадией химического анализа является подготовка пробы к этапу инструментального исследования. Экологи, гидрохимики, криминалисты, биохимики, фармакологи, традиционно, используют для этих целей жидкостную, газовую и твердофазную экстракцию.

В основе предложенного пятнадцать лет назад нового подхода к выделению органических соединений из водных сред, метода экстракционного вымораживания (ЭВ), extractive freezing-out [1], лежит экстракция в условиях формирования границы раздела фаз в исходно гомогенной системе, происходящая при охлаждении смеси пробы с предварительно добавленным растворимым или ограниченно растворимым незамерзающим экстрагентом (ацетонитрил, ацетон, диэтиловый эфир и пр.) до кристаллизации водной части. В выделяющийся отдельной жидкой фазой добавленный растворитель переходят извлекаемые вещества. Созданные научные основы метода и установленные закономерности позволяют прогнозировать эффективность такого рода экстракционных систем.

Реализация способа в условиях действия поля центробежных сил (ЭВЦ, EFC) [2, 3] значительно повысила степень концентрирования аналитов, существенно снизила расход экстрагента, сократила время пробоподготовки (менее 25 мин). Кроме того, установлено, что:

- степень концентрирования аналита из воды превосходит жидкостную экстракцию;
- можно применять водорастворимые экстрагенты без какой-либо модификации пробы, а экстракты не содержат воды и дисперсных частиц (анализ загрязненных дисперсных систем напрямую без дополнительных операций);
- минимизировано количество экстрагента и химической посуды при использовании вместо жидкостной и твердофазной экстракции, в т.ч. QuEChERS или Vetex-Q Tox;
- при исследовании биопроб в сочетании с ГХ-МС значительно сокращен фон эндогенных соэкстрактивных веществ (улучшены условия идентификации, снижено загрязнение МС-детектора);
- управление избирательностью экстракции обеспечивается выбором экстрагента, pH-среды и условий осуществления процедуры ЭВЦ;
- незаменим при исследовании термолабильных веществ и благоприятен в целях улучшения условий труда, снижая летучесть токсичных растворителей и извлекаемых веществ.

Разработаны и внедрены экспресс методы определения одноосновных карбоновых кислот и фенолов в воде на уровне сан.-гиг. нормативов, пировалерона в моче, кетамина в трупном материале, БАВ в растительных объектах и т.д. Достигнутые результаты свидетельствуют о хороших перспективах использования метода ЭВЦ в химико-аналитической практике.

*Библиографические ссылки*

1. Бехтерев В.Н. Патент РФ №2303476/2007г.
2. Бехтерев В.Н. Патент РФ №2564999/2015г.
3. Bekhterev V.N. Application EP 15 90 5514 (PCT/RU 2015000615).

## Совместное применение экстракционного вымораживания и газовой хромато-масс-спектрометрии в химико-токсикологическом анализе

Бехтерев В.Н.<sup>1,2</sup>, Гаврилова С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сочинский государственный университет, г. Сочи  
vic-bekhterev@yandex.ru

<sup>2</sup>Бюро СМЭ № 2 министерства здравоохранения Краснодарского края, г. Сочи  
chimikjuk@mail.ru

Сложный химический состав, разнохарактерность и многообразие биологических объектов обуславливают многостадийность химико-токсикологического анализа. Внедрению современных систем физико-химической идентификации в экспертную практику в последнее время посвящено значительное количество работ. Широкое распространение благодаря высокой специфичности и информативности получает газовая хроматография с масс-селективным детектированием. Вместе с тем, методики предварительной подготовки проб к этапу инструментального исследования, как правило, основаны на жидкостной (ЖЭ) и твердофазной экстракции (ТФЭ).

Сравнительно недавно предложенный метод экстракционного вымораживания (ЭВ) [1, 2], extractive freezing-out (EF) [3, 4] в качестве этапа пробоподготовки расширяет свое практическое применение в химико-токсикологических исследованиях [5, 6]. Данный способ, сочетающий экстракцию с вымораживанием, основан на низкотемпературном извлечении целевых компонентов, использующем перераспределение химических веществ между жидкой фазой заранее добавленного незамерзающего органического растворителя и образующейся твердой фазой льда во время замораживания пробы.

Опыт применения метода ЭВ с центрифугированием в экспертной практике Бюро СМЭ № 2 министерства здравоохранения Краснодарского края свидетельствует, что по эффективности метод он не уступает ТФЭ (Vetex-Q Tox), однако, значительно дешевле и быстрее. Традиционные для химико-токсикологического анализа целевые вещества практически полностью извлекаются с использованием Криоэкстрактора ЭВЦ [6] уже в результате однократной процедуры. Время пробоподготовки не превышает 25 мин.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты показывающие, что применение ЭВЦ вместо ЖЭ позволило устранить интенсивный «химический фон» соэкстрактивных веществ при исследовании трупного материала (печень, почки). При изолировании токсикантов из такого типа био.объектов он обусловлен присутствием большого количества эндогенных веществ белкового, липидного, углеводного характера. Для ГХ-МС это благоприятно отражается на идентификации целевых компонентов, увеличивая параметр-отношение «сигнал/шум». В итоге, это позволило обнаружить в экстракте почки от трупа наркотическое вещество кетамин. Кроме того, в случае ГХ-МС установлено, что за счет снижения загрязнения детектора увеличивается срок его работы между фазами необходимого технического обслуживания.

### *Библиографические ссылки*

1. Бехтерев В.Н. Патент РФ №2303476/2007г.
2. Бехтерев В.Н. Патент РФ №2564999/2015г.
3. Bekhterev V.N. Mendeleev Comm. 2007. vol.17. P.241.
4. Bekhterev V.N. Application EP 15 90 5514 (PCT/RU 2015000615).
5. Бехтерев В.Н., Гаврилова С.Н. и др. Суд.-мед.экспертиза. 2010. № 5. С. 22.
6. Бехтерев В.Н., Гаврилова С.Н. и др. Суд.-мед.экспертиза. 2017. № 3. С. 27.

## Прямое атомно-абсорбционное определение Cd и Pb в мидиях с использованием двухстадийной зондовой атомизации

*Волженин А.В.<sup>1</sup>, Петрова Н.И.<sup>1</sup>, Медведев Н.С.<sup>1</sup>, Сапрыкин А.И.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

*<sup>2</sup>ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный*

*университет, Новосибирск*

*volzhenin@niic.nsc.ru*

Проблема загрязнения океана растет из года в год. Большие количества шлака, сточных вод и промышленных отходов угрожают морским животным и людям. В наиболее загрязненных местах концентрации токсичных элементов в рыбной продукции превышают допустимые, таким образом, мониторинг их концентраций становится важной аналитической задачей.

Такие существа, как мидии и устрицы, являются хорошими биологическими детекторами для тяжелых металлов в отложениях и загрязнения металлами в воде из-за их способности накапливать химические элементы и соединения в тканях. Содержание тяжелых металлов в биологических объектах обычно определяют такими методами, как ИСП-МС, ЭТААС, ИВА. Методы экстракции и микроволнового разложения широко используются для отделения аналитов от органической матрицы. Однако есть еще один способ избежать матричных помех. Недавно мы применили метод двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) в совокупности с ЭТААС для определения Cd и Pb в крови быков [1]. Суть ДЗА заключается в следующем: электротермическую атомизацию проводят в две стадии: на первой стадии (улавливание) над дозирующим отверстием графитового атомизатора помещают вольфрамовый зонд, к которому внутренний поток аргона направляет пары пробы. Аналиты или их труднолетучие соединения конденсируются на холодном зонде, а пары большинства матричных компонентов (или их летучие соединения) выносятся потоком аргона. На следующей стадии зонд возвращают в исходное положение, а кювету нагревают сильнее для удаления остатков матричных компонентов. После этого зонд вводят уже внутрь графитового атомизатора и проводят пиролиз соединений, осевших на зонде. Затем кювета и зонд одновременно нагреваются, происходит испарение и атомизация конденсата с поверхности зонда и регистрация аналитического сигнала (АС). В настоящей работе было исследовано накопление токсичных металлов в разных частях мидий, возможности анализа подобных биологических объектов и разработана методика для определения уровня концентрации токсичных металлов в тканях мидий. Концентрирование на вольфрамовом зонде позволило снизить матричные помехи и обойтись кратковременной (10 мин) обработкой образца смесью перекиси водорода и азотной кислоты (1:1) вместо автоклавного разложения.

Таким образом, созданная методика является прямой, экспрессной и сочетает в себе дешевизну и простоту, характерную для ААС.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № 2 программы фундаментальных исследований СО РАН II.1.*

### *Библиографические ссылки*

1. Volzhenin A.V., Petrova N.I., Skiba T.V., Saprykin A.I. Two-stage probe atomization GFAAS for direct determination of trace Cd and Pb in whole bovine blood // Microchemical Journal, 2018. V. 141. P. 210–214.

## Пробоподготовка отработанного трансформаторного масла

*Дмитриева А.А., Трофанчук В.М., Танеева А.В., Новиков В.Ф.*

*Казанский государственный энергетический университет, г. Казань*

*alinataneeva@mail.ru*

В силовом маслонаполненном электрооборудовании в качестве диэлектриков используется изоляционное масло и электротехнический картон, которые под воздействием различных факторов подвергается деструкции с образованием большого количества различных органических соединений. Эти соединения концентрируются в трансформаторном масле и ухудшают его диэлектрические характеристики. В этой связи в энергетической системе России постоянно проводят диагностику маслонаполненного электрооборудования по анализу различных химических веществ, образующихся в результате деструкционных процессов. Эта диагностика проводится в соответствии с ГОСТом хроматографическими и спектральными методами анализа. В связи со сложностью состава трансформаторного масла, как правило, проводят его пробоподготовку с использованием различных технологических приемов.

Пробоподготовка имеет большое значение, поскольку ошибки на этой стадии проведения процесса могут ухудшить проведение качественного анализа, а в некоторых случаях сделать его результаты недостоверными. Поэтому пробоподготовка является «узким местом» для большинства лабораторий, занимающихся контролем технологических объектов энергетической отрасли промышленности.

Нами для пробоподготовки трансформаторного масла марки КГ-1 использовались различные способы: жидкостная и твердофазная экстракция, вымораживание целевых компонентов, экстракция в центробежном поле и др. Найдены наиболее селективные экстрагенты, позволяющие извлекать из трансформаторного масла фурановые производные и антиокислительную присадку.

## **Применение реакционных мини-сосудов с общей газовой атмосферой в микроволновой пробоподготовке малых количеств подобных веществ для МС/АЭС-ИСП анализа**

*Догадкин Д.Н., Колотов В.П., Догадкин Н.Н., Широкова В.И., Жилкина А.В., Торопченова, Е.С., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А., Громяк И.Н.  
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук, Москва, dogadkin@geokhi.ru*

Одним из важнейших условий для элементного анализа природных объектов методами масс-спектрометрии и эмиссионной спектроскопии является количественное переведение твердого образца в раствор. Как правило, для этого используется кислотная минерализация. В зависимости от типа объекта исследования используется минерализация в открытых системах, автоклавах, а также в микроволновых печах. Несомненным достоинством последнего способа является интенсификация разложения образца, уменьшение количества используемых кислот, улучшение в ряде случаев метрологических характеристик анализа. Однако, микроволновое разложение в стандартных сосудах объемом 100см<sup>3</sup> большого числа биологических образцов малой массы 10-30мг (например, жировой ткани, углеродных нанотрубок и др.), не отличается эффективностью, ведет к перерасходу реактивов, чрезмерному разбавлению пробы и необходимости последующего ее упаривания со всеми вытекающими последствиями. Нами были разработаны цилиндрические фторопластовые реакционные сосуды с внутренним объемом 3см<sup>3</sup> и внешним диаметром 1,2 см. В отличие от предложенной ранее системы микрососудов, работающих под давлением [1] и располагаемых друг над другом, предложенная конструкция позволяет одновременно разместить в нижней части стандартного сосуда (EasyPrep) микроволновой системы MARS-5, три таких мини-сосуда на одном уровне. Особенностью конструкции является то, что в тефлоновой пробке сосуда имеется отверстие, в которое плотно вставлена фторопластовая трубка (около 5 см длиной), в качестве конденсатора паров. Таким образом, образцы в мини сосудах находятся при разложении в общей газовой атмосфере. Реакционный объем мини-сосудов позволяет использовать малые количества 65% азотной кислоты (0,5-1мл) для разложения образцов с массой 10–30 мг. Для предотвращения потери кислоты при разложении на дно стандартного сосуда для разложения вносится около 5 мл азотной кислоты чистой для анализа.

Система разложения была апробирована на примере стандартного образца состава табака СТА-VTL-2. Показано согласие данных с сертификатом в пределах 5–10%. Предложенный модифицированный способ микроволнового разложения биологических объектов малой массы представляется особенно перспективным для анализа образцов человеческих тканей (биопсии), как нормальных, так и подверженных изменениям при развитии различного рода аномалий, а также углеродных нанотрубок после процесса концентрирования. Количественное определение микроэлементов, содержащихся в таких тканях, позволяет выявлять закономерности их распределения в зависимости от типа ткани, что необходимо для разработки и внедрения эффективных методов лечения заболеваний на разных стадиях их развития.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-00953.*

### *Библиографические ссылки*

1. Millos J., Costas-Rodríguez M., Lavilla I., Bendicho C. *Analytica Chimica Acta*. 2008. V. 622. № 1–2. P. 77–84.



## Усовершенствованная процедура разложения для определения РЗЭ в ультраосновных горных породах (дунитах) с использованием метода МС-ИСП

*Жилкина А.В., Колотов В.П., Тюрин Д.А., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Зыбинский А.М.  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва  
zhilkina@geokhi.ru*

При проведении геохимических исследований ультраосновных горных пород особую значимость имеет точность и правильность определения РЗЭ. Это определяется тем, что содержание этих элементов в породе, а также их соотношение помогают понять особенности генезиса этих пород, благодаря тому, что РЗЭ являются чувствительными индикаторами геологических процессов.

Достоверное определение микропримесей в ультраосновных горных породах, в частности дунитах, является сложной задачей для химика-аналитика. Дуниты характеризуются высоким содержанием магния и хрома, участвующего в образовании хромшпинели (что затрудняет вскрытие породы), а также низкими концентрациями РЗЭ, которые едва превышают пределы обнаружения. Еще одной немаловажной проблемой для работы с такого рода породами, является отсутствие достаточного количества стандартных образцов, в которых аттестован широкий круг элементов, что также затрудняет создание и апробацию методики. В литературе представлены различные методики вскрытия ультраосновных горных пород: кислотное разложение в открытых системах и в автоклавах (включая в поле микроволнового излучения), спекание с различными плавнями, а также кислотное разложение с последующим отделением микроэлементов от матрицы. В свою очередь, на примере стандартного образца DTS-1 (dunite) нами, были апробированы методики кислотного вскрытия с использованием различных систем: Для всех способов разложения была выбрана навеска 50 мг и сделано 4 параллельных разложения.

Методика 1 – добавляют смесь HF(к) и HNO<sub>3</sub>(к) (1:1) с последующим разложением в СВЧ печи MARS-5 при температуре 220°C, раствор упаривают до влажных солей. Добавляют смесь HCl(к) и HNO<sub>3</sub>(к) (2:1); и упаривают раствор. Процедуру проводят 2 раза. Затем образец переносят в полипропиленовые пробирки раствором 2% азотной кислоты. Методика 2 – добавляют смесь (4:1) HF(к) и HNO<sub>3</sub>(к), упаривают до влажных солей, добавляют смесь HF(к) и HClO<sub>4</sub>(к) (4:1), ставят в автоклавный комплекс на 4 часа при 220°C, затем упаривают до влажных солей. Добавляют смесь HCl(к) и HNO<sub>3</sub>(к) (1:2); и упаривают раствор. Процедуру проводят 2 раза. Затем переносят в полипропиленовые пробирки 2% азотной кислотой. Методика 3 – описана в работе [1].

Методом МС-ИСП определены содержания РЗЭ. Правильность методик определяли сравнением результатов с аттестованными значениями, используя авторитетную международную базу данных состава геологических образцов Georem.

### *Библиографические ссылки*

1. В.П. Колотов, А.В. Жилкина, В.И. Широкова, Н.Н. Догадкин, А.М. Зыбинский, И.Н. Громяк. Прецизионный анализ геологических проб методом МС-ИСП. минерализация проб в открытых сосудах // Журнал аналитическая химия (в печати)

## **Использование реакций фторирования в кратере электрода дуги постоянного тока для снижения пределов обнаружения и улучшения воспроизводимости и правильности результатов определений бора в графите**

*Золотарева Н.И., Гражулене С.С.*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
Российской Академии Наук (ИПТМ РАН). 142432 г. Черноголовка Московской обл.  
zol@iptm.ru*

Определение бора в графите является одной из актуальных и сложных задач аналитики. Использование для анализа графита популярных в настоящее время методов масс-спектрального и атомно-эмиссионного анализов с индуктивно связанной плазмой требует проведения предварительного извлечения бора из графита в раствор. При этом возможна частичная потеря бора, что может быть причиной систематической погрешности анализа. Поэтому наиболее удобным и целесообразным является использование для анализа графита метода прямого дугового атомно-эмиссионный анализа, который не требует предварительного извлечения бора из графита. Известно, что бор может содержаться в графите как в виде оксида бора  $B_2O_3$ , так и в виде карбида  $B_4C$ . Высокие температуры кипения  $B_2O_3$  и  $B_4C$  (1860 и 3500°C соответственно) не позволяют этим соединениям быстро и полно испариться из электрода, что является причиной того, что пределы обнаружения В в графите составляют лишь  $n \times 10^{-4}$  % масс., а воспроизводимость результатов определений невысока.

В настоящей работе изучена возможность снижения пределов обнаружения и улучшения воспроизводимости и правильности результатов определения бора в графите с помощью использования химически активных фторирующих добавок, введение которых может способствовать образованию в кратере электрода дуги легколетучих фторидов бора, и, следовательно, к росту интенсивности его спектральных линий. В качестве добавок исследовались фториды алюминия, стронция и цинка. Для сравнения изучено влияние на скорость испарения бора и такой популярной среди аналитиков добавки как хлорид натрия. В результате проведенных исследований установлено, что наиболее эффективной из всех исследуемых является  $ZnF_2$ . Использование этой добавки приводит к максимальному росту интенсивности спектральных линий бора и скорости его испарения из электрода, что позволило снизить пределы обнаружения бора в графите до  $3 \times 10^{-6}$  % масс. и улучшить воспроизводимость результатов его определений в 2–3 раза. Кроме того, только использование  $ZnF_2$  позволило устранить различие в характере испарения оксида и карбида бора из электрода дуги, что способствует улучшению правильности результатов анализа. Таким образом, влияние  $ZnF_2$  на снижение пределов обнаружения бора в графите и на улучшение воспроизводимости и правильности результатов его определений можно объяснить как увеличением скорости его испарения, так и полнотой и равномерностью его поступления в плазму дуги в виде легколетучих фторидов, которые образуются в кратере электрода в присутствии этой добавки.

## **Исследование эффективности микроволнового кислотного разложения для основных и ультраосновных пород**

*Кравченко А.А.<sup>1,2</sup>, Николаева И.В.<sup>2</sup>, Палесский С.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет,*

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

*annjonas@mail.ru*

Микроволновое кислотное разложение характеризуется высокой производительностью и экономичностью, однако этот способ не нашел широкого применения для геологических пород, поскольку не всегда гарантирует вскрытия сложной силикатной матрицы. Использование этого метода разложения для основных и ультраосновных пород обусловлено тем, что исследуемые породы характеризуются относительно низким содержанием силикатов (менее 50–60%) и следовым уровнем определяемых примесных элементов, что предполагает необходимость разработки методики анализа с пределами обнаружения на уровне 0.0005–0.01 мкг/г.

Целью настоящей работы является исследование эффективности микроволнового кислотного разложения основных и ультраосновных пород с целью определения примесных элементов в полученных растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП).

На основе результатов, полученных в серии экспериментов с изменением условий кислотного разложения исследуемых образцов (температура, давление, соотношение используемых кислот, масса навески образца) в микроволновой системе MARS-5, выбраны оптимальные условия пробоподготовки. Измерения были выполнены на ИСП масс-спектрометре с двойной фокусировкой ELEMENT, с использованием необходимого разрешения для отделения сигналов от спектральных наложений. Для расчета концентраций применяли внешнюю градуировку по многоэлементным стандартным растворам, в качестве внутреннего стандарта использовали индий. Применимость разработанной методики для анализа основных и ультраосновных пород доказана на основе результатов определения примесных элементов в геологических стандартных образцах BHVO-2, BCR-2 (базальты) и UB-N (серпентинит) с погрешностями в основном в пределах 10%.

## **Об использовании «частично» озоленных стандартных образцов растительного происхождения и ткани рыбы для градуировки в РФА**

*Кузьмина Т.Г.<sup>1</sup>, Тронева М.А.<sup>1,2</sup>, Ромашова Т.В.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

*kuzminatg@inbox.ru*

*<sup>2</sup>Московский политехнический университет, Москва*

*troneva2012@yandex.ru*

При исследованиях, связанных с получением информации о химическом составе неорганической части объектов природного происхождения, в частности, растений и морских организмов, наиболее востребованными являются такие методы, которые позволяют проводить многоэлементный анализ без разложения и разрушения исходной пробы. Одним из таких методов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Но точность анализа зависит, в первую очередь, от количества и качества образцов, используемых для градуировки. Градуировочные образцы должны быть адекватны анализируемым пробам и иметь тот же диапазон содержаний определяемых элементов.

К сожалению, номенклатура стандартных образцов (СО) растительного и животного происхождения, необходимых для градуировки, в настоящее время невелика. Мы располагали шестью отечественными СО растительных материалов. Зольность этих образцов лежит в диапазоне 1–10%, хотя, как известно, суммарный минеральный состав различных групп растений суши (включая галофиты) достигает 45%.

Для расширения диапазона содержаний неорганических элементов и количества образцов, используемых при градуировке, мы предложили (Зав. лаб. 2010. №9. С.22–26) использовать «частичное» озоление имеющихся в наличии СО растений. Для этого навески СО помещали в сушильный шкаф и проводили озоление (частичное) при температуре 200–250°C в течение непродолжительного времени (20–30 мин). После взвешивания пробы и определения потерь производится пересчет неорганической части стандартного образца, а сам образец тщательно перемешивается. Продлевая время озоления, можно в несколько раз увеличить содержание неорганических элементов.

Пробы для градуировки готовили из 0.5г исходных и частично озоленных СО путем прессования (без связующего материала) в таблетки диаметром 20 мм.

Градуировочные уравнения, полученные с помощью этих образцов, имеют погрешности, характеризующиеся следующими квадратичными стандартными отклонениями: Ca-0.01%, Si-0.01%, K-0.04%, Ca-0.01%, Fe-0.001%, S-0.01%, Mg-0.005%, Cl-0.005%, Na-0.002%.

По этой методике были выполнены анализы готовящегося отечественного стандарта хвои сосны сибирской ХСС-1, а также и 2-х образцов рыб по программе MODAS. В последнем случае в градуировочные графики к растительным образцам был добавлен СО байкальского окуня БОК-2, как исходный, так и две пробы после частичного озоления. Градуировочные уравнения по алгоритму  $\alpha$ -коррекции потребовали введения незначительных поправок (на 2–3 элемента). Данные РФА по ХСС-1 и пробам MODAS хорошо согласуются с результатами, полученными методами ICP-MS и ICP-AAS.

## **Особенности выбора способа пробоподготовки различных нефтепродуктов для последующего анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой**

*Осипов К.<sup>1</sup>, Марютина Т.А.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>МФТИ, Московская область, г. Долгопрудный*

*osipov.kb@cet-mipt.ru*

*<sup>2</sup>ГЕОХИ РАН, Москва*

*maryutina.ta@cet-mipt.ru*

Пробоподготовка является одной из самых значимых стадий химического анализа: неправильный выбор ее процедуры может не только способствовать увеличению погрешности измерения, но и привести к получению абсолютно неверных результатов.

В настоящем докладе представлено сравнение различных используемых на практике способов пробоподготовки нефтепродуктов для последующего рутинного определения в них элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на примере использования квадрупольного МС-ИСП спектрометра Agilent 7900 (Agilent Technologies, США).

В работе рассмотрены такие процедуры подготовки проб, как простое разбавление органическими растворителями, образование микроэмульсий с помощью детергентов, кислотная минерализация в различных вариантах: с использованием открытых и закрытых сосудов, со стадией и без стадии озоления, с применением различных вариантов интенсификации термического разложения (микроволновое или ультразвуковое воздействие). Отмечены преимущества и недостатки каждого из указанных подходов.

В качестве объектов исследования выбран широкий круг образцов: от сырой нефти и ее компонентов (мальтенов, включая различные их составляющие, и асфальтенов) до различных нефтепродуктов (мазутов, гудронов, деасфальтизатов и остатков деасфальтизации, остатков гидроконверсии и их экстрактов).

На основании экспериментальных результатов оценена применимость некоторых процедур по отношению к перечисленным выше видам реальных образцов. Критериями выбора способа пробоподготовки служили полнота перевода образца в раствор, возможность потери элементов, сложность матрицы получаемого анализируемого раствора, получаемые пределы обнаружения, сходимость и правильность результатов, временные и материальные затраты. Для каждого варианта пробоподготовки установлены особенности матричного состава анализируемых растворов и предложены варианты учета несектральных и сектральных помех.

## Контроль пробоподготовки мхов-биомониторов при определении в них тяжелых металлов

*Попова Е.С., Моржухина С.В., Илюшкина А.С., Зуев Б.К.*  
Государственный университет «Дубна», Московская область, г. Дубна  
*espopova18@gmail.com*

Трудности определения элементного состава проб мхов-биомониторов обусловлены сложностью состава матрицы, которая содержит липиды сложного состава, включающие в себя: ациклические и циклические органические соединения [1].

Атомы металлов находятся в виде комплексных соединений с органической матрицей, для их перевода в удобную аналитическую форму эти комплексы необходимо подвергнуть деструкции. Поэтому пробоподготовка является значимой процедурой, лимитирующей длительность и трудоемкость аналитического цикла. Правильно подобранные условия пробоподготовки вносят существенный вклад в анализ, позволяя обнаружить даже самые низкие пределы концентраций элементов в исследуемой пробе [2, 3].

Каждый вид мха обладает индивидуальными особенностями строения и другими характеристиками, которые влияют на их аккумулирующую способность и определяют условия проведения пробоподготовки.

Пробоподготовка проводилась при помощи высокоэффективной системы для микроволнового разложения, экстракции и синтеза MASTER (MDS-10) фирмы Sineo.

Контроль содержания в минерализованных пробах органического вещества проводился с помощью метода окситермографии [4–6].

В ходе работы были подобраны оптимальные условия, необходимые для полной минерализации любого вида мха, и выявлена кинетика процесса.

Для контроля полноты минерализации был проведен анализ образцов сравнения методом АЭС ИСП, а также осуществлен контроль качества анализа методом добавки с разбавлением пробы. Отсутствие матричного влияния позволило убедиться в полноте минерализации проб.

### *Библиографические ссылки*

1. *Серебренникова О.В. и др.* Химический состав липидов листостебельных мхов-торфообразователей эвтрофных болот Западной Сибири и Алтая // *Химия растительного сырья.* – 2016. – №. 1. – С. 63–67.
2. *Плешкова А.А., Бутько З.Т., Макарова Л.А.* Выбор способа пробоподготовки при определении минерального состава волос школьников г. Минска // *Здоровье и окружающая среда.* – 2014. – Т. 2. – №. 24. – С. 214–216.
3. *Лапко Е.Ю., Лапко И.В.* Особенности методических подходов к разработке способов пробоподготовки объектов окружающей среды // *Вестник Костромского государственного университета.* – 2014. – Т. 20. – №. 1.
4. *Зуев Б.К., Моржухина С.В.* Окситермография–новый метод определения органического вещества в природных объектах // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки.* – 2009. – №. 4. – С. 47–52.
5. *Зуев Б.К. и др.* Определение гиалуроновой кислоты в водных растворах с использованием воздуха в качестве окислителя // *Журнал аналитической химии.* – 2018. – Т. 73. – №. 10. – С.763–767.
6. *Моржухина С.В. и др.* Новый метод определения содержания гумуса в торфяных и оторфованных горизонтах почв // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки.* – 2009. – №. 4. – С. 53–57.

## Неопределенность подготовки мхов-биомониторов для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

*Попова Е.С., Моржухина С.В., Илюшкина А.С.*

*Государственный университет «Дубна», Московская область, г. Дубна  
espopova18@gmail.com*

В настоящее время активно развиваются методы оценки загрязнения атмосферного воздуха тяжелыми металлами и другими токсичными элементами, основанные на использовании мхов в качестве биомониторов [1–4].

Мхи, как и многие другие объекты окружающей среды неоднородно захватывают вещества из аэрозолей атмосферного воздуха, поэтому для них нужны особые правила отбора проб, которые прописаны в протоколе, составленном странами, участвующими в рамках Конвенции ООН о трансграничном переносе воздуха на большие расстояния. Тем не менее, применение этого протокола не устраняет целиком данную проблему. Общая неопределенность метода биомониторинга при помощи мхов остается высокой [5].

В данной работе рассматривается оценка неопределенности подготовки проб мхов-биомониторов для дальнейшего анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП). Для проведения оценки неопределенности был осуществлен анализ образца сравнения (ОС) мхов-биомониторов М-2 вида *Pleurozium schreberi*.

В результате исследований показано что неопределенность пробоподготовки и анализа оказалась выше погрешности из методики ИСПЕ для ряда элементов. Это доказывает, что пробоподготовка и условия проведения эксперимента вносят значительный вклад в погрешность измерений. Одна из причин – сильная неоднородность мхов, как объекта исследования [5].

С целью уменьшения неопределенности целесообразно провести расчет  $\Delta_{г\text{ лаб}}$  для каждого элемента по результатам, полученным с использованием стандартного образца, а также выявить влияние повторности анализа одной и той же пробы ОС на общую величину неопределенности этапа анализа пробы, пробоподготовки и отбора проб.

### *Библиографические ссылки*

1. *Fernández J. A. et al.* A critical review of protocols for moss biomonitoring of atmospheric deposition: sampling and sample preparation // *Science of the Total Environment*. – 2015. – Т. 517. – С.132–150.

2. *Lazo P. et al.* Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: a hotspot of heavy metal contamination in Europe // *Chemosphere*. – 2018. – Т. 190. – С. 337–349.

3. *Schröder W. et al.* Spatially valid data of atmospheric deposition of heavy metals and nitrogen derived by moss surveys for pollution risk assessments of ecosystems // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – Т. 23. – №. 11. – С.10457-10476.

4. *Aceto M. et al.* The use of mosses as environmental metal pollution indicators // *Chemosphere*. – 2003. – Т. 50. – №. 3. – С. 333–342.

5. *Aboal J. R. et al.* Quantification of the overall measurement uncertainty associated with the passive moss biomonitoring technique: Sample collection and processing // *Environmental pollution*. – 2017. – Т. 224. – С.235–242.

## Подбор оптимальных параметров для определения ряда элементов в торфе с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

*Сыпалов С.А., Кожевников А.Ю., Иванченко Н.Л., Попова Ю.А.  
Северный (арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, syrych.one@yandex.ru*

В настоящее время, количественный анализ загрязняющих веществ в окружающей среде становится все более сложным, поскольку новое законодательство часто требует более чувствительных методов или даже совершенно новых подходов для определения уже известных соединений и новых загрязняющих веществ. Со времени своего внедрения в 1980-х годах масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой стала одним из наиболее универсальных и специфичных методов для определения элементного состава исследуемых объектов. Она является привлекательным и одним из наиболее чувствительных методов для многоэлементного анализа содержания следовых количеств металлов в различных средах. В данной работе проведен подбор оптимальных параметров пробоподготовки образцов торфа и определения металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

В результате экспериментов подобраны оптимальные параметры методики пробоподготовки. Навеска торфяной почвы массой 0,2 грамма помещается в тефлоновый автоклав и заливается 10 мл 18% особо чистой азотной кислоты с добавлением раствора элементов внутреннего стандарта (Li, Sc, Y, In, Tb, Bi). Автоклав помещается в микроволновую систему и проводится разложение исследуемого образца при температуре 200°C в течение 45 минут. После остывания автоклав тщательно встряхивают и содержимое количественно переносят в пластиковую градуированную пробирку объемом 50 мл и доводят до метки деионизованной водой.

Оптимальные параметры определения металлов на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP MS Aurora Elite (Bruker, Германия) подобраны вручную ранее [1], для определения мышьяка и хрома применялся коллизионно-реакционный механизм, путем введения в плазму потока водорода для устранения полиатомных наложений. Проведена апробация оптимальных параметров с использованием метода «введено-найдено». Погрешность определения металлов при введении известного содержания элементов в образец торфяной почвы не превышает 7%. В результате применения метода на реальных образцах рассчитаны пределы обнаружения и количественного определения металлов в образцах торфяной почвы. Продемонстрированные пределы обнаружения показывают значения минимальной определяемой концентрации в растворе или образце почвы при условии соблюдения данной методики пробоподготовки. Наибольшие пределы обнаружения наблюдаются у хрома 0,20 мг/кг и цинка 0,153 мг/кг. У остальных элементов пределы обнаружения не превышают 0,07 мг/кг.

*Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 17-43-290020 р\_а) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.*

### *Библиографические ссылки*

1. Sypalov, S.A., Kozhevnikov, A. Yu., Sobolev, N.A., Ivanchenko, N.L., & Bogolicyn, K.G. (2019). Assessment of Fe, Cr and Pb concentration changes depending on the age of peat core layers. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 263, 012052.



## Особенности отбора проб выдыхаемого воздуха для определения летучих органических соединений методом ГХ-ТД-МС

*Уколов А.И., Шачнева М.Д., Радилов А.С.*

*ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России, Санкт-Петербург, AntonUkolov@gmail.com*

Выдыхаемый воздух (далее – ВВ) как одна из биологических сред организма представляет несомненный интерес для проведения метаболического профилирования с целью оценки состояний организма человека и выявления новых биомаркеров негативных факторов окружающей среды. Преимуществом ВВ по сравнению с классическими биосредами для метаболического профилирования является неинвазивный способ отбора проб, позволяющий в том числе отбирать образцы непосредственно во время выполнения сложных видов деятельности, например, при физической нагрузке.

ВВ преимущественно состоит из азота, кислорода, CO<sub>2</sub>, инертных газов и водяного пара. Однако помимо основных компонентов он содержит следовые количества летучих органических соединений. Из всего многообразия компонентов ВВ в группу целевых соединений мы включили только эндогенные метаболиты, которые образуются в организме человека, а не поступают с пищей и не являются продуктом жизнедеятельности микроорганизмов в ЖКТ, например, аллилизотиоцианат, аллилметилсульфид, диметилдисульфид, 2-метилтиофен, ацетоин, фурфураль и пр. Другим ограничением являются возможности выбранной методики отбора и анализа проб: отбор ВВ на сорбционные трубки с последующим газохроматографическим анализом с масс-селективным детектированием. Такой метод не позволяет определять в ВВ соединения которые не поглощаются сорбентом, например, оксид азота I и пр.

В результате нами разработана методика измерений концентраций ацетона, бутанола-1, бутанола-2, гексанола, пентанола, изопрена, масляной, пропионовой и уксусной кислот в выдыхаемом воздухе методом ГХ-ТД-МС [1] (Agilent 7890A с масс-селективным детектором 5975С, термодесорбер АСЕМ 9300). Для отбора образца выдыхаемого воздуха доброволец-испытуемый три раза продувал контейнер BioVOC (Bio-VOC breath sampler). Апробация разработанной методики позволила выявить следующие особенности отбора проб, которые необходимо учитывать:

1. При отборе проб контейнер необходимо нагревать до 55°C, так как при меньшей температуре, или нагреве после отбора пробы, происходит обогащение пробы менее летучими компонентами. Степень такого обогащения коррелирует с температурами кипения определяемых соединений.

2. Необходимо определять и учитывать минутный объем дыхания добровольца, так как в ходе физической нагрузки значительно возрастает объем вентиляции легких, а насыщение ВВ органическими соединениями уменьшается. Измерение объема выдыхаемого воздуха позволяет приводить результаты измерений не в виде концентрации (нг/л), а в виде т.н. молярного потока (моль/мин) который показывает общее количество вещества, выделяемое организмом.

### *Библиографические ссылки*

1. Уколов А.И., Шачнева М.Д., Чиков А.Е., Егоров Н.А., Радилов А.С. Определение летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе методом ГХ-ТД-МС // Биомедицинский журнал Medline.ru. 2019 (в печати).

## **Возможности снижения пределов обнаружения при использовании реакционно-столкновительной ячейки и электротермического испарения проб на примере ИСП-МС анализа вольфрама высокой чистоты**

*Медведев Н.С.<sup>1</sup>, Волженин А.В.<sup>1</sup>, Сапрыкин А.И.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева*

*Сибирского отделения Российской академии наук*

*<sup>2</sup> ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный*

*университет, г. Новосибирск*

*medvedev@niic.nsc.ru*

Проблема чистоты веществ не теряет своей актуальности, поскольку непосредственно связана с получением материалов с функциональными свойствами. Важной фундаментальной задачей является получение информации о собственных свойствах высокочистых веществ. Для этого необходима их глубокая очистка с обеспечением контроля содержания примесей до уровня, определяющего собственные свойства веществ. По этой причине необходима разработка высокоинформативных многоэлементных методик количественного химического анализа с пределами обнаружения (ПО) определяемых элементов на уровне  $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-10}$  % мас и ниже.

В настоящее время один из наиболее информативных методов количественного химического анализа веществ высокой чистоты это масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). К достоинствам метода ИСП-МС можно отнести многоэлементность (возможно определение содержания 60–80 элементов), низкие абсолютные ПО (на уровне  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  г), широкий линейный динамический диапазон (6–8 порядков величины). Одно из ограничений метода ИСП-МС это полиатомные интерференции, приводящие к ухудшению пределов обнаружения аналитов. Стоит отметить низкую эффективность стандартного способа введения образцов в ИСП – пневматического распыления (обычно 1–2%), что также ограничивает возможности метода ИСП-МС. Целью настоящей работы являлась оценка возможностей снижения ПО аналитов при ИСП-МС анализе на примере вольфрама высокой чистоты.

В ходе выполнения поставленной цели:

- Проведено изучение матричных влияний при ИСП-МС анализе вольфрама. Выбрана оптимальная степень разбавления анализируемых проб, обеспечивающая наименьшие ПО аналитов.
- Исследовано влияние инструментальных параметров на величину аналитического и фонового сигналов при ИСП-МС анализе.
- Оптимизирована работа реакционно-столкновительной ячейки для снижения полиатомных интерференций. Показано, что ее применение позволяет снизить ПО аналитов на величины до двух порядков.
- Применен альтернативный высокоэффективный способ введения проб в ИСП: электротермическое испарение (ЭТИ) для снижения ПО аналитов.
- Выполнена оценка метрологических характеристик при ИСП-МС и ЭТИ-ИСП-МС анализе вольфрама высокой чистоты.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00039).*

