

Сервис виртуальных конференций Pax Grid

ИП Синяев Дмитрий Николаевич

Спектрометрические методы анализа

**II Всероссийская научная Интернет-конференция с
международным участием**

Казань, 23 сентября 2014 года

Материалы конференции

**Казань
ИП Синяев Д. Н.
2014**

УДК 543.421/429(082)

ББК 22.344

С71

С71 Спектрометрические методы анализа.[Текст] : II Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием : материалы конф. (Казань, 23 сентября 2014 г.) / Сервис виртуальных конференций Pax Grid ; сост. Синяев Д. Н. - Казань : ИП Синяев Д. Н. , 2014.- 224 с.- ISBN 978-5-906217-03-5.

ISBN: 978-5-906217-03-5

Сборник составлен по материалам, представленным участниками II всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием: "Спектрометрические методы анализа". Конференция прошла 23 сентября 2014 года.

Книга рассчитана на преподавателей, научных работников, аспирантов, учащихся соответствующих специальностей.

УДК 543.421/429(082)

ББК 22.344

Материалы представлены в авторской редакции

ISBN 978-5-906217-03-5 © Система виртуальных конференций Pax Grid, 2014

© ИП Синяев Д. Н., 2014

© Авторы, указанные в содержании, 2014

**Секции II Всероссийской научной Интернет-конференции с
международным участием**

Спектрометрические методы анализа

23 сентября 2014 года

- Атомно-абсорбционная спектрометрия
- Спектрофотометрический анализ
- Инфракрасная спектрометрия
- Ультрафиолетовая спектрометрия
- Колометрический и фотоколометрический анализ
- Эмиссионный спектральный анализ
- Магниторезонансная спектроскопия (ЭПР, ЯМР, ПМР, ЯКР)
- Люминесцентный анализ
- Рентгеноспектральный анализ
- Специфические спектроскопические методы
- Масс-спектрометрические методы

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НАЛИЧИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Байдалинова Л.С., Землякова Е.С., Мельникова В.А., Миронова К.И.,
Мыслицкая Н.А.

ФГБОУ ВПО «Калининградский государственный технический
университет»

541ae36cada2a

Для определения влияния технологической обработки на пищевую ценность продукта предполагается использовать спектрофотометрический метод. В последние годы особенно расширилось применение этого метода для количественного и качественного анализа сырья и готовой продукции. При исследовании кинетики биохимических реакций обычно используется тот факт, что исходные вещества и продукты реакции имеют разное оптическое поглощение. Это позволяет следить за изменением их концентраций во времени. Применение спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагнитного излучения соединениями, содержащими хромофорные (например, C = O, C = C, C = S) и ауксохромные (OCH₃, OH, NH₂) группы. Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов s -, p - и n - орбиталей основного состояния и переходами молекул в возбужденные состояния: s : s*, n : s*, p : p* и n : p* (переходы перечислены в порядке уменьшения энергии, необходимой для их осуществления). Спектрофотометрическое исследование молекул в видимой и УФ-областях позволяет установить вид электронных переходов и структуру молекул [3].

Целью работы является изучение влияния на изменение содержания инулина и его метаболитов на отдельных этапах технологии заменителя кофе из топинамбура – условий ферментации, продолжительности обжарки и пр. Технологическое воздействие способно подвергать гидролизу и другим формам разрушения ценные компоненты сырья, в случае с топинамбуром страдать может инулин.

Объектами исследования послужат кофейные напитки, при изготовлении которых топинамбур подвергается технологическому воздействию в течение различного времени. Изменение цвета, возможные изменения консистенции и появление новых

аромокомпонентов из-за трансформаций углеводсодержащих продуктов происходит в результате ферментативного и неферментативного превращений. Неферментативное изменение цвета происходит за счет реакций меланоидинообразования и карамелизации. Эти продукты сахароаминных реакций образуют пики при длинах волн 285-290 нм. [4]

На начальном этапе работы по технологии заменителя кофе из сырья растительного происхождения были получены спектры поглощения гидролизованных заменителей кофе (соляно-кислый гидролиз по методу Офнера) (рис. 1). На представленном графике отчетливо виден пик поглощения в диапазоне 270-300 нм (кривая 1), что свидетельствует о наличии углевода инулина в продукте на стадии ферментации и сушки.

Кривая 2 показывает, что при обжаривании количество инулина уменьшается, но появляется новый пик в диапазоне 230-250 нм, при котором фиксируются пики белковых соединений или аминокислот, что говорит о взаимодействии углевода инулина с азотсодержащими компонентами сырья.

Полученные данные позволяют использовать этот подход при отработке оптимальных параметров технологического процесса, например, при воздействии высоких температур на стадии обжарки.

Хорошие результаты получены при исследовании каротиноидов. Целью работы являлось изучение возможности использования спектрофотометрии при количественном определении каротиноидов в экстракте шпината.

β -каротин является провитамином жирорастворимого витамина А (ретинола). Ретинол называют витамином зрения, поскольку его недостаток в организме вызывает заболевания глаз, кроме того, витамин А участвует в образовании тканей, включая костные, и очень важен для роста и развития человека и животных.

В организме человека ретинол не синтезируется, его основными источниками являются каротины и среди них, главным образом, β -каротин, который в печени подвергается окислительному расщеплению с образованием витамина А.

Поиск новых источников каротиноидов и совершенствование технологий их выделения и идентификации являются перспективными в свете стремлений современного человека к здоровому питанию.

Количественное определение пигментов основано на их способности поглощать лучи определенной длины волны. Регистрацию оптической плотности раствора пигментов проводили с использованием спектрофотометра. Для извлечения пигментов шпината использовали 96%-ный спирт. Для определения концентрации каротиноидов

использовали формулу Веттштейна (1):

$$C_{\text{кар}} = 4,695 \cdot D_{440,5} - 0,268 \cdot (C_{\alpha} + C_{\beta}), \quad (1)$$

где C_{α} и C_{β} , концентрации хлорофилла а и b в мг/л, вычисленные по формуле Вернона (2, 3):

$$C_{\alpha} = 13,70 \cdot D_{665} - 5,76 \cdot D_{649}, \quad (2)$$

$$C_{\beta} = 25,80 \cdot D_{649} - 7,60 \cdot D_{665}, \quad (3)$$

Установив концентрацию пигмента в вытяжке, определили его содержание в исследуемом материале с учетом объема вытяжки и навески пробы:

$$A = VC/(P \cdot 1000), \quad (4)$$

где C - концентрация пигмента в мг/л; V - объем вытяжки в мл; P - навески растительного материала в г; A - содержание пигмента в растительном материале в мг/г.

Данные для расчётов получены из нижеприведенных графиков.

Для хлорофилла α максимум поглощения в красной области спектра наблюдается при $\lambda=665$ нм, для хлорофилла β - при $\lambda=649$ нм. Каротиноиды определяли при $\lambda=440,5$ нм.

В результате работы установлено содержание каротиноидов в шпинате равно 11970 мкг/100 г. Содержание каротиноидов в некоторых продуктах представлено в таблице.

Таблица 1. Содержания каротиноидов в продуктах, мкг в 100 г продукта[2]

Продукт	Бета-каротин	Лютеин	Зеаксантин	Сумма
Морковь	12472	335	23	12830
Горошек	695	1292	58	2045
Хурма	253	346	488	1087
Тыква	345	8173	267	8785

Согласно данным таблице и полученным результатам с использованием спектрофотометрического метода, шпинат по содержанию каротиноидов уступает только моркови, что позволяет считать его перспективным сырьем для выделения каротиноидов и использовании последних в технологиях продуктов функционального назначения или в качестве компонентов биологически активных добавок.

Спектрофотометрия - это наиболее быстрый и эффективный метод определения биологически активных веществ. Чувствительность метода, определяющаяся способностью вещества к поглощению и выражающаяся молярным коэффициентом поглощения позволяет значительно ускорить обработку параметров технологических процессов. Предельные концентрации веществ, анализируемые при помощи спектрофотометрии, как правило, меньше, чем при обычных,

применяемых в кислотно-основном титровании или при весовых измерениях. В рамках, проводимых на кафедре Пищевой биотехнологии ФГБОУ ВПО «КГТУ» исследований использование данного метода является весьма перспективным и обоснованным.

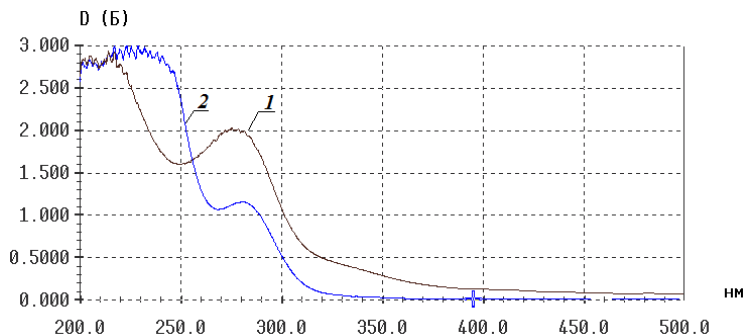


Рис. 1. Спектры поглощения инулина

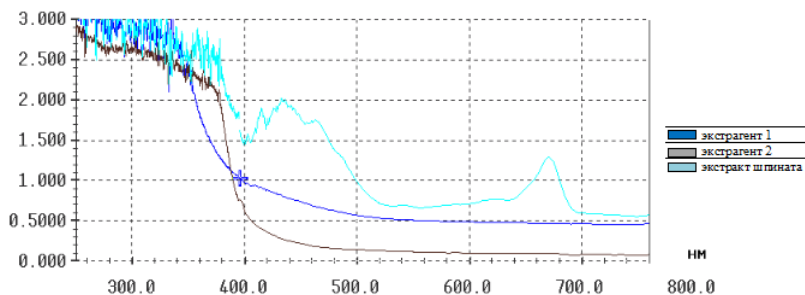


Рис. 2. Спектры поглощения экстрагентов и экстракта шпината

Литература

1. Сергеева Н.Т. Биологически активные вещества / Н.Т.Сергеева Калининград: Изд. КГТУ, 2005-306 с.
2. МакКанс Р. А., Уиддоусон Э. М. Химический состав и энергетическая ценность пищевых продуктов/Р.А.МакКанс - СПб.: Изд. Профессия, 2006- 420 с.
3. Физические методы контроля сырья и продуктов в мясной промышленности. Лабораторный практикум. / Л.В.Антипова, Н.Н.Безрядин, С.А. Титов и др. - СПб: ГИОРД, 2006.-200 с.
4. Чумак А. А. Разработка технологии специализированных сухих пищевых концентратов напитков и оценка их потребительских свойств. Автореферат дисс. на соискание ученой степени к.т.н. по специальности 05.18.15 - Товароведение пищевых продуктов и технология продуктов общественного питания. Краснодар - 2009.

СПЕКТРОРАДИОМЕТР В УСТАНОВКАХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Белозеров В.В.

НИИ физики ЮФУ

53fc91d766244

Основные проблемы и погрешности существующих установок синхронно-сопряженного термического анализа (ССА) на предмет идентификации изменений химического состава исследуемых образцов, связанных с термодеструкцией, возникают при стыковке ССА с хроматографами, масс-спектрометрами и ИК Фурье-спектрометрами. Это связано с транспортировкой продуктов деструкции (отходящих газов) из прибора в прибор, т.к. во-первых, вызывает необходимость подогрева/охлаждения транспортируемых газов, во-вторых, приводит к конденсации продуктов деструкции на стенках газовых кювет и соответствующим погрешностям, а в третьих, и это главное - не обеспечивает абсолютно синхронного анализа, т.к. за время «транспорта» продуктов деструкции, которая нестабильна и зависит от температуры отходящих газов, изменяются параметры (масса, размер и т.д.) образца [1,2].

Для решения указанных проблем и устранения погрешностей указанного сопряжения, планируется в отечественном дериватографе «ОКТАЭДР» реализовать подсистему ИК Фурье-спектрометрии на базе спектрорадиометра «НПП Геофизика-Космос»[3], имеющего следующие характеристики (Рис.1).

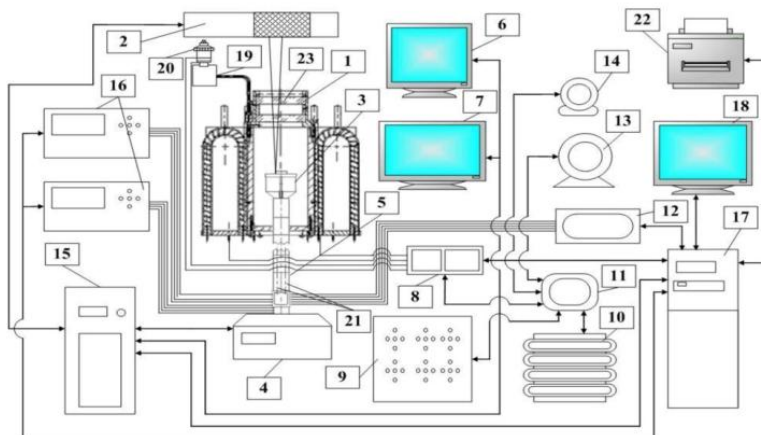
Это позволит не только достичь синхронной регистрации изменений физических параметров исследуемых образцов (массы, размеров, теплоемкости и т.д.) с химическими процессами (сублимации, испарения, пиролиза и т.д.) через каждые 10 миллисекунд, что уже является важным, но и предложить количественное решение проблемы «старения твердых материалов», т.к. оптико-электронный блок спектрорадиометра можно фокусировать в любой точке рабочего объема термокриостата, что дает возможность осуществить микроскопию их поверхности, а, следовательно, регистрировать «пороги протекания». Планируемая доработка оказалось возможной потому, что термокриостат «ОКТАЭДРа» имеет окно (рис.2), через которое в первоначальном варианте «работал» ИК Фурье-спектрометр в режиме отражения

ИК-луча от обкладки тигля термоэлектродилатометра [2].

Предел детектирования	1 – 10 мг·м ⁻² ·°К
Спектральный диапазон	7 – 14 микрон
Спектральное разрешение	1, 2, 4, 16 см ⁻¹
Скорость получения спектров	20 – 100 спектр/с
Поле зрения	1,5 угл. град.
Напряжение питания	24 или 220 В
Потребляемая мощность	35 Вт
Масса	35 кг



Рис. 1. Внешний вид и характеристики спектро радиометра



1-окно; 2-ФТ801; 3-ТЭД; 4-весы WZA 224 CW; 5-шток-волновод; 6,7,18-мониторы; 8,9,11-контроллер с измерительными и управляющими модулями; 10-холодильник; 12-модуль ALine-32D PCI8; 13,14-насос и компрессор; 15,17-ПЭВМ; 16-E7-20; 19,20-кислородомер; 21-датчики АЭ; 22-принтер; 23-ИК луч спектро радиометра

Рис. 2. Блок-схема баро-электро-термо-акустического анализатора

Литература

1. Приборы термического анализа группы NETZSCH - <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkte/>
2. S.I. Builo S.I., Belozherov V.V. and Prus Y.V. Combined Thermogravimetric and Acoustic-Emission Diagnostics of Stages of Thermal Destruction of substances and Materials - Russian Journal of Nondestructive Testing. - 2008, Vol. 44, No. 3, p. 212-214
3. Бойко В.А. и др. Исследование возможностей дистанционного обнаружения РХБ примесей с использованием мобильного Фурье-спектро радиометра /Отчет о НИР № 08/35 от 08.09.2008/ - Москва: НПП «Геофизика-Космос», 2008. 246 с.

СИНТЕЗ И ЯМР СПЕКТРЫ 3,5-ДИНИТРОПИПЕРИДИН-2-ОНА

Блохин И.В., Иванова Е.В., Атрощенко Ю.М., Сурова И.И.

Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого

53fef4109c3d6

Производные пиперидина проявляют высокую биологическую активность [1-3], однако синтез полифункциональных соединений данного класса остается непростой синтетической задачей. Целью данной работы был синтез 3,5-динитропиперидин-2-она 3 путем селективного восстановления 2-гидрокси-3,5-динитропиперидина 1 тетрагидроборатом натрия с последующим протонированием образующегося трехзарядного гидридного диаддукта 2 (рис. 1). Ранее указанный подход был использован нами в синтезе нитропроизводных циклогексана [4].

В спектре ЯМР ^1H выделенного 3,5-динитропиперидин-2-она 3 (рис. 2) обнаруживается двойной набор сигналов равной интенсивности, что свидетельствует об образовании смеси двух конфигурационных диастереомеров с цис- и транс-расположением нитрогрупп. Парные мультиплетные сигналы примерно равной интенсивности атомов водорода H^3 и H^5 , находящихся при нитрогруппах, обнаружены при δ 5.68, 5.50 и 5.31, 5.22 м.д. соответственно. Протоны H^6 (δ 3.83-3.62 м.д) и H^4 (δ 3.19 - 2.87 м.д) также проявляются в виде мультиплетных сигналов, каждый из которых по интенсивности соответствует сигналам двух протонов.

Таким образом, ЯМР спектр подтверждает приведенную выше структуру 3 и показывает, что реакция протонирования диаддукта 2 протекает нерегиоселективно.

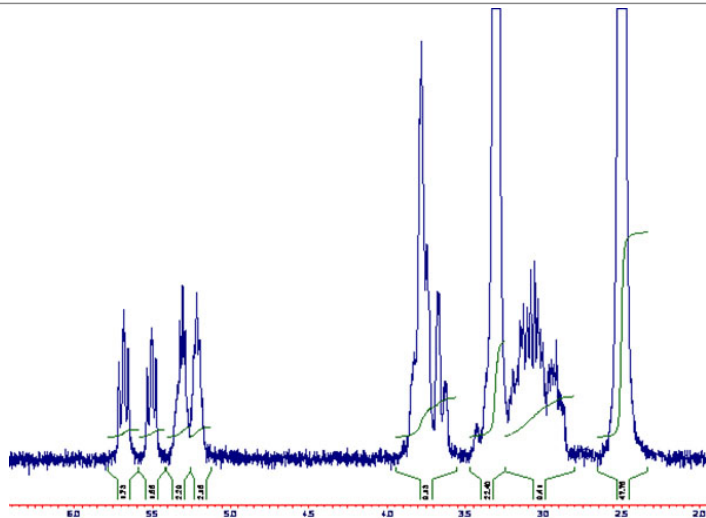


Рис. 1. ЯМР ^1H спектр 3,5-динитропиперидин-2-она

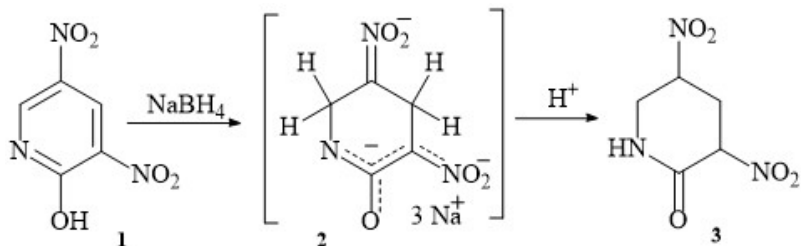


Рис. 2. Схема синтеза 3,5-динитропиперидин-2-она

Литература

1. Daly J.W., Spande T.F., Garraffo H.M. Alkaloids from Amphibian Skin: A Tabulation of Over Eight-Hundred Compounds // J. Nat. Prod. 2005. V. 68. P. 1556-1575.
2. Michael J.P. Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids // Nat. Prod. Rep. 2008. V. 25. P. 139-187.
3. Hirasawa Y., Kobayashi J., Morita H. The Lycopodium Alkaloids // Heterocycles. 2009. V. 77. P. 679-729.
4. Атрошенко Ю.М., Насонов С.Н., Гитис С.С., Каминский А.Я., Мельников А.Я., Шахкельдян И.В. О взаимодействии 1,3,5-тринитробензола с боридридом натрия // ЖОрХ. 1994. Т. 30. В. 4. С. 632-633.

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ И ТОПЛИВ

Веснин В. Л., Мурадов В. Г.

Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А.Котельникова РАН

54085b1b2814e

Задачи анализа углеводородных смесей являются весьма актуальными, в том числе при определении параметров автомобильных бензинов (октановое число, фракционный состав, содержание бензола и других ароматических углеводородов). Спектроскопические методы представляют особый интерес ввиду отсутствия необходимости в химических реактивах для анализа, удобства и быстроты выполнения.

Спектроскопические исследования углеводородов могут проводиться как в области основных колебательных частот углеводородных групп CH , CH_2 , CH_3 и молекулы CH_4 (3,2...3,5 мкм), так и в области обертонов. Диапазон первых обертонов (1,6...1,8 мкм) характеризуется, с одной стороны, достаточно высокими значениями коэффициентов поглощения ИК излучения, а с другой стороны - возможностью применения доступной спектрофотометрической аппаратуры. Поэтому в большинстве случаев диапазон первых обертонов является наиболее удобным диапазоном для исследования жидких углеводородов и их смесей.

Примеры спектров поглощения углеводородов в области первых обертонов представлены на рис.1. Спектрофотометрический комплекс, предназначенный для исследования обертонных спектров жидких углеводородов, подробно описан в работах [1 - 3].

Спектр поглощения углеводородной смеси в первом приближении может быть представлен как линейная комбинация спектров поглощения чистых углеводородов с коэффициентами, равными объёмной доле соответствующего углеводорода в смеси:

$$K_m(\lambda) = C_1 K_1(\lambda) + \dots + C_N K_N(\lambda) \quad (1)$$

где $K_m(\lambda)$ - модельный спектр смеси, $K_i(\lambda)$ - спектр i -ого компонента смеси, C_i - его объёмная доля в смеси. Таким образом, одним из вариантов определения состава N -компонентной

углеводородной смеси является моделирование спектра её поглощения в виде (1) путём выбора таких коэффициентов C_i , которые обеспечивают минимальное значение интеграла

$$Q = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left(K_m(\lambda) - K(\lambda) \right)^2 d\lambda \quad (2)$$

где $K(\lambda)$ - реальный спектр поглощения смеси. Значения коэффициентов C_i , полученные в ходе минимизации интеграла (2), будут представлять собой искомые объёмные доли компонентов в исследуемой смеси.

При реализации метода моделирования используется информация о спектрах чистых углеводородов; необходимости в калибровочных смесях нет. Но описываемая уравнением (1) линейная модель является достаточно грубым приближением реальной ситуации, особенно если в состав смеси входят ароматические углеводороды. Как следствие, точность определения состава смесей таким методом часто оказывается неудовлетворительной, особенно если речь идёт об определении малых (порядка 1%) концентраций бензола на фоне относительно больших (10...20%) концентраций других ароматических компонентов.

Более адекватные результаты определения состава углеводородных смесей обеспечивает метод множественной линейной регрессии. В этом случае для определения некоторого параметра p используется регрессионное уравнение вида

$$p = b_0 + b_1 K(\lambda_1) + \dots + b_N K(\lambda_N) \quad (3)$$

где $b_0 \dots b_N$ - коэффициенты регрессионного уравнения, $K(\lambda_i)$ - коэффициент поглощения исследуемой смеси на i -ой длине волны. В качестве параметра p может выступать концентрация одного из компонентов смеси, октановое число бензина и т. п. Коэффициенты регрессионных уравнений определяются по результатам калибровочных экспериментов с эталонными смесями или с эталонными бензинами. Потребность в достаточно обширном наборе калибровочных образцов

является основным недостатком метода множественной линейной регрессии.

В [4] представлены результаты определения химического состава бензиноподобных смесей углеводородов с использованием метода множественной линейной регрессии. Показано, что минимально необходимый набор содержит четыре длины волны: 1671, 1680, 1685, 1695 нм.

При определении качества автомобильных бензинов наибольший интерес представляет октановое число и содержание ароматических составляющих. Нормы Евро-3 ... Евро-5 отдельно лимитируют бензол, содержание которого не должно превышать 1%. Также представляет интерес фракционный состав бензинов. Как показано в работе [5], определение нескольких параметров бензинов возможно по одним и тем же экспериментальным данным.

Для каждой задачи регрессионного анализа существует минимально необходимое число длин волн. При использовании количества длин волн меньше оптимального ошибки определения параметров резко возрастают. Если речь идёт об определении состава смеси из m чистых углеводородов, то минимально необходимое число длин волн не может быть меньше $m-1$. При определении октанового числа и фракционного состава бензинов минимально необходимое число длин волн составляет 3...4.

Существует также оптимальное число длин волн, превышение которого почти не приводит к повышению точности определения параметров бензинов. Эксперименты по определению параметров бензинов [5] и эксперименты по определению состава углеводородных смесей по шестикомпонентной модели [6] показали, что в обоих случаях оптимальное число длин волн превышает минимальное на 2...3.

Для устранения основного недостатка метода множественной линейной регрессии (необходимости в большом наборе калибровочных образцов) были предприняты попытки расчёта коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам поглощения только чистых углеводородов, без использования спектров поглощения их смесей. Эксперименты показали, что использование полученных таким способом коэффициентов для определения состава реальных углеводородных смесей чаще всего приводит к совершенно неадекватным результатам, особенно в отношении концентрации ароматических компонентов. На первый взгляд, этот факт находится в противоречии с самой сутью метода множественной линейной регрессии, который предполагает существование линейной зависимости между коэффициентами

поглощения смеси и параметрами этой смеси.

Причиной невозможности адекватного расчёта коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам поглощения чистых углеводородов является нелинейность зависимости коэффициента поглощения от концентрации веществ в содержащих ароматические углеводороды смесях. Пример такой зависимости показан на рис.2. Характерной особенностью этой и других подобных зависимостей является наличие начального участка, который практически линеен и простирается до концентрации ароматических углеводородов приблизительно 30...40%. Однако, угловой коэффициент наклона этого линейного участка заметно отличается от того, который предсказывают вычисления с использованием линейной модели (1).

Концентрация ароматических углеводородов во многих практически важных смесях, в том числе в автомобильных бензинах, находится в указанных выше пределах. Поэтому расчёт коэффициентов регрессионных уравнений по результатам экспериментов с калибровочными смесями приводит к «автоматическому» учёту реальных угловых коэффициентов начальных (линейных) участков зависимостей коэффициентов поглощения от концентрации. При расчёте коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам чистых углеводородов такой учёт не производится, что и приводит к неадекватным результатам при попытке использования рассчитанных таким способом коэффициентов.

В работе [6] высказано предположение, что характер межмолекулярного взаимодействия в бинарных и в сложных смесях углеводородов различается достаточно мало и сделана попытка расчёта коэффициентов регрессионных уравнений по результатам экспериментов с достаточно ограниченным набором бинарных углеводородных смесей. В этом случае оптимальный набор длин волн для определения состава трёх-, четырёх-, пяти- и шестикомпонентных смесей состоит из 8 длин волн: 1670,5, 1671,1, 1679, 1684, 1689, 1696, 1705, 1724 нм. В [6] показано, что указанный метод обеспечивает достаточную для практических целей точность определения состава бензиноподобных смесей, в том числе определение бензола при его содержании порядка 1% с ошибкой в несколько десятых долей процента.

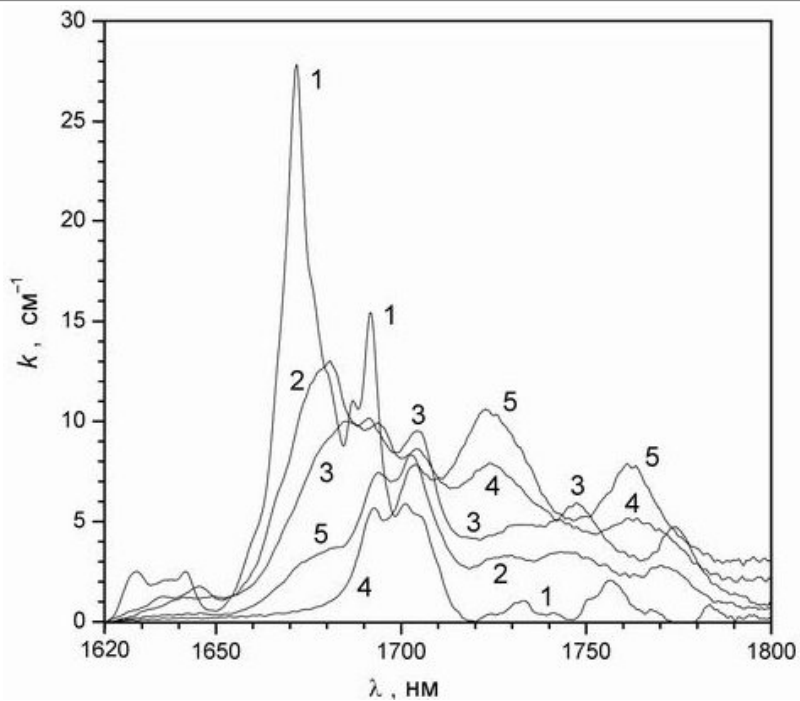


Рис. 1. Спектры углеводородов в области первых обертонов: 1- бензол, 2 - толуол, 3 - о-ксилол, 4 - гептан, 5 - смесь 49% гептана, 30% изооктана, 1% бензола, 5% толуола и 5% о-ксилола.

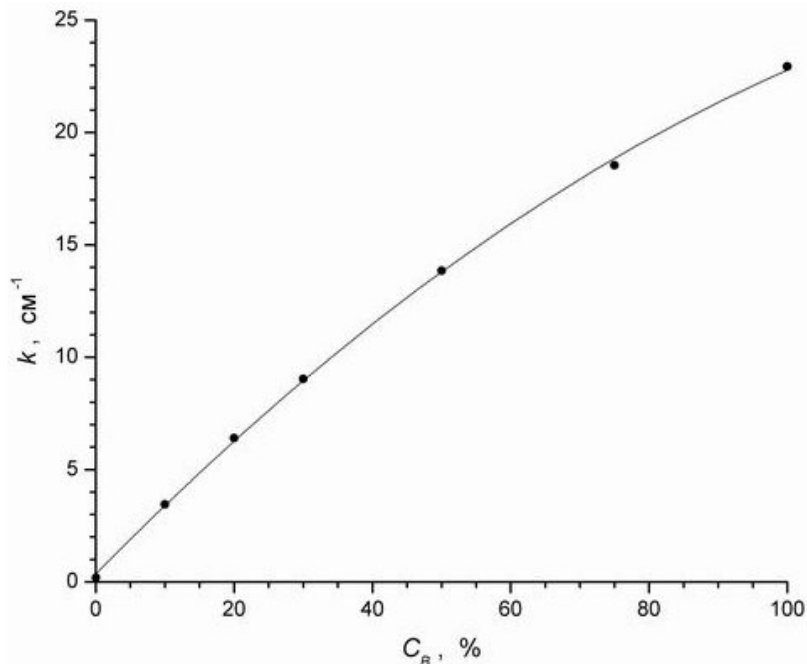


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения смеси изооктан-бензол от концентрации бензола на длине волны 1670,1 нм.

Литература

1. Веснин В.Л., Мурадов В.Г. Спектрофотометрический комплекс на основе монохроматора МДР-41 для исследования спектров поглощения в диапазоне 400-1800 нм. // Известия Самарского научного центра РАН, 2008, т.10, № 3, с.742-731.
2. Веснин В.Л., Мурадов В.Г. Универсальный спектрофотометрический комплекс на основе монохроматора МДР-41. // Радиоэлектронная техника. Межвузовский сборник научных трудов. Ульяновск, УлГТУ, 2009 г. с.86-89.
3. Веснин В.Л., Мурадов В.Г. Влияние обтюратора на мультипликативный шум спектрофотометрической аппаратуры при исследовании инфракрасных спектров нефти и смесей углеводородов. // Радиоэлектронная техника. Межвузовский сборник научных трудов. Ульяновск, УлГТУ, 2013 г., с.159-164.
4. Веснин В.Л., Мурадов В.Г. Анализ ароматических составляющих в многокомпонентных смесях углеводородов методом ИК спектроскопии с использованием множественной линейной регрессии. // Журнал прикладной спектроскопии, 2012, т. 79, № 4, с.533-537.
5. Веснин В.Л., Мурадов В.Г., Санников Д.Г. Связь уравнения множественной

- линейной регрессии с видом спектра поглощения бензинов в области 1090-1220 нм. // Известия Самарского научного центра РАН, 2004, т. 6, № 1, с. 141-148.
6. Веснин В.Л., Мурадов В.Г. Спектроскопический анализ сложных углеводородных смесей. // Известия Самарского научного центра РАН, 2013, т.15, № 6, с.77-81.

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ МАРГАНЦА В БЕДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ

Волков А.И., Осипов К.Б., Жданов П.А., Серегина И.Ф., Серегин А.Н.

Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии
им. И.П. Бардина,
Институт ферросплавов и техногенного сырья им. акад. Н.П. Лякишева,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет

54199236d2ace

После распада СССР Россия осталась с бедными труднодоступными марганцевыми рудами [1]. При этом в других странах на сегодняшний день также наблюдается истощение запасов богатых руд. В связи с этим проблемы использования бедных и комплексных руд становятся всё более актуальными. При создании технологии промышленной переработки такого сырья важно учитывать не только общее содержание марганца, но и форму его нахождения в руде. Зная степень окисления марганца в рудах, можно варьировать количество восстановителя в процессе выплавки ферросплавов. Спектр методов для решения этой задачи достаточно широк: это различные физические, химические и электрохимические методы [2-7]. Но наиболее полную и достоверную картину элементного и фазового состава можно получить лишь при использовании комплекса методов [8, 9]. Оценка возможностей некоторых методов определения степени окисления и фазового состава руд на примере окисленной марганцевой руды Улу-Гелякского, а также оксидной и карбонатной руд Усинского месторождений – задача данной работы. Большое внимание уделено, прежде всего, недорогим, достаточно точным и простым в исполнении методам анализа с тем, чтобы найти оптимальный вариант для применения в условиях промышленного предприятия.

Фазовый анализ проводили химическими и рентгенофазовым методами. Правильность результатов определения марганца общего подтвердили с помощью ГСО марганцевой руды Р12б. В табл. 1 представлены результаты определения содержания марганца в виде отдельных минералов в Улу-Гелякской и Усинской рудах химическими методами. Как видно из результатов анализа марганец в оксидных рудах

находится преимущественно в окисленном состоянии, а в карбонатной Усинской руде - в виде карбоната и силиката. По данным рентгенофазового анализа марганец в окисленной Улу-Теляжской руде находится в виде минералов: рансьеит, псиломелан и тодорокит. Результаты рентгенофазового анализа прокаленной Улу-Теляжской руды показывают, что содержащийся в ней марганец находится преимущественно в виде гаусманита Mn_3O_4 . Этот оксид образуется при термическом разложении оксида марганца $Mn(IV)$.

Определить степень окисления марганца в руде по данным фазового анализа можно лишь оценочно. Для количественного определения степени окисления рассмотрим другие методы. В работах [10,11] представлены исследования разных авторов по определению степени окисления марганца в рудных минералах. Установлено, что марганец (III) в рудах Никопольского бассейна отсутствует, а двух- и четырёхвалентное состояние марганца энергетически более выгодно по сравнению с трёхвалентным. Задача определения средней степени окисления марганца в руде сводится к определению $Mn(IV)$ и общего марганца. Существует два стандарта (ГОСТ 22772.3-96 и ISO 312:1986), регламентирующих способы определения оксида марганца (IV) в марганцевой руде.

Нами изучены оксалатный, сульфатный, серноокислый, солянокислый, йодидно-уксуснокислый и рентгеноспектральный способы определения содержания четырёхвалентного марганца для выбора оптимального варианта. Методики подробно описаны в работе [12]. Результаты представлены в табл. 2.

Оксалатный метод наиболее прост в выполнении и точен, не требует редких и дорогих реагентов. В пробах руды, в состав которых входила глинистая часть, раствор получался мутным, что мешало чётко видеть переход окраски при титровании. Сульфатный метод характеризуется высокой точностью, не требует редких и дорогих реагентов, но с точки зрения аппаратного оформления гораздо сложнее оксалатного, а его продолжительность в несколько раз выше. При анализе образцов руды, в состав которых входила глинистая часть, затруднений не возникло. Протекание реакции восстановления при взаимодействии оксида $Mn(IV)$ с серной кислотой и наличие стадии отделения осадка стали причиной снижения точности серноокислого метода. Солянокислый метод довольно громоздкий и сложный в выполнении, что, вероятно и стало причиной того, что полученные при его использовании результаты плохо повторялись. Судя по результатам анализа, полученным йодидно-уксуснокислым методом, псиломелан и пиролюзит

растворяются не полностью ($\approx 0,7\%$ Mn(IV) псиломелана остаётся в осадке).

Перераспределение валентных электронов в атоме при образовании химической связи сказывается на энергетическом положении, форме и интенсивности линий рентгеновского спектра. В работе [13] показано, что по сдвигу линии $K\beta_1$ в спектре можно судить о степени окисления марганца в различных соединениях. В работе [14] отмечено, что по мере роста числа неспаренных 3d-электронов в атоме железа возрастает соотношение интенсивностей линий $K\beta_2/K\beta_1$. Нами сделана попытка применить подобный подход [15, 16] для определения степени окисления марганца в рудах. В работе применили волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр «Спектроскан Макс GV». Спектрометр не позволяет выделить из спектра две отдельные линии $K\beta_2$ и $K\beta_1$, поэтому за отношение линий приняли отношение интенсивностей линии $K\beta$ в её участках, соответствующих нахождению $K\beta_2$ и $K\beta_1$. Результаты рентгеноспектрального определения марганца (IV) не выдерживают критики с точки зрения количественных измерений. В нашем случае на изученные параметры спектра (форма линии) определяющее влияние оказывают нестабильность работы спектрометра и вызванные ею инструментальные искажения. Результаты, полученные рентгеноспектральным методом в наших условиях, могут рассматриваться лишь как качественная оценка степени окисления марганца. Их возможно улучшить с использованием более совершенной рентгеноспектральной установки и других подходов к расчёту степени окисления.

Выяснено, что для определения средней степени окисления марганца в рудах достаточно определить содержание марганца общего и марганца (IV). Изучены оксалатный, сульфатный, серноокислый, солянокислый, йодидно-уксуснокислый и рентгеноспектральный способы определения содержания марганца (IV). Для точного количественного определения марганца (IV) и его степени окисления рекомендуется применять оксалатный метод, а при наличии в материалах глинистой части - сульфатный метод. Среди изученных химических методов самой низкой точностью обладает солянокислый метод. Остальные методы могут найти применение лишь для оценки степени окисления и содержания марганца (IV) в тех случаях, когда не нужна высокая точность. Метод рентгеноспектрального определения Mn(IV) по искажению формы спектральной линии Mn $K\beta$ характеризуется низкой точностью и не рекомендован к применению.

Формы нахождения марганца	Mn обитн	силкаты	манганонит	якобит	пирролит	карбонат	манганит	психомелан Mn(IV)
Улу-Телякская окисленная руда	19,1 ± 0,5	0,16 ± 0,01	0,05 ± 0,01	не обн.	≈ 0,1	0,5 ± 0,2	0,21 ± 0,02	15,7 ± 0,6
Усинская окислая руда	22,8	0,5 ± 0,1	0,06 ± 0,02	≈ 0,01	4 ± 1	2,1 ± 0,3	6 ± 2	5,6 ± 0,7
Усинская карбонатная руда	29,9	9 ± 1	0,54 ± 0,01	не обн.	0,3 ± 0,1	15 ± 1		
Формулы минералов марганца	Mn	родонит (Mn, Fe, Mg, Ca)SiO ₃ проксманит MnSiO ₃	MnO	MnO·Fe ₂ O ₃	MnO ₂	родохрозит MnCO ₃ мангано-кальцит (Mn, Ca)CO ₃	MnO(OH) или MnO ₂ ·Mn(OH) ₂ или MnO·MnO ₂ ·H ₂ O	психомелан MnO ₂ ·kMnO ₂ ·nH ₂ O вернадит (MnO ₂) _x (Mn, Fe, Ca) _y (OH) _z ·nH ₂ O

Табл. 1. Результаты частного фазового анализа образцов марганцевой руды (массовая доля Mn, $x \pm \Delta\%$, $n = 3$, $P = 0,95$)

Название метода	MnO ₂ , %	Mn(IV), %	Ст. ок. Mn
Оксалатный	27,4 ± 0,3	17,3 ± 0,2	3,81 ± 0,02
Сульфатный	27,5 ± 0,4	17,4 ± 0,2	3,82 ± 0,03
Серноокислый	24,7 ± 0,9	15,6 ± 0,6	3,63 ± 0,06
Солянокислый	24 ± 4	15 ± 3	3,6 ± 0,3
Йодидно-уксуснокислый	25 ± 1	15,8 ± 0,6	3,66 ± 0,06
Рентгенофазовый	≈ 21,1	≈ 13,3	≈ 3,4
Рентгеноспектральный	30 ± 7,0	19 ± 4	4,0 ± 0,5

Табл. 2. Результаты определения степени окисления марганца в образце окисленной Улу-Телякской руды ($x \pm \Delta$, $n = 3$, $P = 0,95$)

Литература

1. Столяров А.С., Ивлева Е.И., Халезов А.Б., Печенкин И.Г. Марганец России. Состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы/ Минеральное сырьё. № 20. - М.: ВИМС. 2009 г. - 147 с.
2. Jochen N., Constant M.G. Determination of metal speciation by reverse titrations/ Analytical Chemistry. 2005. V. 77. No. 1. P. 11-19.
3. Потёмкин К.Н., Гребнев С.К. Количественное определение магнетита весовым магнитным методом / Журнал аналитической химии. 1963. Т. 18. № 5. С. 981-988.
4. Волков А.И., Алов Н.В. Автоматизированные системы для определения химического состава сыпучих и кусковых материалов на конвейере (обзор)/ Проблемы чёрной металлургии и материаловедения. 2011. № 2. С. 75-88.
5. Марюта А.Н., Младецкий И.К., Новицкий П.А., Куваев Г.Н. Автоматический контроль содержания магнитного железа в потоке рудной суспензии/ Механизация и автоматизация производства. 1977. № 3. С. 19-20.
6. Lamberti C., Bordiga S., Bonino F. et.al. Determination of the oxidation and

- coordination state of copper on different Cu-based catalysts by XANES spectroscopy in situ or in operando conditions/ Physical Chemistry Chemical Physics. 2003. V. 5. No. 20. P. 4502-4509.
7. Bondarenka V., Grebinskij S., Mickevičius S., Tvardauskas H., Kačiulis S. Determination of vanadium valence in hydrated compounds/ Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 382. No. 1-2. P. 239-243.
 8. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М.: Химия. 1975 г. - 280 с.
 9. Сидоренко Г.А. Методические основы фазового анализа минерального сырья/ Минеральное сырьё. № 4. М.: ВИМС. 1999 г. - 182 с.
 10. Попова М.И. Фазовый анализ руд чёрных металлов: справ. пособие. М.: Недра. 1991 г. - 112 с.
 11. Рылькова А.С., Попова М.И., Черевик В.В., Тасиц П.Б. Фазовый химический анализ марганцевых руд Никопольского и Чиагурского месторождений/ Заводская лаборатория. 1988. Т. 54. № 6. С. 10-13.
 12. Волков А.И., Осипов К.Б., Серегин А.Н., Жданов П.А., Серегина И.Ф., Большов М.А. Определение степени окисления и форм соединений марганца в Улу-Теляжской окисленной руде/ Заводская лаборатория. 2014. Т. 80. № 5. С. 10-18.
 13. Нарбутт К.И. Рентгеноспектральный метод определения валентности марганца в минералах/ Заводская лаборатория. 1988. Т. 54. № 8. С. 39-42.
 14. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука. 1966 г.- 248 с.
 15. Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элементов в твёрдом теле рентгенофлуоресцентным методом/ Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 817-824.
 16. 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.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ
ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА**

Волков А.И.

Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии
им. И.П. Бардина,

Институт ферросплавов и техногенного сырья им. акад. Н.П. Лякишева

54196406с4460

Сегодня для быстрого и неразрушающего определения химического состава твёрдых и жидких материалов часто используют метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [1, 2]. Спектрометры с энергетической дисперсией благодаря своей компактности, низкой стоимости, возможности использования в автоматизированных системах анализа в потоке [3] получили большое распространение. Благодаря хорошо изученной физической основе возникновения рентгеновской флуоресценции [4,5] в РФА нередко для расчёта концентраций элементов применяют способ фундаментальных параметров [6], основанный на теоретическом расчёте интенсивности рентгеновской флуоресценции. Моделирование спектров важно при разработке методик анализа, зная структуру рентгеновской фона, становится понятным, путём изменения каких параметров можно его уменьшить [7,8].

В настоящей работе предпринята попытка создания графической модели спектра рентгеновской флуоресценции на основе теоретических расчётов интенсивностей компонентов фона. Ранее автором создана программа для расчёта изменений интенсивности линий рентгеновской флуоресценции в зависимости от геометрических параметров измерения [9] по формулам, представленным в работе [10].

На первом этапе работы создана база данных с фундаментальными параметрами, информация для её формирования в основном взята из работ [6, 11]. В этой базе данных приведены следующие параметры: атомная масса, заряд ядра атомов элемента, электронная конфигурация в основном состоянии, энергия краёв поглощения N, M₁-M₅, L₁-L₃, K-уровней, выход флуоресценции K, L₁, L₃, M-уровней, энергия линий рентгеновской флуоресценции K_{β2}, K_{β1}, K_{α1}, K_{α2}, L_{γ1}, L_{β2}, L_{β1}, L_{α1}, L_{α2}, коэффициенты для регрессионных уравнений расчёта массовых коэффициентов ослабления, поглощения, когерентного и некогерентного

рассеяния рентгеновского излучения для практически всех элементов периодической системы.

На рис. 1 представлены результаты теоретического расчёта интенсивности спектра рентгеновской флуоресценции железной руды. Разным цветом на рис. 1 выделены такие компоненты спектра, как линии рентгеновской флуоресценции, линии когерентного и некогерентного рассеяния первичного излучения рентгеновской трубки, суммарные пики наложения высокоинтенсивных линий, пики вылета, фон, обусловленный неполным сбором заряда в детекторе, рассеянием на детекторе флуоресцентного излучения пробы и рассеянного тормозного излучения рентгеновской трубки. Более подробно компоненты фона энергодисперсионного спектрометра описаны в работе [12]. Программа создана на базе Microsoft Office Excell. В неё вводятся данные о химическом составе образца, слоя воздуха между образцом и спектрометром, параметры рентгеновской трубки, материал и толщина окна трубки и фильтра первичного излучения, размеры трубчатого коллиматора, углы падения и отбора рентгеновского излучения, размеры детектора и его коллиматора, материал и толщина окна детектора.

Как видно из рисунка программа достаточно точно моделирует спектр рентгеновской флуоресценции, полученный на энергодисперсионном спектрометре. Следующим шагом в совершенствовании программы расчёта можно считать расчёт вклада различных составляющих в интенсивность рентгеновской флуоресценции. Эти данные также необходимы для выбора способа расчёта концентраций элементов и оптимизации условий измерения спектра.

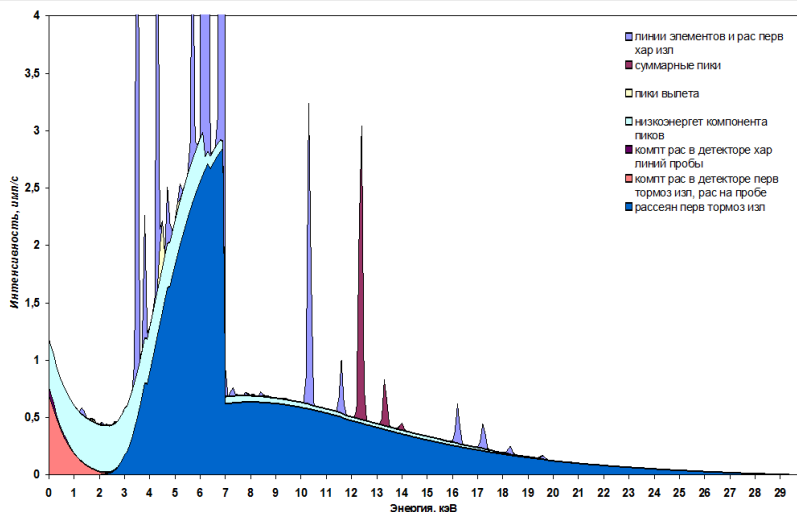


Рис. 1. Результаты теоретического расчёта интенсивности спектра рентгеновской флуоресценции железной руды

Литература

1. Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н. Применение рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан Макс-GV» для определения Mn, Cr, Ti, P в ферросиликомарганце/ Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 4. С. 86-93.
2. Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н., Жданов П.А., Серёгина И.Ф., Большов М.А. Определение степени окисления и форм соединений марганца в Улу-Телякской окисленной руде/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 10-18.
3. Волков А.И., Алов Н.В. Автоматизированные системы для определения химического состава сыпучих и кусковых материалов на конвейере (обзор)/ Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2011. № 2. С. 75-88.
4. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007 - 240 с.
5. Als-Nielsen J., McMorrow D. Elements of modern X-Ray physics. N.Y.-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto: J.Wiley and sons. Ltd. 2001 - 318 p.
6. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. 1999 - 279 с.
7. Портной А.Ю., Павлинский Г.В., Духанин А.Ю., Зузаан П., Эрдемчимег Б. Формирование аналитического сигнала и фона в флуоресцентном рентгенорадиометрическом анализе при использовании радиоактивного

- источника 241Am и Si(Li) детектора/ Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 11. С. 1171-1180.
8. Портной А.Ю., Павлинский Г.В., Горбунов М.С., Баранов Е.О., Зузан П. Об оптимизации соотношения аналитический сигнал/ фон в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе при использовании Si(Li)-детектора/ Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 9. С. 511-520.
 9. Волков А.И. Программа для ЭВМ «EspectroRG» № 2010617792/ Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. 2011. № 1. С. 309.
 10. Волков А.И., Алов Н.В. О влиянии расстояния между спектрометром и образцом на интенсивность рентгеновской флуоресценции/ Вестник Московского Университета. Серия. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 53-59.
 11. Zschornack G. Handbook of X-Ray Data. Verlag-Berlin-Heidelberg: Springer, 2007 - 967 p.
 12. Волков А.И. Получение оптимального соотношения сигнал/шум в рентгенофлуоресцентной спектроскопии с энергетической дисперсией/ Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых учёных: Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов// отв. ред. А.Н. Козлов. Рязань: Рязанск. гос. ун-т им. С.А. Есенина, 2009. С. 289-293.
 13. Ушеров А.И., Алов Н.В., Волков А.И. и др. Основной источник погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе железорудных смесей/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 3. С. 25-26.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СПРЕССОВАННЫХ ПРОБ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА

Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н.

Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии
им. И.П. Бардина,
Институт ферросплавов и техногенного сырья им. акад. Н.П. Лякишева,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет

54192723ea6d4

Для получения высококачественной стали в неё добавляют ферросплавы. В настоящее время в нашей стране, да и во всём мире в целом, распространены малотоннажные производства, мини-заводы, промышленные цехи по выпуску ферросплавов. В Центральном научно-исследовательском институте чёрной металлургии им. И.П. Бардина активно проводятся работы по разработке технологии выплавки ферросплавов из бедных некондиционных отечественных руд, а также из отходов производства. Получающиеся экспериментальные ферросплавы по химическому составу могут сильно отличаться от распространённых промышленных марок. Естественно, что подобных стандартных образцов не выпускается. К тому же, когда речь идёт о малотоннажном производстве ферросплавов, возникает необходимость в малозатратном экспрессном методе химического анализа. Такой анализ возможно провести рентгенофлуоресцентным методом. Наша работа посвящена исследованию возможности рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) спрессованных проб ферросиликомарганца на отечественном спектрометре «Спектроскан Макс-GV».

Благодаря относительно простой пробоподготовке, экономичности, возможности автоматизации, высокой скорости анализа РФА часто применяется для химического анализа материалов металлургического производства [1-3]. Описаны способы анализа ферросилиция [4,5], ферросиликомарганца [2,5] марганца металлического [6], феррониобия [7,8], феррованадия [7,8], феррохрома [5,7], ферромарганца [9-11], ферротитана [11,12], феррофосфора [11]. Наиболее сложной и ответственной стадией в РФА является подготовка проб [13]. Описана подготовка проб ферросплавов путём кислотного разложения с последующим высокотемпературным сплавлением с добавлением

флюсов с получением стекловидных образцов [4]. В другом способе пробу переплавляют с добавлением высокочистого железа, после чего получают металлические диски для анализа [5,6]. В работе [14] разработана методика РФА монолитных проб ферротитана и ферромolibдена, для этого пробы предварительно обтачивают и шлифуют. Нередко ферросплавы сплавляют с флюсом в платиновом тигле, минуя стадию кислотного разложения [7,8]. Наиболее простой способ РФА ферросплавов заключается в сухом истирании пробы с последующим её прессованием на подложку из борной кислоты [9-11]. Для приготовления механически стабильной таблетки из пробы ферросплава применяют связующие добавки [12].

При анализе порошковых проб особое значение имеет влияние крупности частиц на интенсивность линий рентгеновской флуоресценции. Поэтому важно выбрать оптимальные условия измельчения анализируемого ферросплава. С этой целью пробу ферросиликомарганца массой 1,5 кг предварительно измельчили в металлической ступке до кусков крупностью 5 мм. Полученный материал разделили на восемь частей, которые последовательно загрузили в вибрационный истиратель 75Т-ДРМ. Время истирания каждой следующей части материала отличалось на 0,5 мин. Максимальное время истирания составило 4 мин. Для определения гранулометрического состава ферросиликомарганца полученные порошки просеяли через сита с размерами ячейки 0,100 мм, 0,090 мм, 0,080 мм, 0,071 мм, 0,063 мм и 0,050 мм. Образцы, полученные через 0,5-1 мин истирания, крупнозернистые, в них содержатся частицы размером до 5 мм. При увеличении продолжительности истирания содержание частиц крупностью более 0,1 мм уменьшается, а содержание частиц с крупностью менее 50 мкм возрастает. Далее порошки прессовали. Для этого применяли гидравлический пресс ПГР-10. На подложку из борной кислоты насыпали ферросиликомарганец и прессовали его при давлении 180 бар. При другом способе подготовки проб использовали раствор желатина в качестве связующей добавки. Из каждой партии измельчённого материала (в зависимости от времени истирания и использования связующего) получили по 5 таблеток.

В работах [6, 15] приведены данные о зависимости интенсивности аналитических линий от времени истирания пробы. Результаты наших экспериментов показали, что интенсивность рентгеновской флуоресценции с увеличением времени истирания пробы возрастает (для линий Si K α , Mn K α , Fe K β на 19,8; 9,2 и 21,3% отн. соответственно), при этом линейной зависимости не наблюдали. Более ясную картину об

однородности проб можно получить, если вместо абсолютного значения интенсивностей аналитических линий учитывать стандартное отклонение результатов измерений пяти параллельных проб. При использовании желатина в качестве связующей добавки значение стандартного отклонения значительно снизилось. На рис. 1 сравнили относительное стандартное отклонение результатов измерения интенсивности линии Fe K β в таблетках со связующим компонентом и без него с содержанием частиц крупностью до 50 мкм. Из этих данных можно сделать вывод, что целесообразно истирать пробу ферросиликомарганца в течение 3,5-4 мин в случае дальнейшего прессования таблеток без связующего. При использовании связующего компонента качество поверхности таблетки значительно улучшается, а стандартное отклонение становится минимальным уже при времени измельчения 2 мин.

При выборе условий измерения спектров [16] рентгеновской флуоресценции (кристалл, порядок отражения, тип линии, параметры рентгеновской трубки) основывались на получении оптимальной интенсивности линии определяемого элемента ($1 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^4$ имп/с). Из-за наложения линий Mn K β и Fe K α для измерения выбрали линии Mn K α и Fe K β , остальные элементы определяли по их K α -линиям. Для получения градуировочных уравнений использовали образцы ферросиликомарганца, которые предварительно анализировали химическими методами. Марганец определяли двумя методами - объёмным и фотометрическим. Содержание общих фосфора, титана и хрома определяли фотометрическим методом. Диапазон концентраций элементов в этих образцах: Mn 34,5-72,1; Cr 0,012-0,177; Ti 0,008-0,302; P 0,033-0,409. Из каждого образца прессовали по три таблетки, а результаты измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции усредняли. Получили линейные зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от содержания элементов. В уравнениях учитывали интенсивность линии Pd K α 1,228 Å некогерентного рассеяния первичного характеристического излучения рентгеновской трубки. Для определения марганца в уравнении учитывали влияние железа. Погрешность градуировки составила, %: 0,67; 0,0054; 0,0076 и 0,0059 для Mn, Cr, Ti и P соответственно в пробах без добавления связующего компонента и 0,72; 0,0050; 0,0081 и 0,0087 % для Mn, Cr, Ti и P с добавлением связующего компонента.

В табл. 1 представлены результаты химического анализа стандартного образца состава ферросиликомарганца Ф236 Института стандартных образцов (г. Екатеринбург). Установлено систематическое

расхождение средних результатов РФА порошков ГСО со связующим с аттестованными значениями Р, Тi, Сг. Различие между аттестованным содержанием Mn, Сг, Тi, Р в ГСО и измеренным химическими методами и методом РФА без использования связующего компонента статистически незначимо.

Результаты РФА образцов ферросиликомарганца сравнили с результатами, полученными методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре iCAP 6300. Для этого брали одиннадцать проб ферросиликомарганца и определяли их состав методами РФА и АЭС-ИСП. Дисперсия, характеризующая отклонение между результатами, полученными методами РФА и АЭС-ИСП, составила, %: 0,72; 0,012; 0,004 и 0,044 для Mn, Сг, Тi и Р соответственно в пробах без добавления связующего компонента и 1,27; 0,010; 0,019 и 0,036 % для Mn, Сг, Тi и Р с добавлением связующего компонента.

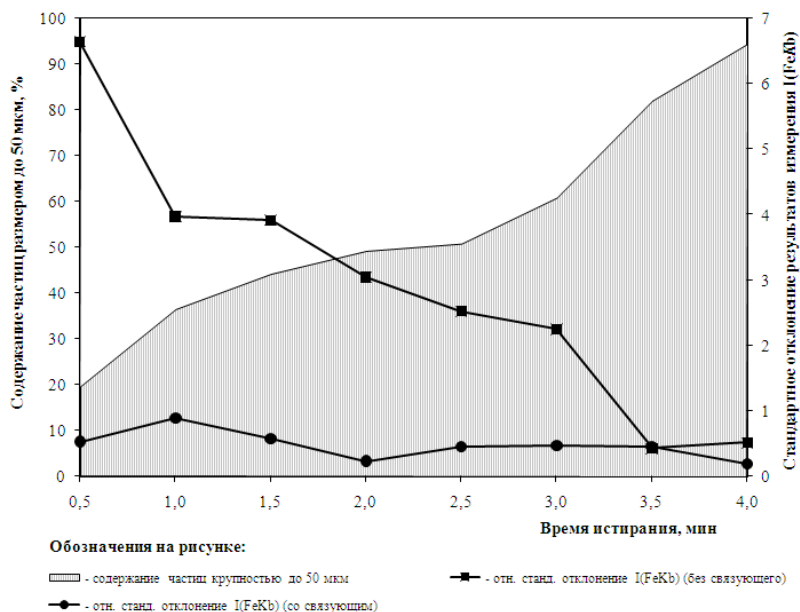


Рис. 1. Зависимость повторяемости результатов измерения интенсивности линии Fe Kβ от крупности частиц

Метод анализа	Массовая доля элементов, %			
	Mn	Cr	Ti	P
Аттестованные значения	73,0	0,095	0,121	0,488
Химические методы	72,8 ± 0,4 (фотометрический)	0,094 ± 0,004	0,115 ± 0,006	0,49 ± 0,01
	72,9 ± 0,5 (объёмн.)			
РФА порошков без связующего	73,7 ± 0,8	0,10 ± 0,06	0,127 ± 0,006	0,48 ± 0,07
РФА порошков со связующим	72,6 ± 0,8	0,086 ± 0,004	0,13 ± 0,01	0,42 ± 0,03

Табл. 1. Результаты химического анализа стандартного образца состава (P = 0,95, n = 5)

Литература

1. Волков А.И., Алов Н.В. Автоматизированные системы для определения химического состава сыпучих и кусковых материалов на конвейере (обзор)/ Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2011. № 2. С. 75-88.
2. Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н. Применение рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан Макс-GV» для определения Mn, Cr, Ti, P в ферросиликомарганце/ Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 4. С. 86-93.
3. Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н., Жданов П.А., Серёгина И.Ф., Большов М.А. Определение степени окисления и форм соединений марганца в Улу-Телякской окисленной руде/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 10-18.
4. Юрчик И., Берг Х. Применение РФА в чёрной металлургии/ - в кн.: Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. науч. трудов под ред. Эрхардта Х. М.: Металлургия, 1985. - 256 с.
5. Венер Б., Кляйнштюк К., Зэнгер Х. Рентгенофлуоресцентный анализ ферросплавов с подготовкой проб сплавлением/ Заводская лаборатория. 1985. Т. 51. № 2. С. 26-28.
6. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Орлова Л.И., Мандрыгин В.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ химического состава ферромарганца, марганца металлического и марганцевой лигатуры/ Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 1. С. 42-50.
7. Rutherford R.T. Ferro-alloy analysis by x-ray fluorescence spectrometry/ X-ray spectrometry. 1995. V. 24. No. 3. P. 109-114.
8. Coedu A.G., Dorado T., Padilla I., Alguacil F.J. X-ray fluorescence determination of major and minor elements in ferrotitanium, ferroniobium and ferrovandium from compressed pellets and fusion beads/ X-ray spectrometry. 2002. V. 31. No. 3. P. 424-431.
9. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н. Экспериментальная оценка влияния углерода при определении содержания марганца в ферромарганце рентгенофлуоресцентным методом/ Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2.

С. 170-173

10. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Орлова Л.И., Мандрыгин В.В. Анализ химического состава ферромарганца и марганцевой лигатуры на рентгеновском спектрометре СРМ-25/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 5. С. 16-22.
11. Загородний В.В., Карманов В.И., Степаносов А.Р. Оперативный рентгеноспектральный анализ сырьевых материалов в производстве сварочных электродов/ Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. № 1. С. 83-84.
12. Арапова Т.М., Михайлова Л.В., Архипова Н.В. Применение рентгеновского спектрометра ARL 8420 XRF для анализа ферротитана и феррофосфора/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 14-17.
13. Ушеров А.И., Алов Н.В., Волков А.И., Ишметьев Е.Н., Полушкин М.Е., Вдовин К.Н., Ушерова Е.В., Шипилова Н.А. Основной источник погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе железорудных смесей/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 3. С. 25-26.
14. Ломакина Г.Е., Карпов Ю.А., Вернидуб О.Д. Рентгенофлуоресцентный анализ монолитных проб ферротитана и ферромолибдена/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 18-21.
15. Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф., Ревенко А.Г., Межевич А.Н. Обобщённая схема разработки методики рентгеноспектрального анализа/ Заводская лаборатория. 1974. Т. 40. № 12. С. 1461-1465.
16. Волков А.И., Алов Н.В. О влиянии расстояния между спектрометром и образцом на интенсивность рентгеновской флуоресценции/ Вестник Московского Университета. Серия. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 53-59.

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ МИКРОСТРАТИГРАФИЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РФА НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ В ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск,
Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск

54001f5a1d234

Реконструкция климатов прошлого необходима для понимания будущих изменений, поскольку длина рядов инструментальных метеоданных оказывается недостаточной для выявления длинно периодных климатических вариаций. Длина рядов метеонаблюдений обычно не превышает 100-150 лет, редкие наблюдения охватывают 200-300 летний исторический период. Таким образом, особую актуальность приобретают реконструкции длинных временных рядов климатических параметров по качеству сопоставимые с данными инструментальных метеонаблюдений: временное разрешение 1 год на тысячелетней шкале; калибровка по инструментальным метеоданным; количественная оценка возможных погрешностей (IPCC-2007, IPCC-2013). Общественная ценность озер как объектов исследования заключается в том, что их донные отложения являются естественными «архивами» климатических изменений. Литолого-геохимический подход обусловлен тем, что состав озерных отложений определяют:

- 1) терригенный сток, связанный с породами питающей провинции;
- 2) соленость озерной воды, определяющая возможность аутигенного минералообразования;

- 3) органическое вещество, как аллохтонное, так и автохтонное;
- 4) аэрозоли.

Каждая компонента осадка имеет специфический набор микроэлементов. Природные вариации скоростей поступления вышеперечисленных источников вещества приводят к формированию тонкой структуры осадка, несущей информацию о состоянии окружающей среды в момент образования данного слоя осадка. Авторами разработаны методики, позволяющие решать следующие исследовательские задачи:

- получение кернов донных осадков, перекрывающих временной

интервал последних тысячелетий;

- построение временной шкалы осадконакопления (модель: глубина керна - возраст) на основе данных изотопных исследований (^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{14}C) и варвохронологии;

- получение данных о распределении 20-25 микроэлементов по глубине керна с годовым временным разрешением с использованием разработанных методик аналитической микростратиграфии;

- установление корреляции состава, свойств и структуры донных осадков озер с основными климатическими параметрами региона за период инструментальных метеорологических наблюдений (последние 70-120 лет);

- выявление климатического отклика главных компонентов осадка - терригенной, биогенной, эоловой и аутигенной составляющих;

- формирование временных рядов, позволяющих построить региональные хронологии палеоклимата за период последних тысячелетий на основе полученных данных;

- сопоставление региональных хронологий с глобальными климатическими изменениями;

- выявление тенденции и периодичности региональных климатических вариаций;

- подготовка количественного прогноза региональных климатических изменений, обусловленных природными причинами, на ближайшие десятилетия.

Методики аналитической микростратиграфии разработаны авторским коллективом в последние 10 лет специально для задач высокоразрешающего исследования донных отложений. В наших исследованиях используется рентгеновский сканер на пучках синхротронного излучения, созданный в ЦКП «Сибирский центр синхротронного излучения» (ИЯФ СО РАН, Новосибирск) на базе ускорителя ВЭПП-3. Действующая установка позволяет проводить сканирование образцов керна с шагом 0.1-1 мм с одновременным определением 25-30 микроэлементов (от Cl до U) с пределами обнаружения от 0.1-1 г/т.

Нами разработана методика изготовления твердых препаратов из влажного керна, включающая три этапа: наложение бокса из алюминиевой фольги на поверхность осадка и извлечение его из керна; замораживание в жидком азоте и сушка в лиофильной камере; насыщение полимером - смесью эпоксидной смолы и ацетона. Полученные препараты пригодны для длительного хранения, изготовления шлифов для изучения в оптическом микроскопе, для

рентгеновских и других современных методов микроанализа. Полученные аналитические данные позволяют строить ряды литолого-геохимических индикаторов на шкале последних тысячелетий с годовым временным разрешением. Калибровка по инструментальным данным Росгидромета позволяет трансформировать полученные сигналы в восстановленные записи фундаментальных климатических параметров: температуру и количество атмосферных выпадений. Климатические временные ряды анализируются методами математической статистики для выявления периодичностей разной длины и оценки роли этих осцилляций в изменении регионального климата. При этом для выявления периодичности нами используются как традиционные методики Фурье и вейвлет анализа, так и менее известные разложения на эмпирические моды с применением преобразования Гильберта-Хуанга.

На основе полученных закономерностей и выявленных периодичностей различного временного масштаба проводится подготовка количественного прогноза региональных климатических изменений, обусловленных природными причинами, на ближайшие десятилетия. Для этого используются: поиск аналогов климатических процессов в прошлом и их экстраполяция в будущее; числовое моделирование квазипериодических процессов и оптимизация гармонической функции; калибровка и синхронизация выявленных природных циклов с данными инструментальных метеонаблюдений. Представленный подход был реализован в последние годы на объектах Центрально-Азиатского региона.

***Исследования поддержаны грантами РФФИ №13-05-00621,
№13-05-00871.***

Литература

1. Дарьин А.В., Калугин И.А. Реконструкция климата горного алтая по данным литолого-геохимических исследований донных осадков озера Телецкое // Известия Российской академии наук. Серия географическая. 2012. № 6. С. 63-70.
2. Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 204-206.
3. Дарьин А. В. и др. Природная периодичность системы седиментации озера Телецкое (Горный Алтай) за последние 2000 лет по данным высокоразрешающего сканирующего микроанализа на пучках

синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН) // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 9, с. 1359-1362

**МИКРОАНАЛИЗ ЕЖЕГОДНО ЛАМИНИРОВАННЫХ ОСАДКОВ
ОЗ.БЕЛЕ (ХАКАСИЯ) В ШАНХАЙСКОМ ЦЕНТРЕ
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (SHANGHAI SYNCHROTRON
RADIATION FACILITY).**

Дарьин А.В., Калугин И.А., Дарьин Ф.А., Chu G., Sun Q.

Институт геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск, Россия),
Институт ядерной физики СО РАН (Новосибирск, Россия),
Institute of geology and geophysics CAS (Beijing, China),
National Research Center of Geoanalysis, (Beijing, China)

53fffd451332b

Донные осадки оз.Беле (Хакасия) содержат визуально видимые годовые слои мощность 0,5-1 мм. Подобные объекты перспективны для проведения палеоклиматических исследований, т.к. содержат детальную информацию о внешних условиях на погодовой временной шкале. Образцы для исследования были приготовлены из керн, извлеченного из глубоководной части озера в 2012 г. Методика изготовления твердых препаратов из влажного керн включает три этапа: наложение бокса из алюминиевой фольги на поверхность осадка и извлечение его из керн; замораживание в жидком азоте и сушка в лиофильной камере; насыщение полимером - смесью эпоксидной смолы и ацетона [1]. Полученные препараты имеют размеры 170 мм длиной, 20 мм шириной и 5 мм толщиной и пригодны для длительного хранения. Для сканирующего анализа из них выпиливались плоскопараллельные пластинки толщиной 2 мм. Также были изготовлены оптические шлифы толщиной 30 мкм, соответствующие анализируемой плоскости образца. Наличие оптических шлифов позволяло привязать профили сканирования к детальным фотографиям исследуемой поверхности образцов, а в ряде случаев провести анализ отдельных участков непосредственно по поверхности шлифа. Сканирующий микроанализ проводился в Шанхайском центре синхротронного излучения (Shanghai Synchrotron Radiation Facility) на экспериментальной станции рентгенофлуоресцентного анализа. Условия эксперимента: энергия возбуждения 20 кэВ, диаметр пятна возбуждающего излучения 80 мкм, шаг сканирования 80 мкм, время измерения в точке 5 сек. Для оценки воспроизводимости результатов были сделаны три профиля сканирования образца длиной 40 мм с расстоянием между профилями

200 мкм. Полученные результаты показали совпадение профилей сканирования и возможность использования геохимических данных для подсчета количества слоев на интервале сканирования. Наиболее контрастные результаты показали профили распределения Са и Мп (рис.1). Подсчет скоростей современного осадкообразования в оз.Беле по визуально выделяемым слоям дает величину 0,75 мм/год, по геохимическим индикаторам Са - 0.77 и Мп - 0.76 мм/год соответственно. Оценка скорости, полученная по данным изотопных исследований ^{137}Cs и ^{210}Pb , составляет величину 0,8 - 1,0 мм/год. Таким образом, данные детальных микроаналитических исследований образцов донных осадков могут быть использованы для оценки скорости осадконакопления и построения временной шкалы глубина-возраст.

Исследования поддержаны грантами РФФИ №13-05-00871, №14-02-00631.

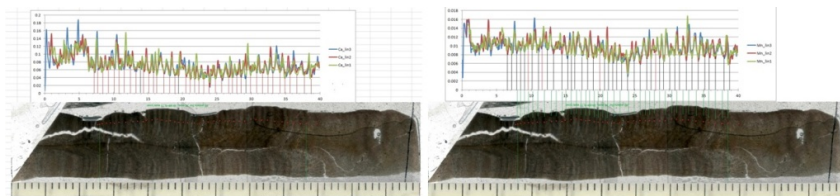


Рис. 1. Вариации содержаний Са и Мп вдоль профилей сканирования образца Беле_2012.

Литература

1. Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 204-206.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕГО МИКРО-РФА НА
ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ НАКОПИТЕЛЯ
ВЭПП-3 ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ УРОВНЯ ОЗ.ШИРА
ЗА ПОСЛЕДНИЕ 1500 ЛЕТ.**

Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В., Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.А.,
Рогозин Д.Ю.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск,
Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск,
Институт биофизики СО РАН, Красноярск

540006b673b16

Ранее нами было показано, что слоистые осадки соленого озера Шира (Хакасия) содержат годовые слои (варвы), пригодные для оценки скорости осадконакопления на разных участках керна [1]. Термодинамические расчеты показали, что наличие характерных белых слоев в осадке определяется повышенными содержаниями карбонатов и может быть связано с повышением солёности озера, обусловленного резким понижением уровня [2]. Имеющиеся данные позволили перейти к построению количественной реконструкции уровня озера высокого временного разрешения. Временная модель для исследуемого керна Шира-2009 построена по данным изотопных исследований (^{137}Cs и AMS ^{14}C) и оценкам мощности годовых слоев на 9 участках керна (рис.1). Твердые препараты, изготовленные из керна Шира-2009 были исследованы методом сканирующего РФА с годовым шагом [3]. Данные об уровне озера были сопоставлены с геохимическими индикаторами и построена трансферная функция. Для построения трансферной функции, связывающей уровень озера и геохимические индикаторы были отобраны те из них, которые имеют значимую корреляцию с реконструируемым параметром на интервале обучения (1910-1985 гг). Интервал обучения был ограничен 1985 г в связи с резко возросшим в это время техногенным влиянием на состояние озера. При этом учитывалось, чтобы размах варьирования на интервале обучения составлял не менее 80% от размаха варьирования на интервале реконструкции. Соблюдение данного критерия позволяет обосновано говорить о сходности современных и реконструируемых условий осадкообразования.

Методом множественной регрессии была рассчитана реконструкция

уровня оз.Шира для временного интервала 500-2000 гг. н.э. с годовым временным разрешением. Полученные результаты позволяют подходить к количественным оценкам тенденций и трендов аридизации в регионе Южной Сибири в период позднего голоцена.

Исследования поддержаны грантами РФФИ №13-05-00871, №14-02-00631 интеграционным проектом СО РАН №34.

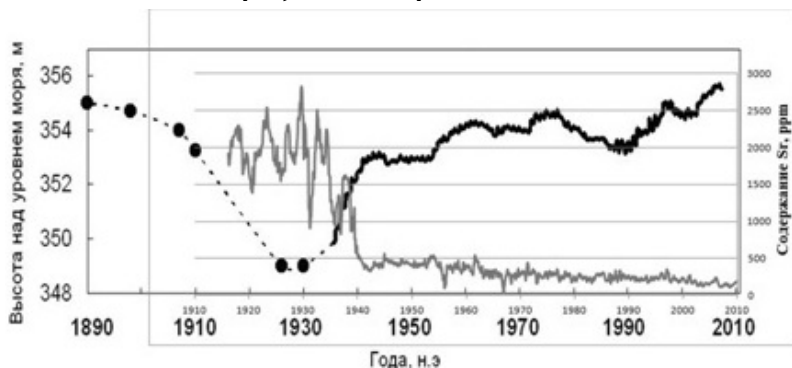


Рис. 1. Сравнение инструментальных и исторических данных об уровне оз.Шира с профилем содержания стронция на интервале керна донных осадков, соответствующем 1910-2010 гг. н.э.

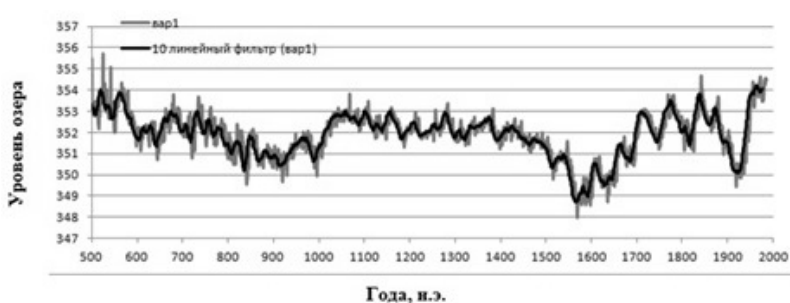


Рис. 2. Реконструкция уровня оз.Шира за последние 1500 лет, рассчитанная методом множественной регрессии по геохимическим индикаторам (ППП, XRD, Zn, Br, Sr).

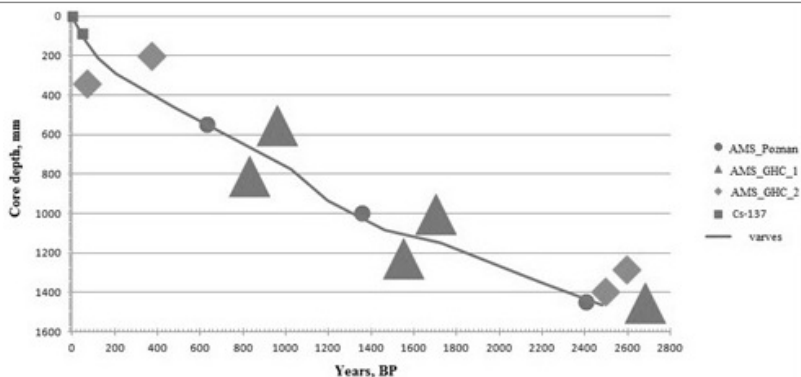


Рис. 3. Временная модель для ядра донных осадков оз.Шира, построенная по данным варвохронологии и изотопным анализам ^{137}Cs и AMS ^{14}C .

Литература

1. Kalugin I., Darin A., Tretyakov G., Rogozin D. SEASONAL AND CENTENNIAL CYCLES OF CARBONATE MINERALISATION DURING THE PAST 2500 YEARS FROM VARVED SEDIMENT IN LAKE SHIRA, SOUTH SIBERIA. Quaternary International. 2013. V. 290-291. p. 245-252.
2. Третьяков Г.А., Калугин И.А., Дарьин А.В., Рогозин Д.Ю., Дегерменджи А.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СЕЗОННОГО ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНАТОВ В ОЗЕРЕ ШИРА (ХАКАСИЯ). Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 2. С. 197.
3. Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. СКАНИРУЮЩИЙ РЕНТГЕНО СПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 204.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ВЗАИМНОКОРРЕЛЯЦИОННАЯ ОБРАБОТКА РАДИОСИГНАЛОВ

Дмитренко А.А.

УО ВА РБ

54072a570fb98

Корреляционная обработка радиосигналов широко применяется в различных областях радиотехники. Вычисление взаимнокорреляционной функции (ВКФ) радиосигналов во временной области обладает низкой вычислительной эффективностью, т.к. для обработки выборки длиной n требует порядка ($O(n^3)$) операций умножения [1]. Одним из путей повышения эффективности обработки является вычисление ВКФ в частотной области с использованием алгоритмов быстрого преобразования Фурье [2].

Согласно известному свойству преобразования Фурье сдвиг функции во времени приводит к изменению фазового спектра этой функции на величину, пропорциональную значению этого сдвига. Используя это свойство можно реализовать спектральный коррелятор для получения ВКФ в частотной области.

Сигналы с соответствующими значениями времен запаздывания относительно момента излучения определяются выражениями:

$$U_1(t-t_1), U_2(t-t_2).$$

Спектры этих сигналов имеют вид:

$$S_1(\omega)e^{-j\omega t_1}, S_2(\omega)e^{-j\omega t_2}.$$

Перемножив спектры сигналов, получим кросс-спектр, определяемый следующим выражением:

$$S_1(\omega)e^{-j\omega t_1} \times S_2(\omega)e^{-j\omega t_2} = G(\omega)e^{-j\omega(t_2-t_1)} = G(\omega)e^{-j\omega \Delta t},$$

где Δt - разность значений временного положения сигналов.

Осуществив обратное преобразование Фурье данного кросс-спектра, получим значение аналога корреляционного интеграла (с учетом свойств преобразования Фурье):

$$Z(t - \Delta t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) e^{-j\omega \Delta t} e^{-j\omega t} d\omega.$$

Структурная схема, реализующая вышеописанный алгоритм анализа радиосигналов на основе использования спектрального коррелятора представлена на рисунке 1.

Результатом применения предложенного алгоритма может являться уменьшение вычислительных и временных затрат при вычислении взаимнокорреляционной (автокорреляционной) функции в интересах различных приложений радиотехники [3].

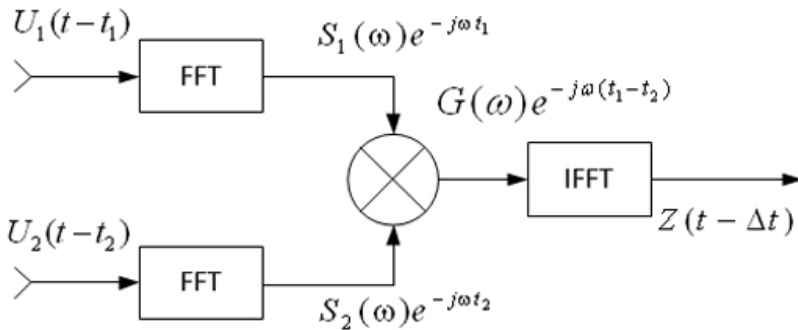


Рис. 1. Спектральный коррелятор

Литература

1. Подчиненко Н.Е., Скрипкин А.А., Щербачев В.А., Способ измерения разностей времени прихода и частоты приема сигналов и устройство для его реализации. Пат. 2256192 Рос. Федерации, G 01 S 11/02, 30.06.2003.
2. Frequency selective TDOA/FDOA cross-correlation: pat. 5874916 US / G.A. Des // Jardins, Febr. 23, 1999.
3. Дмитренко А.А., Седышев С.Ю., Горшков С.А., Устройство быстрого обзора по разности времен запаздывания в корреляционно-базовых комплексах пассивной локации. Пат. 9543 Респ. Беларусь от 17.06.2013

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ,
СОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАКТ ПРОПОЛИСА И ЭКСТРАКТ ЛИЧИНОК
БОЛЬШОЙ ВОСКОВОЙ МОЛИ, ПО СУММЕ ФЛАВОНОИДОВ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Епифанова А. В., Шикова Ю. В., Симонян Е. В., Лиходед В. А.,
Васильева Н. А.

Башкирский государственный медицинский университет,
Южно – Уральский государственный медицинский университет

540d9aecc7c66

Введение. В настоящее время при разработке лекарственных препаратов большой интерес уделяется природным активным компонентам, обладающих высокой биологической активностью, безопасностью, низкой себестоимостью и доступностью для производителей и населения. К таким веществам относятся продукты пчеловодства – экстракт прополиса и экстракт личинок большой восковой моли. Экстракты имеют сложный химический состав. В ходе предыдущих экспериментов выявлены активные составляющие, дающие возможность идентифицировать экстракты в составе мази и суппозиториях – флавоноиды [1].

Материалы и методы. Для количественной оценки флавоноидов использовали дифференциальную спектрофотометрию на основе реакции с алюминия хлоридом. Данные приведены на примере суппозитория, которые помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, расплавляли на водной бане, прибавляли около 15 мл спирта и взбалтывали в течение 10 минут. Доводили спиртом этиловым до метки, перемешивали и фильтровали. 5 мл фильтрата переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляли 5 мл 2% спиртового раствора алюминия хлорида, доводили спиртом этиловым до метки, перемешивали и оставляли на 25 минут.

Результаты и обсуждения. Дифференциальный спектр поглощения извлечения из суппозиторной массы совпадал по положению максимума РСО рутина (при длине волны 410 ± 2 нм), что позволило проводить количественное содержание флавоноидов в экстракте в пересчете на рутин в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1. Результаты количественного определения флавоноидов в пересчете на рутин в суппозиториях

Проба	Найдено флавоноидов, в пересчете на рутин, мг/супп.	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	Метрологические характеристики
1	4,24	0,04	0,0016	$SD = 2,236 \cdot 10^{-2}$
2	4,17	-0,03	0,0009	$\bar{x} \pm \Delta x = 4,2 \pm 2,34 \cdot 10^{-2}$
3	4,22	0,02	0,0004	RSD = 0,57%
4	4,18	-0,02	0,0004	
5	4,21	0,01	0,0001	
6	4,19	-0,01	0,0001	
\bar{x} ср	4,2		0,0029	

Относительное стандартное отклонение равно 0,57% и не превышает величину RSD, предусмотренную для спектрофотометрических методов (3 %) [2]

Вывод: Разработана методика по количественному определению суппозиториях с продуктами пчеловодства по сумме флавоноидов в пересчете на рутин.

Литература

1. Шикова Ю.В., Радутный В.Н., Епифанова А.В. [и др.] Обоснование применения продуктов пчеловодства в гинекологической практике // Мать и дитя в Кузбассе - №4 (51) - 2012 - 52-54
2. Руководство по инструментальным методам исследований при разработке и экспертизе качества лекарственных препаратов / Под ред. Быковского С.Н., Василенко И.А., Харченко М.И [и др.]. - М. Изд-во Перо, 2014. - 656 с

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СИГНАЛА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЕНСОРНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕЧЕНОГО ИНСУЛИНА

Есикова Н.А., Евстрапов А.А., Буляница А.Л., Антропова Т.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
аналитического приборостроения Российской академии наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук

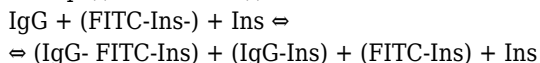
5411a1c6379d7

Благодаря высокой чувствительности и специфичности связывания, иммунные методы анализа находят широкое применение в медицине, фармакологии, пищевой промышленности, мониторинге окружающей среды. Адаптация этих методов под микрофлюидные устройства (МФУ) позволяет улучшить характеристики анализа (снизить длительность и увеличить чувствительность анализа, уменьшить расход пробы и реагентов, а в перспективе, объединить несколько стадий или весь анализ на одном устройстве) [1].

В работе [2] показана принципиальная возможность создания микрофлюидного устройства с сенсорным элементом на основе пористого стекла (ПС), разработанного и синтезированного в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, и проведения конкурентной иммунной реакции с последующим флуоресцентным детектированием образовавшегося комплекса. Однако, при детектировании результата иммунной реакции на спектрофлуориметре Hitachi F-4010 и на экспериментальной установке, состоящей из лазера и рамановского акусто-оптического спектрометра, зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации инсулина имеют разный характер. Поэтому было проведено исследование особенностей изменения сигнала флуоресценции от сенсорного элемента в зависимости от концентрации меченого инсулина и интенсивности возбуждающего сигнала. На основании полученных данных предложена возможная интерпретация этого явления.

В микрофлюидное устройство, состоящее из резервуара и двухуровневой системы подвода/отвода пробы и реагентов, интегрирован сенсорный элемент на основе ПС SBS-MAP (средний размер пор

согласно методу БЭТ ≈ 490 нм, пористость $\approx 50\%$, толщина $h=0.5$ мкм). Через пористое стекло с иммобилизованным иммуноглобулином G (IgG) пропускается смесь анализируемой на наличие инсулина (Ins) пробы с меченым изоцианатом флуоресцеина (fluorescein isothiocyanat, FITC) инсулином известной концентрации. Происходит конкуренция меченого и немеченого инсулина за ограниченное число молекул IgG с образованием иммунных комплексов (IgG-Ins-FITC) и (IgG-Ins). Реакцию можно представить в виде:



Интенсивность флуоресценции сенсорного элемента после проведения реакции и промывки несвязавшегося белка в таком случае обратно пропорциональна концентрации инсулина в пробе [3].

Полученные зависимости сигнала флуоресценции (в проходящем свете) сенсорного элемента от концентрации пробы (следовательно, и меченого инсулина) и от интенсивности возбуждения (на длине волны 488 нм) немонотонны (рис.1).

Высказана гипотеза о двух основных процессах, происходящих в пористой структуре в зависимости от количества молекул FITC в ней и интенсивности возбуждающего излучения: 1) при больших количествах меченого инсулина в ПС возбуждающее излучение полностью поглощается и рассеивается в приповерхностном слое Δx ($\Delta x < h$). Рост концентрации аналита ведет к увеличению глубины проникновения излучения Δx , то есть к приближению флуоресцирующей области к границе сенсорного элемента, уменьшению рассеяния пористой структурой и увеличению результирующего сигнала; 2) при Δx , сопоставимом с толщиной ПС ($\Delta x \approx h$), наблюдается теоретически обоснованное для иммунного анализа убывание интенсивности флуоресценции при увеличении концентрации пробы. При увеличении интенсивности источника возбуждения излучение проникает на всю толщину сенсорного элемента при меньших количествах меченого инсулина, что приводит к смещению максимума аналитического сигнала калибровочной зависимости в сторону низких концентраций.

При разработке оптических сенсорных систем на основе светорассеивающих пористых структур необходимо учитывать обнаруженный эффект и выбирать условия (концентрации белков, мощность падающего излучения, толщину и оптические характеристики пористой структуры), позволяющие работать на линейном участке градуировочной зависимости в требуемом рабочем диапазоне концентраций пробы.

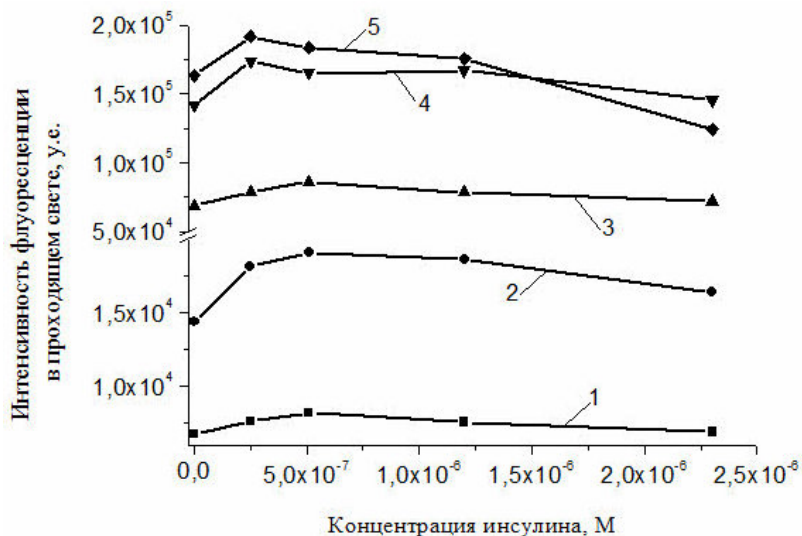


Рис. 1. Зависимости интенсивности флуоресценции сенсорного элемента от концентрации инсулина, измеренные в проходящем свете при использовании фильтров из стекла марки НС с оптической плотностью, равной: 1.7 (1), 1.3 (2), 0.6 (3), 0.2 (4), 0.1 (5).

Литература

1. Ritzi-Lehnert M. Development of Chip-compatible Sample Preparation for Diagnosis of Infectious Diseases // Expert Rev Mol Diagn. 2012. V.12, N 2. P. 189-206.
2. Evstrapov A., Esikova N., Rudnitskaja G., Antropova T. Porous glasses as a substrate for sensor elements // Optica Applicata. 2010. V. 40. N 2. P. 333-340.
3. Lin C.-C., Wang J.-H., Wu H.-W., Lee G.-B. Microfluidic immunoassays // Journal of Laboratory Automation. 2010. V. 15. N 3. P. 253-274.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРКЕРОВ ЦИТОЛИЗА В РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ХРОНИЧЕСКОМ ПЕРИОДОНТИТЕ

Жданова Е.В., Волкова Т.Н.

ГБОУ ВПО Тюменская государственная медицинская академия
Минздрава РФ, Тюмень, Россия

540eb4e829771

Наличие хронической очаговой инфекции в околозубных тканях является важной и неразрешенной окончательно проблемой терапевтической и хирургической стоматологии [1]. Пародонтит по-прежнему остается основной причиной потери зубов. В клинике преобладают деструктивные формы пародонтитов (гранулирующие, гранулематозные, кистогранулемы). В структуре стоматологической помощи по обращаемости, несмотря на успехи в лечении кариеса, осложнения пародонтита составляют 32% [2,3]. Кроме того, деструктивные изменения у верхушек корней зубов являются очагами хронической инфекции для всего организма [5,6].

Известно, что при воспалении в пародонте в слюну проникают различные продукты цитолиза, причем соотношение между липопероксидацией и окислительной модификацией белков в слюне пациентов с апикальным пародонтитом специфично изменяется в зависимости от его формы [4]. В связи с этим для изучения особенностей патогенеза деструктивных форм пародонтита как возможной основы для разработки критериев эффективности различных способов его лечения проведена оценка изменений состава ротовой жидкости (РЖ).

Материалы и методы исследования. Было обследовано 70 человек в возрасте от 22 до 53 лет. Критерии включения: наличие деструктивных форм хронического пародонтита в многокорневом зубе, информированное согласие на участие в исследовании. Критерии исключения: другие стоматологические заболевания, обострение соматических заболеваний, острые и хронические инфекционные процессы. Гранулирующий пародонтит был диагностирован у 40 человек (63%), гранулематозный у 30 пациентов (37%).

В контрольную группу вошли 9 соматически здоровых лиц в возрасте от 21 до 30 лет без стоматологических заболеваний.

Всем пациентам проведено стандартное стоматологическое обследование, включающее осмотр полости рта, зубных рядов с

определением индекса интенсивности кариеса (КПУ) и рентгенологическое исследование (визиография).

Сбор нестимулированной смешанной слюны проводили из подъязычной области с помощью шприца после тщательного полоскания рта водой. В РЖ спектрофотометрически определяли содержание молекул средней массы (МСМ) методом Малаховой, а также первичные, вторичные и конечные продукты в изопропаноловых экстрактах по Волчегорскому. Концентрацию ТБК – позитивного материала оценивали по методу Стальной и Гаришвили. Концентрацию ИЛ2 и ИЛ10 в РЖ определяли методом ферментативно усиленной иммунохемилюминесценции на анализаторе IMMULITE – 1000 (DPC, США).

Результаты исследования. У всех пациентов с деструктивными формами периодонтита было отмечено достоверное повышение в РЖ концентрации продуктов ПОЛ. Увеличение изопропанолрастворимых продуктов, определенных на длине волны 220 нм, свидетельствует о возрастании содержания остатков жирных кислот с изолированными связями, на длинах волн 232 и 268 нм – первичных продуктов (диеновых (ДК) и триеновых конъюгатов (ТК)). В РЖ возрастает концентрация вторичных продуктов: кетодиенов (КД), сопряженных триенов (длина волны 278 нм) и ТБК – позитивного материала, а также конечных продуктов ПОЛ – шиффовых оснований (ШО, длина волны 420 нм) по сравнению с контрольной группой.

Достоверное увеличение концентрации МСМ в РЖ у обследуемых с хроническими формами периодонтитов, по отношению к контрольной группе, свидетельствует об активации протеолитических процессов в периапикальной области. Анализ спектрограмм МСМ показал, что максимальное содержание продуктов протеолиза в РЖ как у больных, так и у здоровых пациентов располагается в диапазоне длин волн от 238 до 246 нм, в котором регистрируются вещества катаболического происхождения, продукты распада клеток, а также метаболиты микробной природы. Однако, если у здоровых людей высокий коэффициент распределения (МСМ-280/МСМ-254) указывает на преобладание МСМ бактериального происхождения, то у пациентов с деструктивными формами периодонтитов преобладают МСМ, которые образуются вследствие распада эндогенных белковых молекул. Уровень продуктов цитолиза нарастает при прогрессировании процесса. Если при легкой степени периодонтита суммарный показатель МСМ превышал контрольные величины в 2,1 раза, то при среднетяжелом поражении околозубных тканей – в 2,9 раза.

Сравнительный анализ содержимого РЖ в зависимости от формы периодонтита показал, что при гранулематозном процессе в РЖ присутствуют более высокие концентрации первичных (ДК, ТК) и вторичных продуктов ПОЛ, а также снижаются конечные продукты (ШО) по сравнению с гранулирующим периодонтитом. Такие показатели свидетельствуют о наиболее активных процессах перекисидации липидов на фоне снижения антиоксидантной защиты при гранулематозных периодонтитах. При гранулематозном периодонтите достоверно нарастает содержание продуктов протеолиза. Снижение коэффициента распределения (КР) в 2,2 раза по сравнению с гранулирующим периодонтитом является результатом преобладания продукционного компонента эндотоксинов. Если при гранулирующем периодонтите сохраняется величина пептидно - нуклеотидного коэффициента (ПНК), то при гранулематозном он достоверно ниже вследствие повышения вклада нуклеотидов в спектр эндотоксинов РЖ.

Таким образом, хронические деструктивные формы периодонтитов сопровождаются активацией цитолитических процессов (перекисного окисления липидов и протеолиза), что обуславливает нарастание концентрации первичных и вторичных продуктов ПОЛ, а так же содержания молекул средней массы в РЖ. Наибольшая степень показателей цитолиза характерна для гранулематозного периодонтита, являясь результатом более агрессивных деструктивных процессов в периапикальной области, по сравнению с гранулирующим периодонтитом. Изменение соотношения бактериальных и катаболических компонентов эндотоксинов в сторону последних свидетельствует о ведущей роли иммунных механизмов в патогенезе цитолиза при хронических периодонтитах.

Для уточнения механизмов, участвующих в формировании апикального периодонтита, в РЖ определено содержание цитокинов (ИЛ2, ИЛ10). При гранулирующем периодонтите легкой активности содержание как ИЛ2, так и ИЛ10 увеличивается в 2 раза, а при средней активности их уровень возрастает в 4 раза, что указывает на активацию как клеточного, так и гуморального механизмов цитолиза. При гранулематозном периодонтите легкой активности более значимо возрастает уровень ИЛ2 по сравнению с ИЛ10, что свидетельствует об участии в цитолизе преимущественно Т - системы иммунитета; при средней активности процесса содержание цитокинов достоверно не отличается от показателей при гранулирующем периодонтите.

Таким образом, анализ биохимического состава ротовой жидкости может быть использован для определения ведущего механизма в

формировании патологического процесса в периапикальных тканях, а также при динамическом наблюдении за эффективностью проведенного лечения стоматологических заболеваний.

Литература

1. Боровский Е.В., Иванов В.С., Максимовский Ю.М., Максимовская Л.Н. Терапевтическая стоматология - М.: Медицина, 2001. - 736 с.
2. Лукиных Л.М., Лившиц Ю.Н. Верхушечный периодонтит. - Н.Новгород: Изд-во Нижегородской государственной медицинской академии, 1999 - 92с.
3. Митронин А.В., Робустова Т.Г., Максимовский Ю.М. и др. Клинико-иммунологическая характеристика деструктивных форм хронического периодонтита// Российский стоматологический журнал. - 2005. - №1- С. 29 - 34.
4. Осьмуха У.Г. Особенности процессов свободно-радикального окисления в воспалительном очаге и внутренних органах при апикальном периодонтите. Автореф. дис. канд. мед.наук. - Тюмень, 2012. - 24 с.
5. Царев В.Н., Ушаков Р.В., Ясникова Е.Я. и др. Этиопатологические факторы развития воспалительных заболеваний периодонта// Стоматолог. - 2005. - №6 - С. 16-23.
6. Шаргородский А.Г. Клиника, диагностика, лечение и профилактика воспалительных заболеваний лица и шеи / Руководство для врачей. - М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002. - 528с.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО
СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Иванова Л.В., Примерова О.В.

РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина

540c0d5414621

Как известно, физико-химические и эксплуатационные свойства топлив главным образом зависят от их структурно-группового состава. На сегодняшний день одним из наиболее информативных методов описания группового углеводородного состава топлив является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). С помощью данного метода можно определить содержание в дизельном топливе следующих групп углеводородов: насыщенные углеводороды, моно-, би-, и полициклические арены, смолы. Несмотря на высокую воспроизводимость и точность результатов метод ВЭЖХ обладает рядом недостатков, таких как длительное время анализа и необходимость пробоподготовки. В связи с этим, актуальной задачей является разработка экспресс-метода оценки группового углеводородного состава топлив.

Метод инфракрасной (ИК) спектрометрии широко используется в анализе нефтей и нефтепродуктов, например, для анализа степени окисленности [1], кислотного и щелочного числа смазочных масел [2], определения содержания воды в нефтепродуктах [3] и т.д., но при исследовании группового углеводородного состава топлив применение данного метода ограничено.

Обычно при описании нефтяных систем используют так называемые спектральные коэффициенты – отношения оптических плотностей определенных полос поглощения [4], но такой подход не дает информации о фактическом содержании углеводородов различных групп в системе.

Новые возможности для метода ИК-спектрометрии открывает применение методов анализа многомерных данных. В данной работе была построена калибровочная модель для определения группового состава дизельных топлив по ИК-спектрам в средней области.

В построении модели участвовали 45 образцов дизельных топлив с 15 крупных НПЗ России. Образцы были разделены на две части:

калибровочный набор, в который вошло 35 образцов, и тестовый набор, содержащий 10 образцов.

Для проведения калибровки все топлива были проанализированы методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Waters с рефрактометрическим детектором. Спектры были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра ФСМ-1201 и приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с кристаллом из селенида цинка в области 4500-500 см⁻¹.

Модель была построена с использованием программного обеспечения The Unscrambler 10.3 методом регрессии на латентных структурах (R-PLS) [5]. Для калибровки использовали часть спектра в интервале 700-1500 см⁻¹, которая содержит большинство полос отвечающих колебаниям С-Н связи в различных углеводородных структурах.

Таблица 1. Характеристики калибровочных моделей

Калибровочная модель	Интервал, %		Коэффициент корреляции	RMSEC
	мин	макс		
Насыщенные УВ	57,4	72,3	0,97	0,69
Арены (сумма)	27,2	42,6	0,99	0,4
Моноциклические арены	24,4	31,5	0,96	0,49
Бициклические арены	2,7	11,9	0,99	0,24
Полициклические арены	0,2	1,4	0,77	0,18

Все модели характеризуются высоким коэффициентом корреляции ($R^2 > 0.99$) и низкой среднеквадратичной ошибкой ($RMSEP < 0.6$). Характеристики модели могут быть улучшены при увеличении количества образцов и расширении интервала.

Литература

1. DIN 5145. Продукты нефтяные и аналогичные им. Испытание. Общие принципы спектрометрического анализа в области ИК излучения.
2. F. R. Van de Voort, J. Sedman, V. Yaylayan, C. Saint Laurent. Determination of acid number and base number in lubricants by fourier transform infrared spectroscopy//Volume 57, Number 11, 2003. p 1425-1431.

3. F. R. Van de Voort, J. Sedman, V. Yaylayan, C. Saint Laurent. Quantitative determination of moisture in lubricants by Fourier Transform Infrared Spectroscopy// Volume 58, Number 2, 2004. p 193-198.
4. Сильверстейн Р. Басслер Г. Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений/пер. с английского - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.-557с.:ил.-(Методы в химии).
5. К. Эсбенсен. Анализ многомерных данных. Избранные главы/ Пер. с англ. С.В. Кучерявского; Под ред. О.Е. Родионовой.-Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005.-160 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Казарина Л.Н., Рунова О.А., Вдовина Л.В.

НижГМА, кафедра пропедевтической стоматологии

54083994e27e6

Введение. Кариес зубов является важной проблемой стоматологии, весьма интересной в теоретическом и исключительно важной в практическом отношении. Распространенность кариеса достигает 95-98% [1]. Современная медицина ставит своей задачей создание способов диагностики, снижающих травматичность воздействия на пациента, упрощающих процедуру обследования и повышающих точность постановки диагноза. Всем этим требованиям соответствуют неинвазивные методы диагностики. Нарушения динамического равновесия в минеральном обмене эмали приводят к кариесу [1]. Метод инфракрасной спектrophотометрии сейчас широко применяется в биологии и медицине [3, 4]. Установлено, что в эмали зубов, построенной из апатитопроизводных и незначительного количества органических веществ, на уровне элементарных ячеек кристаллов осуществляются интенсивные ионные замещения составляющих их минеральных компонентов [5, 6].

Элементы кристаллической решётки апатитов способны обмениваться с ионами раствора, окружающего кристалл и изменяться за счёт ионов, находящихся в этом растворе. Это свойство апатитов делает их высокочувствительными к ионному составу ротовой жидкости, крови и межклеточной жидкости [6,7]. Сам процесс обмена элементов кристаллической решётки протекает в несколько этапов с разной скоростью. Одной из задач медико-биологических исследований является установление эмпирической взаимосвязи между характерными особенностями спектров (положение и интенсивность полос поглощения) биологических объектов и патологическими процессами, происходящими в организме.

Цель исследования. Поиск корреляционной зависимости параметров инфракрасных спектров ротовой жидкости с изменением кристаллохимического состава тканей зуба, пораженного кариесом.

Материал и методы исследования. Нами обследовано 60 человек, которые были разделены на 2 группы: гр. контроля (1) с интактными зубными рядами (30 чел.), гр. сравнения (2) - пациенты с кариесом зубов

(30 чел.). Исследование проводили с помощью метода инфракрасной спектроскопии ротовой жидкости на спектрофотометре «Carl Zeiss Jena SPECORD IR-75» (Германия), в диапазоне волновых чисел 1100-800 см⁻¹. В качестве расчётных ИК-спектроскопических величин найдены 4 параметра (П1 (1070/1017), П2 (1070/960), П3 (1070/860), П4 (1017/860)), являющиеся частными от деления высот пиков аналитических полос поглощения фосфатов, карбонатов и белков смешанной слюны друг на друга.

Результаты исследования и их обсуждение. В ходе исследования рассчитаны параметры инфракрасных спектров ротовой жидкости, на основании которых построены дифференциально-диагностические профили «нормы» и «кариеса». При кариесе изменяются очертания профиля, увеличивается его площадь, особенно в направлении параметра П3, изменяются углы сторон периметра. Полосы поглощения 1070 см⁻¹ соответствует колебаниям карбонат-иона, 1017 см⁻¹ - колебаниям незамещенного фосфат-иона, 960 см⁻¹ -колебаниям разупорядочного фосфат-иона, 860 см⁻¹ -колебаниям коллагена. Нами отмечено увеличение значений параметров П1 и П2 ИК-спектров слюны пациентов 2 группы, т.е., в ротовой жидкости пациентов 1 группы уменьшается содержание фосфатов и увеличивается содержание карбонатов ($p \leq 0,05$). Также отмечено увеличение значений параметров П3 и П4 ИК-спектров слюны пациентов 2 группы, т.е. отмечается снижение белковой составляющей ротовой жидкости по сравнению с фосфатами и карбонатами. Полученные данные свидетельствуют о том, что возникновение кариозного процесса в зубе приводит к изменению количественного состава веществ ротовой жидкости, а именно, изменяется соотношение фосфатов, карбонатов и белков. Причем, характер этого изменения соответствует степени тяжести кариозного процесса. Интересно отметить, что получение дифференциально-диагностического профиля «кариеса» позволяет диагностировать болезнь в более ранние сроки, нежели при визуальном обследовании.

Литература

1. Боровский, Е.В. Клинико-морфологическая характеристика кариеса эмали / Е.В.Боровский // Клиническая стоматология. - 2005. - № 4. - С.65-69.
2. Гордцов А. С. Инфракрасная спектроскопия биологических жидкостей и тканей // Современные технологии в медицине. - 2010. - № 1. - С. 84-98.
3. Каргаполов, А.В. Инфракрасная спектрометрия в изучении ротовой жидкости для диагностических целей / А.В. Каргаполов, Г.М. Зубарева, В.М.

- Микин // Стоматология. - 2009. - №5. - С.7-10.
4. Мандра, Ю. В. Возможности применения рамановской микроспектроскопии для исследования структурных особенностей твердых тканей зубов человека / Ю.В. Мандра, А.С. Ивашов, С.Л. Вотяков, Д.В. Киселева // Проблемы стоматологии. - 2011. -№1. - С.24-28.
 5. Лукиных Л.М. Достижения и проблемы в профилактике кариеса зубов и заболеваний пародонта / Л.М. Лукиных // Институт стоматологии: научно-практический журнал. 2006. - № 1. - С. 34-36.
 6. Павлова Т.В., Бавыкина Т.Ю. Сравнительная оценка минерального состава и ультрамикроструктуры тканей зуба в норме и при кариесе // Современные наукоемкие технологии. - 2009. - № 12 - стр. 15-18.
 7. Shi, J. Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: Decomposition and transformation of carbonate groups / J. Shi, A. Klocke, Zhang M., Bismayer U. Eur. J. Mineral.- 2005. - V. 17. - P. 769-775.

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ МИКРОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ КАРТИНЫ РАССЕЙВАНИЯ

Кокодий Н.Г., Кайдаш М.В., Тиманюк В.А.

Национальный фармацевтический университет, Украина

541038cf30203

Оптические методы часто используются для измерения размеров микрочастиц. В них используется тот факт, что картина рассеяния света частицами зависит от отношения d/λ (d – диаметр частицы, λ – длина волны излучения).

В этой работе предложен метод компьютерной обработки картины рассеяния света, который производится при помощи цифровой камеры.

Частички расположены между двумя стеклянными пластинками. Лазерное излучение ($\lambda = 0.65$ мкм) проходит сквозь пластинки и падает на экран, который расположен на небольшом расстоянии от пластинок с частицами. Картина рассеяния имеет вид чередующихся концентрических светлых и тёмных колец. Угловые размеры колец могут быть найдены из рассмотрения дифракционной задачи плоской электромагнитной волны на сфере. Картина рассеяния света хорошо описывается приближенной формулой, которая включает функцию Бесселя первого рода и параметр $\rho = \pi d / \lambda$ [1].

После проведения расчетов мы получили параметр задачи дифракции равный $\gamma = 68.8$. Диаметр частиц также можно вычислить по формуле $d = (\rho\lambda) / \pi$. При $\lambda = 0.65$ мкм диаметр частицы равен $d = 14.2$ мкм. Это значение близко к значению, полученному путём анализа положения первого минимума интенсивности и значению, найденному микроскопическим методом.

Литература

1. Hulst van de H.C. Light scattering by small particles, 1981. - 478P.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ НА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Косарев А.В., Веденева Н.В., Тихомирова Е.И.

СГТУ имени Гагарина Ю.А., СГТУ имени Гагарина Ю.А.

54146b779eab8

Исследование адсорбционных процессов в настоящее время является одним из магистральных направлений экологической физикохимии. При этом актуальна задача определения остаточных и равновесных концентраций адсорбтива в растворе. Особенно широко реализуются методики, основанные на спектрофотометрии [1]. Преимущество данных методов для исследования адсорбционных процессов связаны с тем, что во-первых, эти методы высокоселективны, что актуально в условиях формирования адсорбционных комплексов с несколькими ионами металлов, так что нередко создается затруднение в определении одного из них другими методами. Данные математического моделирования позволяют применять анализ геометрии спектра поглощения в качестве основы для идентификации определяемого иона. Таким образом, специфика и направленность спектрофотометрических методов делает их весьма информативными для получения данных о равновесном состоянии ионов переходных металлов в адсорбционных системах, а это, в свою очередь позволяет рассчитывать такие важные характеристики адсорбентов, как степень извлечения, сорбционная емкость, минимальная доза вносимого сорбента.

Литература

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии.-М.: Мир, 1975. - 531с.

ВЫДЕЛЕНИЕ МАЛОКОНТРАСТНЫХ ОБЪЕКТОВ В ПРОХОДЯЩЕМ И ОТРАЖЕННОМ СВЕТЕ

Кузнецов М.М.

ФГБОУ ВПО СГГА, г.Новосибирск

53fbf848ae8fe

Выделение малококонтрастных элементов объектов интересно не только при цифровой обработке изображений, но и при исследовании фотографиче-ских снимков [1, 2, 3], контроле различных параметров и объектов при помощи интерферометров [4, 5, 6]. В работе [7] показана принципиальная возможность преобразования монохроматического изображения в окуляре прибора ночного видения в псевдоцветовое изображение. При написании работы [8] авторы ставили своей целью с единых позиций изложить комплекс сведений, относящихся к фундаментальным основам, практическим вопросам проектирования и применения систем радиооптического визуального изображения (СРОВИ) [9]принимаемой элементной базы и технических средств [10]. Интересно применение метода при контроле оптических (сферических) деталей [11], однако метод не пригоден для контроля асферических деталей [12]. Теоретические основы повышения контраста и информативности изображений на основе спектральной и пространственно-угловой фильтрации излучения изложены в работе [13, 14, 15]. Не плохие результаты применения метода получены и в медицине при определении формы и размера эритроцитов [16].

Литература

1. Носков, М.Ф. Выделение малококонтрастных элементов на фотографических снимках [Текст] / М.Ф. Носков, И.Н. Белоус, М.С. Комбаров, М.М. Кузнецов // Сб. матер. II Междунар. науч. конгр. «ГЕО-Сибирь-2006», 24-28 апреля 2006 г., - Новосибирск: СГГА, 2006. - Т. 4. - С. 114-117.
2. Носков, М.Ф. Выделение малококонтрастных элементов на фотографических снимках [Текст] / М.Ф. Носков, И.Н. Белоус, М.С. Комбаров, М.М. Кузнецов // Сб. матер. II Междунар. науч. конгр. «ГЕО-Сибирь-2006», 24-28 апреля 2006 г., - Новосибирск: СГГА, 2006. - Т. 6. - С. 82-85.
3. Носков, М.Ф. Способ псевдоцветового кодирования черно-белых фотографических снимков [Текст] / М.Ф. Носков, М.М. Кузнецов, П.И. Петров // Фундаментальные исследования. - 2007. - № 6. - С. 57-58
4. Носков, М.Ф. Двухлучевой интерферометр повышенной чувствительности

- для регистрации сверхмалых подвижек тектонических плит [Текст] / М.Ф. Носков, М.М. Кузнецов // Известия вузов. Горный журнал. – 2007. – № 4. – С. 58–61.
5. Носков, М.Ф. Чувствительность оптических интерферометров [Текст] / М.Ф. Носков, М.М. Кузнецов // Естественные и технические науки. – 2009. – № 2(40). – С. 302–305.
 6. Кузнецов, М.М. Метод выделения экстремумов полос путем нелинейной фоторегистрации интерференционной картины [Текст] / М.М. Кузнецов, М.Ф. Носков // Сб. матер. V Междунар. науч. конгр. «ГЕО-Сибирь-2009», 21–28 апреля 2009 г., – Новосибирск: СГГА, 2009. – Т. 5, ч. 2. – С. 185–187.
 7. Носков, М.Ф. О возможности преобразования монохроматического изображения в окуляре прибора ночного видения в псевдоцветовое изображение [Текст] / М.Ф. Носков, П.И. Петров, М.М. Кузнецов // Сб. матер. III науч. конгр. «ГЕО-Сибирь-2007», 25–27 апреля 2007 г., – Новосибирск: СГГА, 2007. – Т. 6. – С. 125.
 8. Системы оптической локации технологического контроля интегральных схем [Текст]: монография / М.Я. Воронин, И.Н. Карманов, М.М. Кузнецов, И.В. Лесных, А.В. Синельников; под общ. Ред. М.Я. Воронина. – Новосибирск: СГГА, 2013. – 239с.
 9. Кузнецов, М.М. О теории прикладного цветового моделирования. [Текст] / М.М. Кузнецов // Сб. матер. VI Междунар. науч. конгр. «ГЕО-Сибирь-2010», 19–29 апреля 2010 г., – Новосибирск: СГГА, 2010. – Т. 5, ч. 1. – С. 187–189.
 10. Кузнецов, М.М. Система технического зрения. [Текст] / М.М. Кузнецов, М.С. Комбаров // Сб. матер. VI Междунар. науч. конгр. «ГЕО-Сибирь-2010», 19–29 апреля 2010 г., – Новосибирск: СГГА, 2010. – Т. 5, ч. 1. – С. 166–167.
 11. Кузнецов, М.М. Контроль оптических деталей методом псевдоцветового аналогового кодирования [Текст] / М.М. Кузнецов // Сб. матер. VI Междунар. науч. конгресса «ГЕО-Сибирь-2010», 19–29 апреля 2010 г., – Новосибирск: СГГА, 2010. – Т. 5, ч. 1. – С. 190–192.
 12. Абель О.Я., Кузнецов М.М., Соснов А.Н., Соснова Н.К. Использование халькогенидов в оптике // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; URL: www.science-education.ru/106-8102.
 13. Кузнецов, М.М. Повышение контраста и информативности изображений на основе спектральной и пространственно-угловой фильтрации излучения [Текст] / М.М. Кузнецов, О.К. Ушаков, В.М. Тымкул, М.Ф. Носков // Вестник СГГА. – 2010. – № 2(13). – С. 96–100.
 14. Кузнецов М.М., Соснов А.Н., Соснова Н.К. Повышение контраста и информативности изображений непрозрачных объектов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 1; URL: www.science-education.ru/101-5525.
 15. Кузнецов, М.М. Повышение информативности непрозрачных объектов. [Текст] / М.М. Кузнецов, А.Н. Соснов, Н.К. Соснова // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2012. XIII Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2012» : сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 15–26 апреля 2012 г.). Новосибирск: СГГА, 2012. Т. 1. С. 103–106.

16. Кузнецов, М.М. Определение формы и размера эритроцитов при помощи метода псевдоцветового кодирования изображений. [Текст] / М.М. Кузнецов, А.А. Марач, П.И. Петров // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2013. IX Междунар. науч. конгр. : сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 15-26 апреля 2013 г.). Новосибирск: СГГА, 2013. Т. 1. С. 257-261.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО
СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS) В ПОИСКЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ В РАЙОНЕ ОЗЕРНОЙ СИСТЕМЫ КОЛИМА
(ЦЕНТРАЛЬНАЯ ФИНЛЯНДИЯ)**

Кулик Н.В., Хворов П.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
водных проблем Севера Карельского научного центра Российской
академии наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
минералогии Уральского отделения Российской академии наук

541af2aaa0b14

Поиск и разведка любых рудных месторождений требуют высоких затрат. И среди них золоторудные относятся к особо сложным по методике исследований и затратным по финансовым вложениям. С 1955-1956 гг. началось активное внедрение геохимических методов, основанных на комплексном изучении распределения и форм нахождения рудообразующих элементов и их спутников в эндогенных и экзогенных системах типовых геологических и ландшафтных условий рудных полей и месторождений, позволяющих установить количественные критерии прогноза и оценки месторождений по первичным, вторичным ореолам рассеяния и гидрогеохимическим аномалиям в районах с различными по составу и мощности покровными рыхлыми отложениями. Поиски по первичным и вторичным ореолам золота ведутся по ореолам самого золота, а также по ореолам элементов-спутников, имеющих вспомогательную роль при интерпретации состава золотоносного ореола. Для этих целей чаще всего используются медь, свинец, цинк и мышьяк [1].

В настоящий момент при использовании геохимических методов поиска золоторудных месторождений распространено использование ICP-MS для анализа почв, грунтов и донных отложений, и предполагает предварительное растворение проб. При определении валового состава используют либо разложение образцов смесью кислот в открытых системах, автоклавах или микроволновых системах, либо их сплавление при высоких температурах со смесью тетрабората и карбоната щелочного металла и последующее растворение сплава в разбавленных кислотах. Сложность и трудоемкость выше описанных процедур, а также

продолжительность пробоподготовки является существенным ограничивающим фактором для использования ICP-MS при большом количестве проб. Еще одним способом, позволяющим прямой анализ таких проб, но не получившим широкого распространения, является использование ICP-MS с лазерной абляцией [2]. Гидрогеохимический метод поисков рудных месторождений долгое время относился к «косвенному методу» и не находил эффективного применения в производственной практике. Пока в результате исследований не была установлена зависимость состава элементов-индикаторов водных потоков рассеяния, не только от состава сульфидного оруденения, но и от эродированности рудного выхода и интенсивности его окисления. В водах золоторудных полей концентрация золота увеличивается на порядок по сравнению с региональным фоном, а в водах месторождений - на два порядка, что позволяет эффективно применять гидрогеохимические поиски скрытых и глубокозалегающих золоторудных месторождений [3].

Предыдущий опыт работ показал, что в областях развития гумидных отложений обычные методы не дают результатов и появление в арсенале исследователей высокочувствительного метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) позволяет более детально отследить поведение "маркирующих элементов", отличающийся возможностью фиксировать содержания элементов практически на атомарном уровне. Существенным плюсом ICP-MS детектирования является небольшой объем пробы, так как для анализа достаточно нескольких миллилитров. Но условия отбора, хранения и транспортировки проб играют важную роль. Как правило, необходима консервация проб, для большинства элементов в качестве консервантов рекомендовано использовать азотную или хлористоводородную кислоты. В качестве контейнеров для отбора и хранения проб предпочтительны емкости из полиэтилена низкого давления, полипропилена и политетрафторэтилена [4-6]. Необходимо, также учитывать, что водные образцы как объекты анализа, достаточно многообразны: с одной стороны, это ультрапресные воды с чрезвычайно низким содержанием элементов, а с другой - различные подземные и морские воды, рассолы [7].

Целью работы являлось выявить эффективность использования масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для гидрогеохимических методов поисков золоторудных месторождений.

Опытно-методические работы проводились на базе полевой лаборатории геологоразведочной компании Mineral Exploration Network

(Finland) Ltd. Отбор проб осуществлялся в районе озерной системы Kolima, расположенной в северной части палеопротерозойского гранитного комплекса (центральная Финляндия). Район интереса приурочен к одной из главных тектонических структур Раахе-Ладожской разломной зоны.

Авторами данной работы отобрано и проанализировано методом ICP-MS 2600 проб природных вод (реки, озера, болота, ручьи).

Пробы отбирались в 40 мл контейнеры (пробирки) из полиэтилена низкого давления. Для удаления органических примесей (растений, животных, насекомых, ила) пробы фильтровались через мембранный фильтр (40 мкм), консервировались с использованием азотной кислоты (Nitric acid 65%, Suprapur, Merk).

Анализ проводился при помощи масс-спектрометра Agilent's 7700 Series ICP-MS, для получения количественных результатов применяли режим полуколичественного анализа с использованием кривой чувствительности масс-спектрометра и внутреннего стандарта (Semiquantitative), позволяющий проводить многоэлементное определение с относительной погрешностью менее 15-30% для большинства элементов. Для расчета содержания элементов с учетом матричного эффекта, в качестве внутреннего стандарта использовался – эрбий. Для мониторинга изменений кривой чувствительности масс-спектрометра, связанного с осаждением матричных элементов на рабочих поверхностях никелевых конусов интерфейса, приводящего к уменьшению пропускной способности и общему снижению чувствительности, был введен референс – периодически повторяемая проба природных вод с неизменным известным составом. Таким образом, замена никелевых конусов интерфейса производилась примерно через каждые 720 проб. Для устранения полиатомных интерференций применялась «реакционная» ячейка, заполняемая гелием. Время анализа 1 пробы – 3 минуты, при расходе газа 1 л/м. В день анализировалось от 180 до 360 проб.

Определяемое количество элементов 20: Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Nb, Mo, Pd, Ag, Sb, Te, W, Pt, Au, Hg, Pb, Bi.

Проведенные работы показали эффективность ICP-MS при анализе гидрохимических проб: анализируемые элементы были найдены во всех пробах в различных диапазонах концентраций (табл.)

Таблица 1. Результаты элементного анализа ICP-МС (ppb)

Элемент	максимальная концентрация	минимальная концентрация	средняя концентрация	предел обнаружения
Mn	16660,8754	0,1747	262,6537	0,00007
Co	119,5362	0,0023	1,7381	0,0001
Ni	19,6181	0,0414	1,8369	0,0001
Cu	65,8061	0,1419	2,6673	0,0002
Zn	628,9285	0,2663	14,1040	0,0003
As	170,9967	0,0202	3,7986	0,0006
Rb	151,5177	0,0337	4,5038	0,0001
Sr	623,3474	0,5949	46,1922	0,00002
Nb	1,4058	0,0003	0,0990	0,00006
Mo	119,4299	0,0035	0,4098	0,0003
Pd	0,1753	0,0003	0,0133	0,0005
Ag	0,5471	0,0007	0,0584	0,0001
Sb	1,3879	0,0012	0,0546	0,0003
Te	0,0114	0,0050	0,0079	0,0008
W	4,1700	0,0006	0,0273	0,0005
Pt	0,0205	0,0002	0,0028	0,0002
Au	0,4921	0,0012	0,0500	0,0002
Hg	23,5358	0,0036	0,7732	0,001
Pb	317,5668	0,0817	27,4773	0,00004
Bi	1,1774	0,0005	0,0635	0,00003

Авторами исследовались распределение в поверхностных водах литохимических индикаторов золоторудных месторождений с целью возможности их использования для поиска золота. При рассмотрении результатов картирования ICP-MS анализов природных вод по мышьяку, выявлен ореол рассеяния элемента на северо-западе, исследуемой площади, но для четкого представления о золотоносном ореоле этого явно недостаточно (рис.1).

Вынесенные на карту результаты по содержанию меди в природных водах, на исследуемом участке (рис.2), также дают представление об ореоле рассеивания меди на северо-западе, центральной и юго-восточной части данной территории, лишь на северо-западе,

соотносясь с результатами по мышьяку, сужают область поиска золотоносного ореола.

Ореол рассеяния серебра, при вынесении на карту (рис. 3) не дает однозначных результатов, так как максимальные концентрации элемента не совпадает с ореолами рассеяния меди и мышьяка.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные результаты распределения элементов-спутников в природных водах играют вспомогательную роль при интерпретации состава золотоносного ореола.

Вынесенные на карту результаты анализов ICP-MS по содержанию золота в природных водах на исследуемом участке (рис.4) совпали с полученными результатами по мышьяку и меди в северо-западной и центральной части района, и позволили уверенно выделить участки с повышенным содержанием золота.

В заключении можно сделать вывод, что гидрогеохимический метод поисков рудных месторождений с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для анализа природных вод может использоваться как экспресс-метод, дающий хорошие, контрастные результаты непосредственно по содержанию золота в природных водах. Метод не требует больших трудозатрат и может быть использован для поиска золоторудных месторождений. Однако, необходимо подчеркнуть, что перенос золота осуществляется в хлоридной форме, и для получения однозначных результатов о распространении золота необходимо учитывать распределение хлора, и других элементов, способных оказывать на него влияние. Таким образом, максимально полно полученные результаты по распределению элементов в природных водах играют важную вспомогательную роль при интерпретации состава золотоносного ореола.

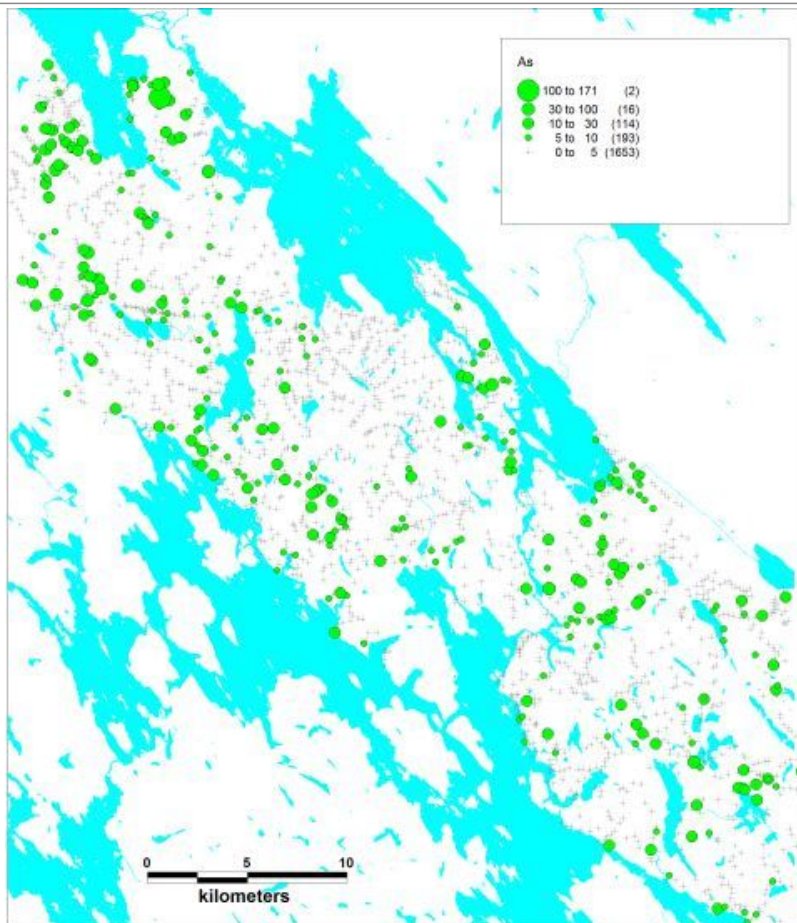


Рис. 1. Распределение результатов элементного анализа ICP-MS на исследуемой площади по мышьяку

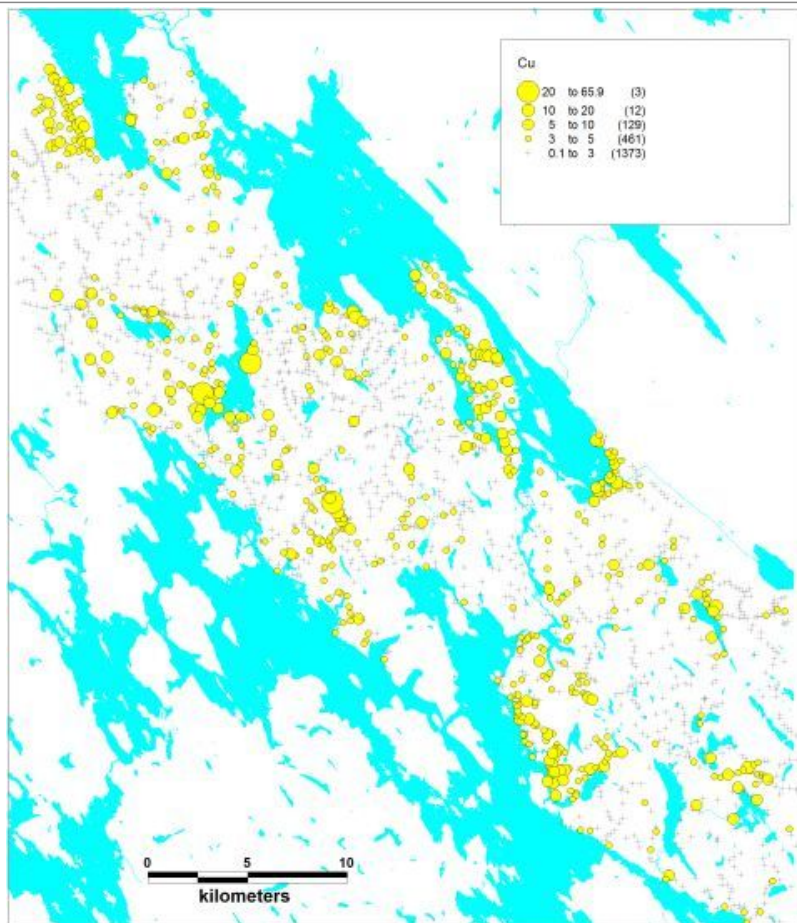


Рис. 2. Распределение результатов элементного анализа ICP-MS на исследуемой площади по меди

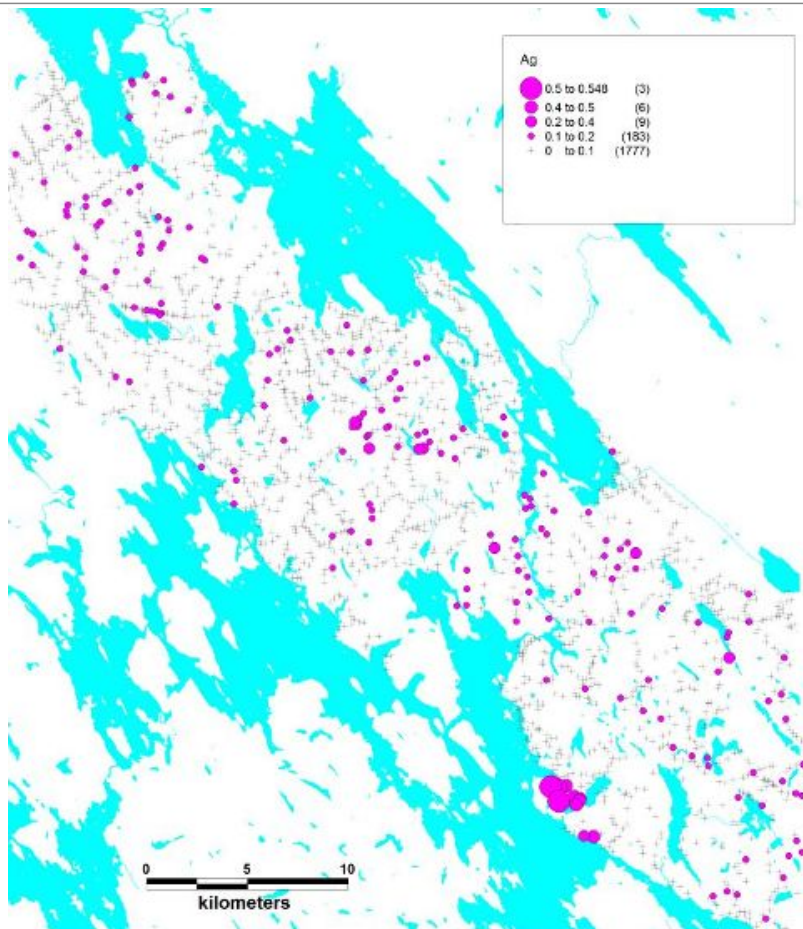


Рис. 3. Распределение результатов элементного анализа ICP-MS на исследуемой площади по серебру

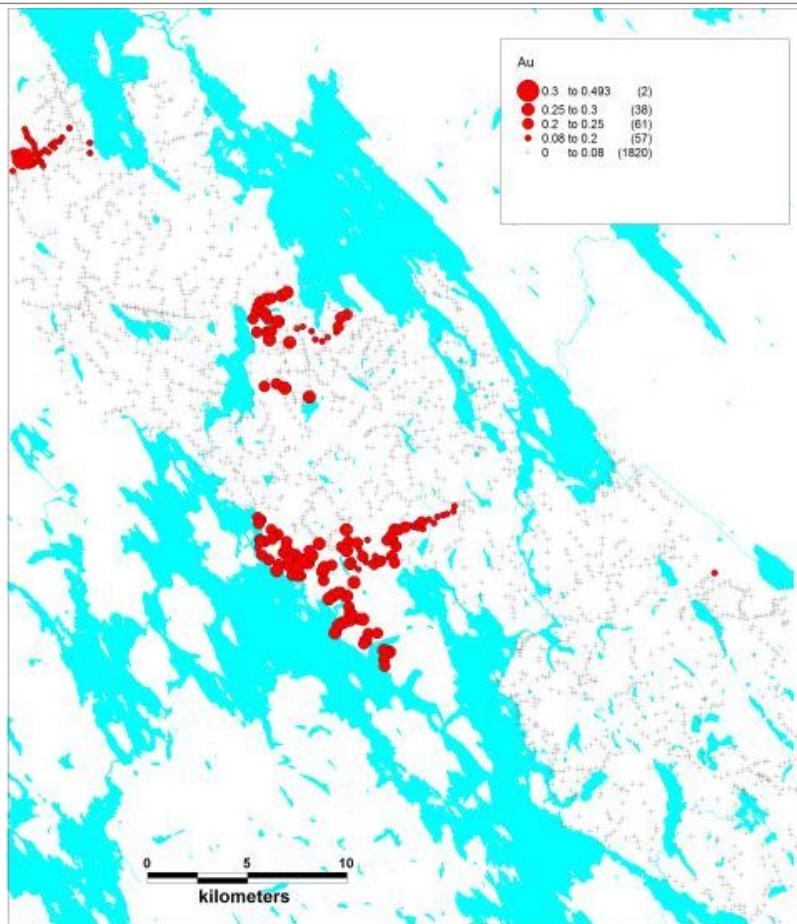


Рис. 4. Распределение результатов элементного анализа ICP-MS на исследуемой площади по золоту

Литература

1. Росляков Н.А., Нестеренко Г.В., Бимбереков А.П. и др. Золото в линейно-карстовых корах выветривания // Поведение рудогенных элементов в опорных профилях выветривания. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. 1982. С.41-60.
2. В. К.Карандашев, А. Н. Туранов и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / Заводская лаборатория. Диагностика

- материалов. - 2007. - Т. 73, N 1. - С. 12-22
3. Росляков И.А. Геохимия Au в зоне гипергенеза. Новосибирск: Наука, 1981.237 с.
 4. Adams P.V. Glass Containers for Ultrapure Solutions. In: Ultrapurity / Ed. M. Zieef, R. Speights. — N.Y.: Marcel Dekker, 1972. P. 293.
 5. Robertson D.E. Contamination Problems in Trace- Element Analysis and Ultrapurification. Ibid. P. 207
 6. Dahmen J., Englert K., Giebenhain G. International Laboratory — pacific rim edition, April/May. 1997.
 7. Шкинев В.М., Джераян Т.Г., Карандашев В.К., Аракчаа К.Д., Спиваков Б.Я. / ЖАХ. 2000. Т. 55. № 2. С. 153.

ГХ-МС-АНАЛИЗ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА СОПЛОДИЙ ХМЕЛЯ ОБЫКНОВЕННОГО

Кусова Р.Д., Плиева А.Ф.

Северо-Осетинский государственный университет
имени К. Л. Хетагурова

541db39a492c8

При ресурсоведческих исследованиях дикорастущих лекарственных растений равнинно-предгорных районов республики Северная Осетия-Алания в зоне широколиственных поемных лесов нами были выявлены значительные заросли одного из распространенных лекарственных растений хмеля обыкновенного (*Humulus lupulus* L.) [4]. Комплекс биологически активных веществ (флавоноиды, гормоны, витамины и др.) обуславливает противовоспалительные, капилляроукрепляющие, гипосенсибилизирующие и болеутоляющие свойства шишек хмеля. Галеновые препараты шишек хмеля имеют регенеративные, бактерицидные и фунгицидные свойства. Антимикробная активность шишек хмеля объясняется наличием горьких кислот гумуллона и лупуллона. Лекарственным сырьем хмеля являются соплодия («шишки») - *Lupuli strobilus* (Amenta *Lupuli*).

Шишки хмеля являются эффективным сырьем в приготовлении лекарственных препаратов, широко используемых при лечении многих заболеваний. Однако требования к качеству соплодий хмеля ограничиваются внешним видом, отсутствием неспецифического запаха, содержанием одного из главных компонентов горечи *a* - кислоты (гумуллона); допустимых примесей (семена, осыпавшиеся чешуйки соплодий и др.), общей золы и показателя влажности, что явно недостаточно лекарственного сырья используемое для лечебных целей. Следовательно, необходима стандартизация сырья хмеля по веществам, обеспечивающим его фармакологическую активность [5].

Цель исследования - изучить жирнокислотный состав липофильной фракции соплодий хмеля обыкновенного.

Объектом исследований служили соплодия хмеля обыкновенного, собранные в августе-сентябре, в районе Лесистого хребта на окраине с. Фиагдон РСО-Алания, когда они имели желтовато-зеленый цвет.

Липофильную фракцию получали из воздушно-сухого сырья методом циркуляционного экстрагирования в течение 3,5 часов в аппарате

Сокслета [2,3]. Фракцию, полученную хлороформно-метанольной смесью (1:2), промывали несколько раз дистиллированной водой для удаления водорастворимых компонентов и подвергали анализу согласно ниже приведенной методики.

Пробу подвергали кислому метанолизу в 1,2 N растворе хлористоводородной кислоты в метаноле в течение 1 часа при 80°C для высвобождения связанных в липидах жирных кислот, спиртов и стероидов [1,5]. Полученные продукты экстрагировали гексаном, высушивали и силилировали в БСТФА (N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид) для получения летучих производных спиртов, оксикислот и стеролов. Смесь эфиров вводили в инжектор ГХ-МС системы ИР-5973 Аджилент технологис (США) [1,5]. Для управления и обработки данных использовали штатные программы прибора. Хроматографическое разделение пробы осуществляли на капиллярной колонке с метилсиликоновой привитой фазой HP-5ms Хьюлет-Паккард. Длина колонки 25м, внутренний диаметр 0.25 мм. Режим анализа программированный, скорость нагрева термостата колонки - 5 град/мин в диапазоне 130- 320°C. Масс-спектрометр - квадрупольный, с ионизацией электронами (70эВ). Идентификацию веществ в пробах проводили с помощью штатных программ и библиотек масс-спектров прибора.

Результаты качественного и количественного состава жирных кислот соплодий хмеля обыкновенного приведены в таблице. С помощью газожидкостной хроматографии идентифицированы и количественно определены 22 жирной кислоты.

В жирнокислотном составе исследуемого растения доминирует гексадекановая кислота.

Установлено, что основными компонентами жирного масла являются гексадекановая (28,3%), линолевая (14,46) и олеиновая кислоты (12,45%).

Наименьшее количество жирных кислот составляют: нонадекановая (0,41%), тридекановая (0,48%) и изо-гексадекановая кислоты (0,56%).

Таким образом, полученные результаты будут использованы в дальнейшем для стандартизации соплодий хмеля обыкновенного.

Таблица 1. Состав жирных кислот липофильной фракции соплодий
хмеля обыкновенного

П/№	Жирные кислоты	Время	Площадь пика	% от суммы
1.	Додекановая	8.844	4194948	0,59
2.	Тридекановая	10.671	3393589	0,48
3.	Тетрадекановая	12.507	20637119	2,91
4.	Пентадекановая	14.305	14538794	2,05
5.	Изо-гексадекановая	15.435	3962988	0,56
6.	Гексадеценная	15.629	22733435	3,20
7.	Гексадекановая	16.159	20087414	28,30
8.	Изо-гептадеценная	16.925	17048870	2,40
9.	Гептадеценная	17.314	47605715	6,71
10.	Гептадекановая	17.767	36354905	5,12
11.	Линолевая	18.913	102601420	14,46
12.	Олеиновая	19.001	88330035	12,45
13.	Стеариновая	19.406	45016047	6,34
14.	Нонадекановая	20.956	2895450	0,41
15.	Эйкозановая	22.465	22344992	3,15
16.	Генэйкозановая	23.885	8332925	1,17
17.	Докозановая	25.300	22896056	3,23
18.	Трикозановая	26.602	7327308	1,03
19.	Тетракозановая	27.893	19741226	2,78
20.	Пентакозановая	29.112	4152295	0,59
21.	Гексакозановая	30.307	10092447	1,42
22.	Октакозановая	32.579	4564551	0,64
Сумма			709589929	100,0

Литература

1. Горошко О.А., Пахомов В.П., Самылина И.А., Никулина И.Н. Исследование состава шишек хмеля //Фармация, 2000.-№4,-С.48-50.
2. Государственная фармакопея СССР. 10-е изд. - М. Медицина, 1968. -1079с.
3. Кусова Р.Д., Лукьянчиков М.С. Изучение жирнокислотного состава масла плодов *Elaeagnus angustifolia*//Химия природ. соед. - 1989. № 6 - С.-845.
4. Кусова Р.Д. Экспедиционные исследования дикорастущих лекарственных растений горных районов РСО-Алания //Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: материалы 67 межрегион. конф. по фармации и фармакологии. - Пятигорск: Пятигорская ГФА, 2012. - С. 63-67.

РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР НА ОСНОВЕ ОДНОМЕРНОГО КООРДИНАТНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА

Лелюхин А.С.

Оренбургский государственный университет

5415c740bdf0a

Для анализа рентгеновских спектров обычно используют спектрометрические детекторы. Однако при решении задач мониторинга пучков тормозного излучения большой интенсивности применение спектрометрических детекторов сопряжено со значительными техническими трудностями, связанными с высокой концентрацией энергии излучения во времени и пространстве в широком энергетическом диапазоне.

Тот факт, что характер затухания тормозного излучения в веществе полностью определяется его спектральным составом и физическими свойствами среды распространения позволяет поставить задачу восстановления спектрального состава излучения по регистрируемой кривой ослабления при известных параметрах среды распространения. Для регистрации кривых ослабления можно использовать линейные координатно-чувствительные детекторы, экспонируемые вдоль линии размещения каналов детектирования. В этом случае отдельные микродетекторы линейки одновременно будут играть роль чувствительных элементов и фильтров.

Структурная схема рентгеновского спектрометра, построенного на основе линейного GaAs - детектора, приведена на рисунке 1.

Линейный GaAs - детектор содержит 128 каналов детектирования шириной 200 мкм. Кривая ослабления формируется путем усреднения сигналов микродетекторов по столбцам изображения за время экспозиции. Глубина квантования яркостного сигнала - 2^{16} .

На рисунке 2 представлены изображение, зарегистрированное в пучке рентгеновского излучения, генерируемого диагностической рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом, и соответствующая одной из строк изображения кривая ослабления.

При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать конструктивные особенности системы детектирования, поскольку поле рассеянного излучения, возбуждаемого в элементах конструкции, может в значительной степени влиять на характер затухания излучения в

объеме детектора. Так, для кривой ослабления, приведенной на рисунке 2, эффективная энергия пучка должна составлять примерно 73 кэВ, что соответствует суммарной фильтрации более 20 мм алюминия и не согласуется с условиями эксперимента. Причиной расхождений является то, что плата детектора размещена на массивном металлическом радиаторе, являющемся источником рассеянного излучения.

Для учета рассеянного излучения необходимо вводить коррекцию по каждому из каналов детектирования. Корректирующая функция может быть найдена путем регистрации сигналов с детектора, затененного во время экспозиции свинцовой пластиной. В этом случае в детекторе формируется распределение, отвечающее полю рассеянного излучения.

На рисунке 3 приведены: кривая ослабления $I_r(n)$, построенная по усредненным экспериментальным данным (рис. 2а); график корректирующей функции $f_c(n)$; и кривая ослабления $I_c(n)$, полученная после введения коррекции.

Для восстановления спектральных распределений по регистрируемым кривым ослабления использовался комплекс программных модулей X-raySRT [1], реализующий алгоритм минимизации направленного расхождения [2]. Начальное приближение спектра задавалось в виде гамма распределения [3].

Спектр излучения, восстановленный по скорректированной кривой ослабления, приведен на рисунке 4.

По восстановленному спектральному распределению были рассчитаны параметры рентгеновского пучка: первый слой половинного ослабления ($СПО_1$) - 4.6 мм алюминия; второй слой половинного ослабления ($СПО_2$) - 7.1 мм алюминия; эффективная энергия пучка - 40.1 кэВ; коэффициент однородности излучения - 0.64.

Таким образом, экспериментально продемонстрирована возможность построения рентгеновского спектрометра на базе линейного GaAs - детектора. Показано, что спектр тормозного излучения может быть восстановлен по кривым ослабления, построенным с учетом влияния полей рассеянного излучения. Предложенная схема измерения может использоваться для решения задач контроля параметров рентгеновских диагностических аппаратов.



Рис. 1. Структурная схема рентгеновского спектрометра.

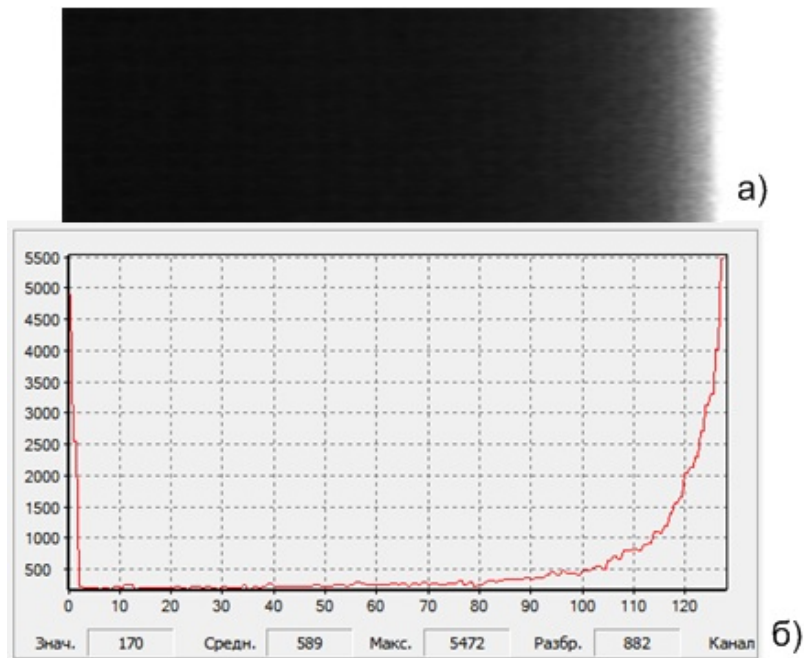


Рис. 2. Рентгеновское изображение, зарегистрированное при анодном напряжении 110 кВ и суммарной фильтрации излучения 3 мм в алюминиевом эквиваленте (а); кривая ослабления (б).

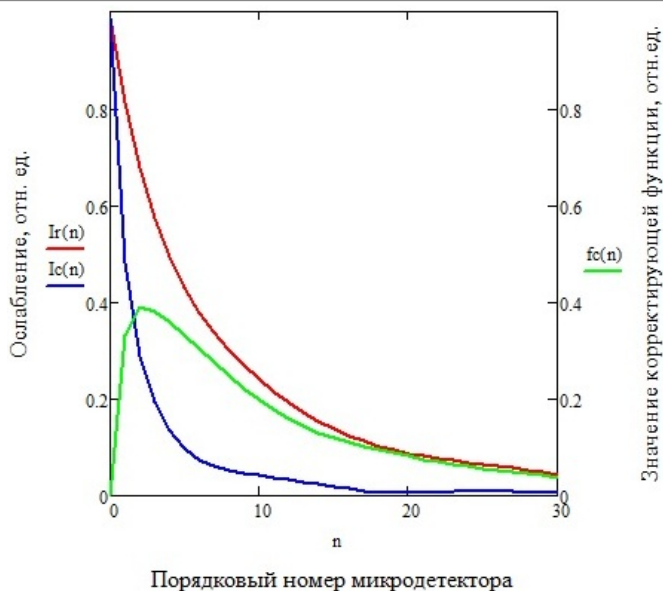


Рис. 3. Кривые ослабления и корректирующая функция.

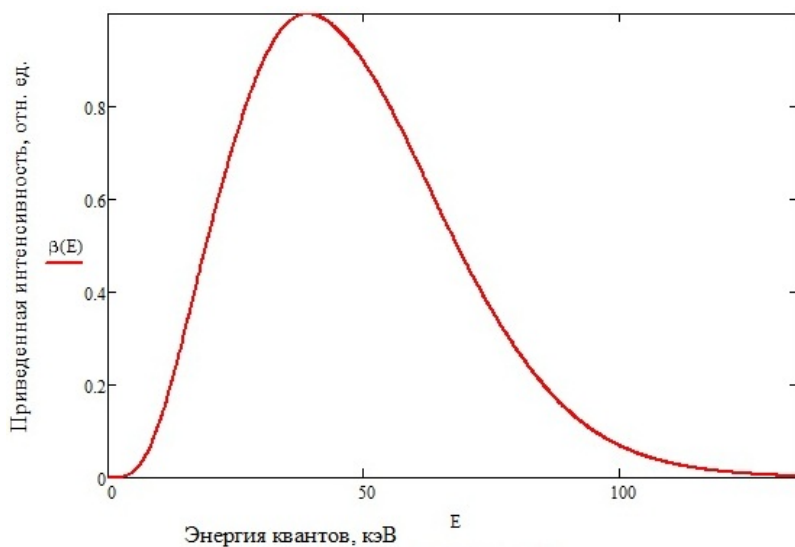


Рис. 4. Спектр излучения, восстановленный по скорректированной кривой ослабления (условия возбуждения - анодное напряжение 110 кВ, суммарная фильтрация 3 мм алюминия).

Литература

1. Лелюхин А.С., Муслимов Д.А., Таисов М.В., Аджиева М.Д. "Комплекс программных модулей для восстановления спектра тормозного излучения методом минимизации направленного расхождения". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611219 от 28.01.2014. Федеральная служба по интеллектуальной собственности. Россия.
2. Тараско М.З. Метод минимума направленного расхождения в задачах поиска распределений. Препринт ФЭИ № 1446. Обнинск, 1983, 16с.
3. Лелюхин А.С., Муслимов Д.А., Аджиева М.Д. Реконструкция спектральных распределений тормозного излучения по кривым ослабления // VI Троицкая конференция «Медицинская физика и инновации в медицине» (ТКМФ-6) Сб. трудов конференции. - Троицк, 2014. - С. 204 - 206. ISBN 978-5-89513-351-4

**СПЕКТРАЛЬНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗЛУЧЕНИЙ ОРГАНИЗМА В ОЦЕНКЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И ПСИХИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
ЧЕЛОВЕКА**

Литаева М. П., Петраш В. В., Ильина Л. В.

ООО «Сенсормед», Санкт-Петербург, Россия,
Научно-исследовательский институт промышленной и морской
медицины Федерального медико-биологического агентства,
Санкт-Петербург, Россия

5412c1a548ae1

Каждая многоатомная молекула - есть набор связанных атомарных осцилляторов, интегрированных в единый молекулярный осциллятор. С такой же позиции, т. е. как некую совокупность взаимодействующих осцилляторов, можно рассматривать кластер, кристалл и, в целом, любой макрообъект. Различные виды молекулярных деформаций и наличие примесей вызывает осцилляции со специфическими частотными модами. Комбинации подобных мод создают общий набор частотных спектров объекта и его собственное функциональное качество. При этом каждая отдельная мода, которой соответствует определенное направление поляризации, ведет себя подобно независимому осциллятору [1,2].

Рассматривая биологические ткани как осциллирующие системы, следует отметить, что большинство из них в своей структурной организации не являются пространственно гомогенными, а представляют периодические нелинейные среды, включающие слоистые, пленочные и ячеистые микроструктурные построения. При этом живая материя является активной динамической системой и поскольку микро- и макромолекулярные движения совершаются ее электрически заряженными и поляризованными элементами, о ней можно говорить как об осциллирующей системе структурно организованных электрических зарядов, формирующей акустоэлектрические сигналы, частотный спектр которых распространяется до $10^8 - 10^{13}$ Гц [3,4,5]. Анализ процессов, происходящих в таких осциллирующих системах, резонно производить с позиций физики нелинейных сред и взаимодействий квазичастиц (фотоны, плазмоны, фононы, магнетоны и др.).

Целостность сложной системы, такой как биологическая, с

многообразием непрерывно протекающих метаболических процессов, может быть обеспечена только за счет гармонического сочетания структурных элементов и согласованности их функции. Структурно-функциональная согласованность всей совокупности элементов живого организма - основа, на которой физиологические регуляторные функции (нервная, гуморальная) выступают как производные. Эта основа живого организма формируется в процессе его морфогенеза как функционально устойчивая целостная система метаболически связанных осциллирующих элементов клеточного и субклеточного уровней [1]. Одним из ведущих биометрических полей, которые характеризуют человека и процессы, протекающие в его организме, является электрическое поле. Электрическое поле, как одна из составляющих электромагнитного поля, наиболее полно отображает собственную динамику процесса и его изменение во времени.

Организм человека представляет собой крайне сложную, динамическую структуру с постоянно изменяющимися связями как внутренними, так и внешними. Каждая из всей совокупности структур организма от клеточного и субклеточного уровня до органов и функциональных систем имеет свой характерный спектрально-фазовый набор - «персональную спектрально-фазовую картину». Малейшие изменения в структурной организации живого организма проявляются в изменении гомеостаза и при достижении определенного порога приводят к развитию патологических процессов, формирующих новый тип «спектральной-фазовой картины», отражающей патологические перестройки в системе тканей и органов. При этом хорошо известно, что психологические проблемы напрямую влияют на патогенез большинства заболеваний. Для анализа патогенетических звеньев необходимо учитывать работу вегетативной нервной системы и таких структур головного мозга, как эпифиз, гипоталамус, гипофиз, таламус.

Современные медицинские диагностические аппаратно-программные системы позволяют хранить в базе данных спектрально-фазовые картины нормы и патологии тканей, органов и функциональных систем, симбиотов, лекарственных форм и химических соединений и сопоставлять их с динамикой спектрально-фазовых характеристик организма пациента. К последним достижениям медицинских технологий в этом направлении можно отнести «Комплекс медицинский экспертный (КМЭ)» фирмы CME SWISS AG (Швейцария, Словакия) [6]. Комплекс реализует инновационную технологию сканирования и спектрально-динамического (фазового) анализа низкоинтенсивных (на уровне ≤ 1 мкВ) акустоэлектрических сигналов, отражающих

физиологические процессы организма в норме, при патологических процессах и при выполнении функциональных проб адекватных задачам деятельности обследуемого контингента (время на одно полное обследование – не более 2 мин.).

Многочисленные процессы, происходящие в организме и в окружающем мире, создают фоновое шумообразное электрическое поле. Прямой анализ шумообразных, стохастических процессов не возможен из-за неопределенности высокой степени, которая характерна для динамики этих процессов. По этой причине в аппарате КМЭ применен метод цифрового преобразования естественного шумового фонового электрического поля в его цифровую многомерную модель. Анализ сходимости характеристик спектрально-динамических картин из базы данных и реальных спектрально-фазовых характеристик организма определяется методом wavelet-преобразований, при этом использование большого количества (3 млн. 700 тыс.) динамических фазовых плоскостей в исследуемом сигнале позволяет создать минимальный необходимый динамический спектральный «портрет» исследуемого объекта [6].

Спектрально-динамический анализ дает возможность получать в режиме реального времени необходимую для экспресс-контроля информацию о наличии или отсутствии патологий, функциональном и психическом состоянии пациента.

Литература

1. Петраш В.В., Кубасов В.А., Ильина И.В., Никитюк И.Е., Штрупп Б.М. Резонанс в механизмах взаимодействия морфологических форм живой природы // Труды XVIII междуна. конф. «Новые информационные технологии в медицине, биологии, фармакологии и экологии», Украина, Крым, Ялта-Гурзуф, 2010. – Т.2. – С. 64-66.
2. Петраш В.В. Теоретическая биология сознания. – СПб.: Интан, 2003. – 128 с. (<http://medinfo.ru>)
3. Аносов А.А., Пасечник В.И. Одномерные обратные задачи акустотермографии и СВЧ-радиометрии // Акустический журнал. –1994. – Т.40, № 5. – С. 743-748.
4. Фрелих Г. Когерентные возбуждения в биологических системах // Биофизика. – 1977. – Т.22, № 4. – С. 743 – 744.
5. Jafary-Asl A.H., Smith C.W. Biological dielectrics in electric and magnetic fields // Ann Rept Conf. Elect. Insul. And Dielect. Phenom, Back Hill Falls, 16-20 Oct., 1983. – New York, 1983. – P. 350-355/
6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cmeswiss.com/> (дата обращения: 28.01.14).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГИПЕРИЦИНА В СОСТАВЕ ТРАВЫ ЗВЕРБОЯ СПЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Ломовский И.О., Политов А.А.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

5411450с34ad6

Трава зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*) содержит уникальные антиоксидантные вещества нафтодиантронового ряда, определяющие свойства ряда медицинских и косметических препаратов. Основными диантроновыми соединениями травы зверобоя являются гиперин, псевдогиперин, протогиперин, протопсевдогиперин.

Основным из нафтодиантроновых соединений считается гиперин. Фенольные группы в гиперине проявляют кислотные свойства и могут нейтрализоваться щелочами с образованием солевых форм гиперина.

Последнее два десятка лет проводится активное изучение и расширение рынка препаратов, полученных из экстрактов травы зверобоя.

Нафтодиантроновые соединения растворимы в большинстве органических растворителях. В воде гиперин растворим только при щелочных значениях pH [1], поэтому его биодоступные препараты обычно содержат растворимую солевую форму гиперина.

Нафтодиантроновые соединения содержатся в надземной части растений в количестве до 1 % масс.

Поскольку гиперин быстро деградирует в растворах исследования проводились с помощью экспрессных спектроскопических методов.

Экспериментальная часть

Использованные вещества

В качестве стандарта использовался гиперин *Hypericin primary reference standard* (87,68%, cas 548-04-09, HWI Analytik HMBH, Germany). Остальные реагенты имели чистоту не менее ХЧ. Все использованные растворители имели квалификацию “для хроматографии”. Растительное сырье предоставлено Центральным Сибирским ботаническим садом СО РАН, (г. Новосибирск) и соответствует ГОСТ 15161-93.

Микрокристаллическая целлюлоза марки Biofloc HV (Tembec, USA, 93 wt. % cellulose, 7 wt. % water) использовалась для моделирования матрицы растительного сырья — травы зверобоя.

Получение экстракта, обогащенного гиперидином.

Исчерпывающую экстракцию растительного сырья провели согласно методике [2], по которой трава зверобоя дважды экстрагируется метанолом при озвучивании в течение 30 минут. Специальными экспериментами показано, что озвучивание сокращает время экстракции с 8 часов до 30 минут, деградация действующих веществ не происходит. Экстракт выпаривали при пониженном давлении и комнатной температуре до 50 кратного уменьшения объема. Полученный концентрат фракционировали методом колоночной хроматографии. В качестве неподвижной фазы использовался силикагель 5 мкм, с обращенной поверхностью. В качестве элюента использовалась смесь ацетонитрил - вода. Фракции изучались спектрофотометрическим методом. Фракция, имеющая пик поглощения на 590 нм, изучалась методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Agilent 1100 Series LC/MSD. Полученные масс-спектры соответствуют молекулярным ионам протопсевдогиперидина, псевдогиперидина, протогиперидина, гиперидина.

Получение модельных твердофазных образцов для люминесцентно - микроскопического анализа.

Навеску микрокристаллической целлюлозы с реагентами (добавками) обрабатывали механически в мельнице активаторе Spex 8000 (CentriPrep Corp., USA).

Загрузка шаров диаметром 3 мм в стандартный стальной барабан составляла 60 г. Время активации 10 мин.

Механохимическая обработка сырья проводилась в смеси с реагентами различной щелочности. В качестве реагента использовались порошки NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, NaH₂PO₄, содержащиеся в смеси 6% по массе от порошка целлюлозы. Полученный порошковый продукт компактировали на гидравлическом прессе при давлении 30 кг/см².

На спрессованный образец наносилась капля раствора гиперидина. Капля высушивалась на воздухе. Полученный образец подвергался люминесцентно - микроскопическому анализу.

Механическая обработка растительного сырья.

Высокоинтенсивная механическая активация проводилась в планетарной центробежной мельнице-активаторе АГО-2 с водяным охлаждением, использовались стальные барабаны и шары. Загрузки воздействующих тел - шаров диаметром 5 мм в стандартный стальной барабан АГО-2 составляли 200 г. Время активации 2 минуты. Расчетное ускорение шаров в точке отрыва - 200 м/с², энергонапряженность 5 Вт/г. Механохимическая обработка низкой интенсивности проводилась в

атриторе, аналогичном 01-HD Lab Attritor, производимым фирмой "Courtesy of Union Process", США. Термостатирование барабана проводилось азотом или водой. Загрузка шаров диаметром 15 мм - 2000 г, время активации 15 мин., частота вращения водила 200 об/мин., энергонапряженность - 1 Вт/г [12].

В качестве реагента использовался NaOH в количестве 6% от массы от целлюлозы.

Люминесцентно-спектроскопический анализ проводился на микроскопе -спектрофотометре МСФУ-6 ЛОМО, СПб Россия). Полоса возбуждения люминесценции вырезалась стеклянными светофильтрами из спектра ртутной лампы ДРШ-200. Все спектры, приведенные в работе, снимались при комнатной температуре и исправлялись с учетом аппаратной функции прибора и спектральной чувствительности ФЭУ.

Результаты и обсуждение

Спектр люминесценции гиперицина, адсорбированного на целлюлозе

Исследован спектр люминесценции гиперицина, адсорбированного на целлюлозе с добавками различной кислотности. Данные представлены на рис. 1.

Интенсивность люминесценции гиперицина в твердой фазе примерно на порядок меньше, чем в растворе. Спектр люминесценции вещества определяется электронными переходами, возможными в данном веществе. Молекулы органических соединений в твердой фазе связаны друг с другом в основном слабыми взаимодействиями, что незначительно влияет на строение электронных уровней. Поэтому обычно люминесценция для органических соединений в твердой фазе и в растворе не должна сильно отличаться. Однако в случае сорбции на целлюлозу наблюдаются изменения спектра люминесценции.

Гиперицин в растворе имеет максимум излучения на 603 и 655 нм. В результате сорбции гиперицина на целлюлозу без добавок происходит незначительный сдвиг полос излучения, пики поглощения расположены при 602 и 650 нм, соответственно.

Сорбция гиперицина на целлюлозу с кислотными добавками приводит к значительным изменениям в наблюдаемом спектре люминесценции. Так при сорбции на целлюлозу с NaH_2PO_4 пики сдвигаются в коротковолновую область 697 и 646, соответственно. При сорбции на целлюлозу с щелочными добавками спектр сдвигается в длинноволновую область. При увеличении кислотности добавки пики сдвигаются сильнее. Особенно сильно сдвигается пик с 650 нм до 670.

При увеличении кислотности изменяется относительная

интенсивность линий в спектре люминесценции. В растворе пик при 605 нм значительно выше, чем при 655 нм. У гиперидина, сорбированного на целлюлозу без добавок и с NaH_2PO_4 , интенсивности этих двух пиков практически сравнимы. У образцов с щелочными добавками интенсивность пика при 670 нм значительно больше, чем при 600 нм.

Данные изменения могут быть объяснены изменением кислотно-основной формы гиперидина. В момент нанесения капли раствора на подложку, щелочь из целлюлозной матрицы растворяется в капле, реагирует с гиперидином и переводит его в солевую форму. После чего на поверхности происходит сорбция соли.

Сравнение характеристик полученных спектров люминесценции с литературными данными о спектрах люминесценции различных форм гиперидина позволяет сделать вывод о том, что форма гиперидина, адсорбированного на целлюлозе, сильно зависит от кислотности таблетки-подложки. Так при сорбции на целлюлозу без добавок и с кислотной добавкой в основном сорбируется димерная форма гиперидина, в то время как при повышении щелочности подложки гиперидин сорбируется в форме анионов.

Таким образом, метод люминесцентной спектроскопии дает возможность контролировать образование щелочной формы и степень протонирования гиперидина в твердой фазе.

В растительном сырье кроме гиперидина одержатся его аналоги, имеющие близкий спектр поглощения и люминесценции. Смесь данных соединений может иметь отличия в спектре излучения из-за взаимного влияния нафтодиантроновых соединений друг на друга и влияния других компонентов. Для исключения такого эффекта получен экстракт из растительного сырья, затем методом колоночной хроматографии выделена фракция с повышенным содержанием суммы нафтодиантроновых соединений. Фракция наносилась на целлюлозу с добавками различной щелочности. Спектры люминесценции суммы нафтодиантроновых соединений из травы зверобоя на целлюлозе представлены на Рис. 3.

Видно, что в случае экстракта изменения спектра аналогичны случаю чистого гиперидина. Происходит изменение относительно интенсивности полос при 600 и 650 нм. Однако существует несколько особенностей. Так, например, для образца с NaHCO_3 полоса излучения при 670 нм очень слабая и значительно меньше, чем при 599. На чистом гиперидине пик сдвинут в коротковолновую область на 20 нм и имеет интенсивность значительно больше, чем при 600 нм. В случае чистом гиперидине при увеличении кислотности подложки происходило

постепенный сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область. На образцах с экстрактом изменение не зависит от кислотности. Так образцы с NaHCO_3 , Na_2CO_3 имеют сдвиг в пиках поглощения с 650 до 670 нм, однако в образце с NaOH пики имеют такую же длину волны, как и чистый гиперин. Известно, что гиперин легко образует агломераты со своими молекулами и молекулами подобных веществ. Возможно, данные особенности проявляются вследствие взаимодействия гиперина с другими соединениями нафтодиантронового ряда. Поскольку все соединения нафтодиантронового ряда имеют достаточно сильное поглощение в области 500-700 нм, изменения спектра также можно объяснить частичным поглощением люминесцентного излучения другими молекулами.

Полученные данные показывают, что другие нафтодиантроновые соединения в незначительной степени искажают спектр люминесценции гиперина и его изменения при реакции нейтрализации.

Спектр люминесценции растительного сырья

Изучен спектр люминесценции исходного растительного сырья и сырья после механохимической обработки со щелочью (Рис. 3). В области 500- 700 нм имеются отличия от спектров чистого вещества и спектров экстракта. Интенсивность пика при 600 нм меньше и сам пик перекрывается "крылом" более интенсивного пика так, что сложно определить его максимум. Четко выражен пик при 670 нм.

Видно, что спектр исходного растительного сырья наиболее близок к спектру гиперина на нейтральной или слабокислой целлюлозе. Следовательно гиперин в растительном сырье находится в кислой форме, в виде протонированной молекулы.

При механической активации растительного сырья при температуре 10 и 98 °С происходит изменение спектра люминесценции, аналогичное изменениям в чистом веществе при взаимодействии со щелочами, что свидетельствует о изменении кислотно-основной формы гиперина. В данном случае гиперин изначально находился в растительном сырье, а щелочь вносилась в систему твердофазным методом механохимической активации. Таким образом, можно утверждать, что реакция нейтрализации произошла непосредственно при обработке смесей порошков растительного сырья и щелочных добавок.

Механизм твердофазной нейтрализации органических кислот пока окончательно не выяснен. Однако достоверно известно, что следовые количества растворителя, главным образом воды, способствуют процессам массопереноса и ускоряют протекание гетерогенной реакции [3]. Полученные данные доказывают возможность контролировать

протекание механохимической реакции нейтрализации в матрице растительного сырья и кислотно-основную форму гиперидина методом люминесцентной спектроскопии.

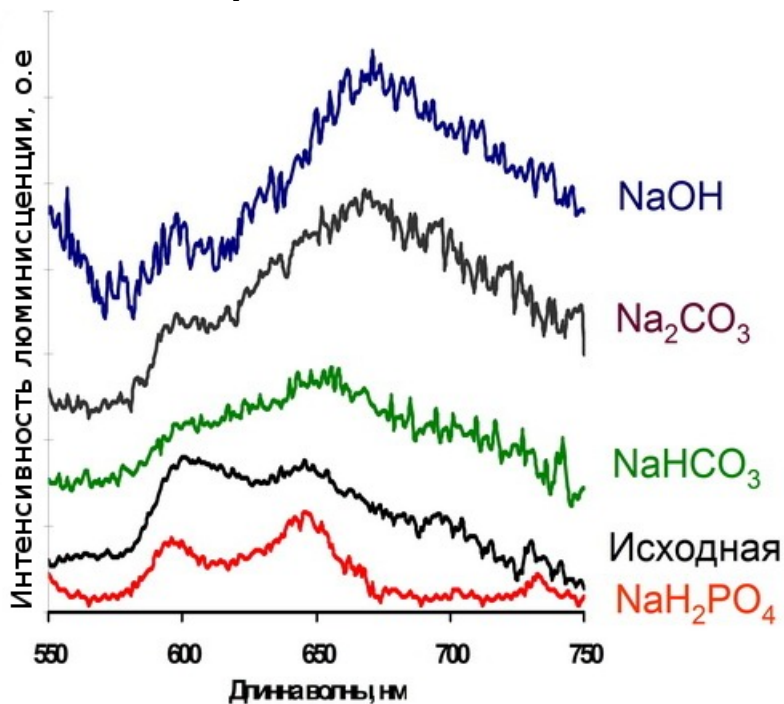


Рис. 1. Спектр люминесценции гиперидина, адсорбированного на целлюлозе с добавками различной кислотности

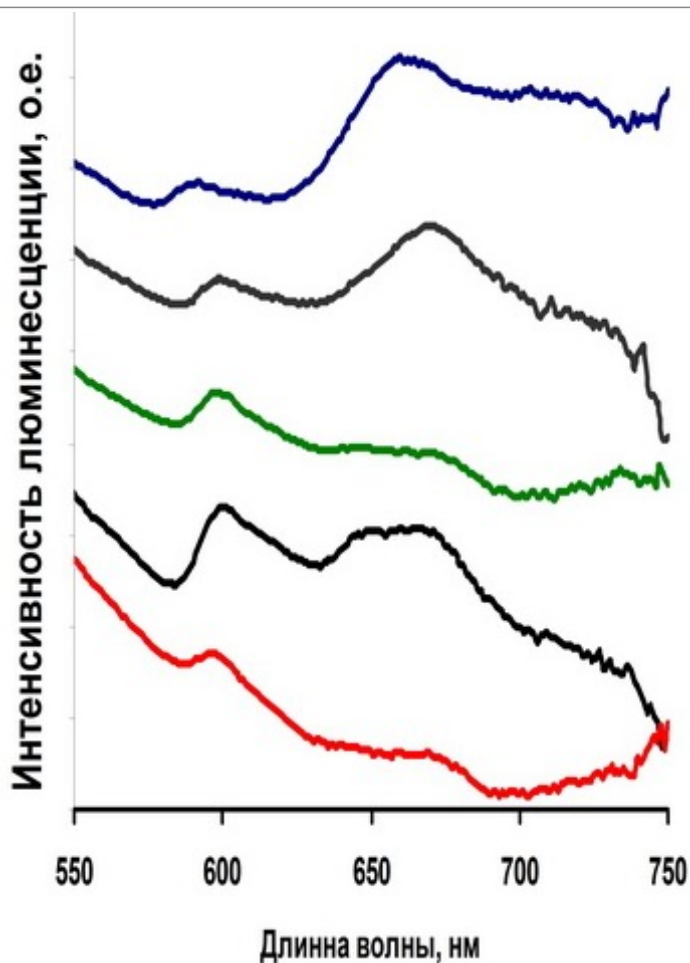


Рис. 2. Спектр люминесценции экстракта растительного сырья, адсорбированного на целлюлозу с добавками различной кислотности

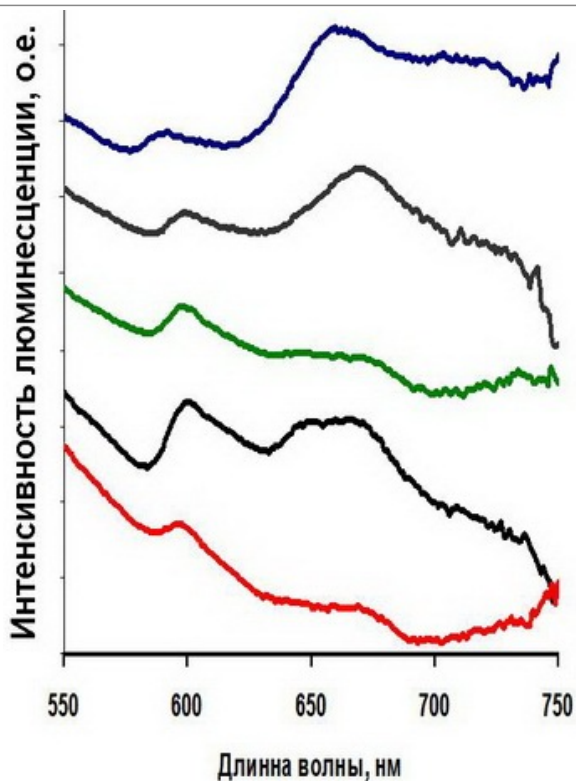


Рис. 3. Спектр люминесценции растительного сыра

Литература

1. Vollmer J.J., Rosenson J. Chemistry of St. John's Wort: Hypericin and Hyperforin // J. of Chem. Edu., 2004, V. 81, N. 10, p. 1450-1456
2. Wenkui, L., Fitzlof, K.F. High performance liquid chromatographic analysis of St. John's Wort with photodiode array detection // J. Chromatography B. - 2001. - V. 765. - Iss. 1. - P. 99-105.
3. Avvakumov, E., Senna, M., Kosova, N. Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis for New Chemical Technologies // Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001. -- 200 p.

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ФОСФАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ С ОКСИГИДРОКСИДАМИ
ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Лубенцова К. И., Пастухов А. В., Даванков В. А.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

540ес610d950a

Неизбежным следствием современного этапа развития цивилизации является резкое возрастание количества различных антропогенных отходов, приводящее к массовому загрязнению поверхностных и подземных вод. В частности, вследствие широкомасштабного производства и применения фосфорных удобрений речные стоки ежегодно выносят в мировой океан до 6.5 млн. т фосфора, главным образом в виде фосфат-ионов. В процессах биологической очистки фосфорсодержащие соединения удаляются не полностью: содержание фосфора в сточных водах сохраняется на уровне 1.0 - 3.0 мг/л, что превышает значения ПДК по фосфору в 2-5 раз и является одной из главных причин эвтрофикации водоемов. В связи с этим актуальной является разработка новых сорбционных материалов для очистки воды от соединений фосфора. В настоящей работе исследуются новые композитные сорбенты [1, 2] на основе сверхшитых полистиролов различного типа: неионогенных – микропористого MN-270 и бипористых MN-200 и MN-202, ионогенных – бипористых катионита MN-600 и анионита MN-100, и стирол-дивинилбензолные аниониты A500PS и A100 фирмы «Purolite», импрегнированные оксигидроксидами железа.

Оксигидроксиды железа, обладающие высоким сродством к фосфат-ионам [3-5], осаждали в полимерной матрице, содержащей раствор трихлорида железа, действием щелочи. Содержание железа в композитах составило от 15 до 26 масс.%. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы оксидов в композитах имеют размеры около 1.5 нм. Сорбцию фосфат-ионов из разбавленных водных растворов на композитах изучали в статическом и динамическом режиме. Концентрацию фосфат-ионов определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр «Unico», длина волны 890 нм). Использовалась модифицированная экспресс-методика определения фосфатов в виде молибдофосфорной гетерополикислоты,

восстановленной аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмянивоокислого калия ($K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5H_2O$) [6]. Сорбцию фосфат-ионов $(HPO_4)^{2-}$ на композитных сорбентах проводили в статическом режиме (28 °С, 4 час.) из изотонического раствора (натрий-фосфатный буфер «PBS», pH=7.4). Установлено, что исследуемые композиты сорбируют до 23 мг/г фосфат-ионов из растворов с концентрацией $(HPO_4)^{2-}$ 1142 мг/л (Табл.).

Таблица 1. Свойства исходных и композитных сорбентов с оксигидроксидами железа

Сорбент	Fe, масс.%	Оксиды железа, масс.%	Сорбция $(HPO_4)^{2-}$, мг/л
MN-270	-	-	3.0±1
MN-270-композит	16.9	29.4	4.0±0.5
MN-200	-	-	3.5±0.2
MN-200-композит	16.7	29.9	20.0±4
MN-202	-	-	1.7±0.2
MN-202-композит	15.5	33.3	21.1±0.2
MN-600	-	-	2.9±0.2
MN-600-композит	12.9	34.1	22.6±0.2
MN-100	-	-	0
MN-100-композит	19.0	40.7	23±3

В динамических условиях из растворов Na_2HPO_4 в водопроводной воде с концентрацией 20 мг/л ионов $(HPO_4)^{2-}$ лучше всего сорбирует фосфат-ионы композит на основе анионита A500PS, содержащий 21.5% железа. При пропускании через микроколонку объемом 1.1 мл 600 мл этого раствора со скоростью 90 мл/ч фосфатные ионы удаляются до уровня ПДК (3.5 мг/л). В еще большем количестве фосфат-ионы сорбируются такими композитами из растворов в деминерализованной воде. Ионы $(HPO_4)^{2-}$ полностью удалялись из 1500 мл такого раствора при пропускании через колонку с той же скоростью. Композиты, максимально заполненные фосфатными ионами, регенерировали промывкой щелочным раствором. Эффективность работы колонки не снижалась после четырех циклов сорбции-регенерации. Таким образом, в результате проведенных исследований разработана экспрессная методика определения фосфат-ионов для изучения процессов сорбции фосфатов из разбавленных водных растворов. Установлено, что композитные сорбенты с оксигидроксидами железа перспективны для использования в системах водоочистки при удалении соединений

фосфора до уровня ПДК.

Литература

1. V.A. Davankov, M.P. Tsuyrupa. *Hyperscrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Synthesis, Properties, Structure, and Application.* Elsevier, 2010, 672p.
2. К.И. Лубенцова, Л.А. Павлова, А.В. Пастухов, В.А. Даванков. Сорбционные и хроматографические процессы, 2014, 14(4), 591-600.
3. С.И. Печенюк и др. Журн. физ. химии, 2006, 81(8), 1473-1478.
4. С.И. Печенюк *Успехи химии*, 1992, 61(4), 711-733.
5. D.E. Yates et al *J. Colloid and Interface Science*, 1975, 52(2), 222-228.
6. Е.М. Басова, В.М. Иванов. *Вестник Московского университета, Сер.2, Химия*, 2012, 53(3), 165-179.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОДУКТА У ШКОЛЬНИКОВ

Мазанова Н.Н., Горелова Ж.Ю., Баканов М.И., Летучая Т.А.,
Плац-Колдобенко А.Н.

ФГБНУ "Научный Центр Здоровья Детей",
НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков

541055df50e5d

Важное значение в период активного роста и развития детей и подростков имеет полноценное питание, когда формируются основные функции организма, изменяются физиологические, метаболические и иммунологические механизмы, определяющие здоровье в последующей жизни. По данным НИИ ГиОЗДиП в настоящее время 18% учащихся г. Москвы имеют избыточную массу тела. Аналогичные данные приводятся и по другим регионам. Наряду с ожирением, каждый 14-й подросток имеет дефицит массы тела, а в отдельных регионах этот процент составляет 30-35%. Правильное сбалансированное питание является главным фактором в поддержании здоровья и физического развития в допризывном периоде у юношей, влияет на становление репродуктивной функции у девушек, способствует высокой работоспособности, адаптации, устойчивости к воздействию неблагоприятных внешних факторов. Быстрый рост и интенсивное развитие подростков во время обучения требует активного восполнения повышенных потребностей организма с пищей (витаминов, минеральных солей и микроэлементов). Для алиментарного статуса подростков характерны низкие значения ряда нутриентов, что, вероятно, указывает на их недостаточность и участие в процессах обмена веществ и формирования органов и систем. Введение в рацион школьного питания учащихся подростков специализированных продуктов с целью профилактики алиментарной недостаточности, улучшения физического развития и иммунитета может предупредить в дальнейшем развитие алиментарных заболеваний и метаболических нарушений.

Настоящая работа посвящена исследованию эффективности использования в качестве дополнительного питания у школьников специализированного молочного продукта для коррекции веса и профилактики алиментарной недостаточности «Формула Роста Стандарт», разработанного ЗАО «Инфаприм». Исследование

проводилось на базе школы №1998 «Лукоморье» (г.Москва). Всего в исследовании приняли участие 50 детей - школьники 6-х классов, в возрасте 12-13 лет - разделенные на три группы. Дети I группы (n=21) с нормальной массой тела по возрасту и II группы (n=14) с дефицитом массы тела получали дополнительно к школьному рациону продукт «Формула Роста Стандарт» один раз в день в течение месяца. Контрольную группу (n=15) составили школьники того же возраста, не получавшие продукт. Приём одной порции продукта (200 мл) в день покрывает до 10% потребности в белке и до 14% - в витаминах и основных микроэлементах от рекомендуемой нормы потребления.

Для оценки эффективности применения продукта была разработана схема исследований: оценка общего состояния; переносимость; возможные побочные реакции; органолептическое восприятие; динамика массо-ростовых показателей; оценка эмоционального состояния по методике САН. Также проводили лабораторные биохимические исследования спектра свободных аминокислот мочи у наблюдаемых школьников до и после приема продукта. Все дети в обеих группах охотно принимали апробируемый продукт: хорошее отношение к продукту отмечено в 85% случаев, в 15% случаев - удовлетворительное. Побочных эффектов не выявлено.

Исследование психофизиологического состояния школьников с помощью теста САН («самочувствие», «активность», «настроение») проводилось перед началом исследования, через неделю, на 14-й и 28-й дни приема продукта. Индивидуальный анализ результатов теста выявил положительную динамику всех показателей САН после приёма продукта у большинства (73%) учащихся обеих групп при небольшом снижении функционального состояния у 27% школьников.

С целью изучения эффективности использования специализированного продукта для коррекции веса оценивали динамику основных антропометрических показателей у школьников всех групп. Сравнительные результаты по группам представлены в Таблице (достоверность различий $p < 0.01$). Полученные результаты свидетельствуют о положительной динамике показателей длины, массы тела и индекса массы тела на фоне приёма продукта, более значимой во II группе школьников с недостаточным весом по возрасту. В контрольной группе также наблюдался небольшой прирост массо-ростовых показателей, однако в значительно меньшей степени, что свидетельствует о положительном влиянии дополнительного введения продукта в рацион школьников на метаболические процессы в период активного роста во время обучения в образовательном учреждении.

Таблица 1. Средние показатели длины и массы тела школьников на фоне приёма продукта

Группы школьников	Длина тела $M \pm m$, см		Масса тела $M \pm m$, кг		ИМТ	
	до	после	до	после	до	после
I группа	157,03±8,4	158,16±15,1	50,35±7,8	52,31±9,1	20,4±2,6	20,9±2,3
II группа	155,85±8,5	158,83±9,0	40,2±6,4	43,8±8,1	16,5±1,0	17,3±1,2
Контрольная	148,5±14,2	149,78±10,1	49,5±7,6	50,5±12,3	22,4±2,1	22,5±1,7

Лабораторные исследования: У всех детей исследовали суточную мочу на аминокислотный спектр. Собирали мочу по общим принятым правилам. Порцию мочи подкисляли сульфосалициловой кислотой для стабилизации (АК) в образце. 1 мл образца мочи вносили в прибор аминокислотный анализатор для исследования аминокислотного спектра. Исследование аминокислотного спектра проводили с использованием аминокислотного анализатора фирмы RNAUER (Германия). В автоматическом аминокислотном анализаторе происходит реакция с нингидрином. Интенсивность окраски с нингидрином прямо пропорциональна количеству (АК) в данном образце. Прибор автоматически строит хроматограмму (АК) и дает подсчет количества (АК) в образце.

По результатам проведенного метода выявлено: в исследуемых группах детей после получения ими апробируемого продукта содержание большинства свободных аминокислот (АК) в моче, прежде всего незаменимых АК, было ниже относительно их исходных уровней (до получения продукта). При этом у школьников II группы такие изменения были более выражены. В частности, метионин: до получения продукта - $M \pm m = 3,6 \pm 0,5$, после - $M \pm m = 2,0 \pm 0,2$; лейцин: до - $M \pm m = 7,9 \pm 0,8$, после - $M \pm m = 3,7 \pm 0,4$; лизин: до - $M \pm m = 13,4 \pm 3,4$, после - $M \pm m = 8,1 \pm 0,9$. По перечисленным АК достоверность различий составила $p < 0,05$. В контрольной группе учащихся изменений показателей изученных АК в динамике обнаружено не было. Следует отметить, что выявленные сдвиги в содержании АК, в основном, не выходили за пределы колебаний референтных величин изучавшихся параметров. Отмеченная направленность изменений мочевой экскреции АК объясняется, по-видимому, их усиленным использованием в метаболических процессах в период интенсивного роста и развития, особенно у детей с дефицитом массы тела, а также участием в основном обмене веществ при гормональной перестройке организма. Улучшение настроения у обследуемых детей согласуется с изменениями уровня показателей лейцина и изолейцина, энергетически поддерживающих оптимальный уровень серотонина в организме, который, как известно,

играет большую роль в регуляции психоэмоционального состояния человека.

Таким образом, применение специализированного продукта «Формула Роста Стандарт» в качестве дополнительного к основному рациону школьников является эффективным способом коррекции веса, нормализации нутритивного статуса и профилактики алиментарно-зависимых заболеваний при повышенных эмоциональных и физических нагрузках в период активного роста.

Литература

1. Баканов М.И. Основные биохимические показатели крови здоровых детей. В кн.: Физиология роста и развития детей и подростков (теоретические и клинические вопросы) / Под ред. А.А.Баранова, Л.А.Щеплягиной. - М.: Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2006.- Том 2. - 464 с.
2. Справочник педиатра / Под ред: Быков В.А, Калмыкова А.С. - М.: Издательство «Феникс», 2007. - 576 с. Язык книги: русский. ISBN: 978-5-222-12184-9.
3. Кучма В.Р., Сухарева Л.М., Скоблина Н.А., и др "Современные тенденции физического развития московских школьников".- Материалы международной научно-практической конференции "Циркумпольярная медицина: влияние факторов окружающей среды на формирование здоровья человека". -С.180, г.Архангельск, 27-29 июня 2011 г.

**АНАЛИЗ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ИСП АЭС С
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ И
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ ПРОБ**

Медведев Н.С.(1), Шаверина А.В.(1), Цыганкова А.Р.(1), Путьмаков
А.Н.(2), Сапрыкин А.И.(1,3)

- (1) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
- (2) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
- (3) Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования Новосибирский
национальный исследовательский государственный университет

54081465081be

Высокочистый германий это один из базовых материалов современной микроэлектроники. Диоксид германия (GeO_2) применяют при производстве оптических волокон и стекол для оптики, также он является промежуточным продуктом при производстве высокочистого германия и его соединений. На функциональные свойства высокочистых германия и диоксида германия в значительной степени влияет содержание фоновых примесей на уровне $n \cdot 10^{-6}$ % мас. и электроактивных примесей на уровне $n \cdot 10^{-8}$ % мас. и ниже. Это определяет актуальность разработки методик анализа, обеспечивающих снижение пределов обнаружения при анализе этих материалов. Известны методики прямого (с растворением проб) и комбинированного (с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы в виде хлорида или фторида германия) анализа германия и диоксида германия методами атомно-абсорбционной спектрометрии, искровой масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) [1-6].

Применение предварительного концентрирования - отгонки основы пробы позволяет снизить пределы обнаружения аналитов на величины до двух порядков, однако при ИСП-АЭС и ИСП-МС анализе с традиционным способом ввода проб (пневматическим распылением растворов) требуется разбавлять концентраты примесей в 100-1000 раз, что приводит к снижению чувствительности, повышению пределов

обнаружения и увеличению возможности внесения неконтролируемых загрязнений. Электротермическое испарение (ЭТИ) это альтернативный высокоэффективный способ ввода малых объемов проб в ИСП. Для ЭТИ-ИСП-АЭС анализа требуется всего несколько микролитров раствора. Следует ожидать, что сочетание предварительного концентрирования и электротермического испарения для ввода концентратов примесей в ИСП позволит существенно снизить пределы обнаружения примесей за счет отсутствия стадии разбавления концентратов и снижения величины контрольного опыта.

Целью настоящей работы была разработка способа ЭТИ-ИСП-АЭС анализа диоксида германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы пробы. При работе использовали ИСП-АЭС спектрометр iCAP 6500 Duo и устройство электротермического испарения проб производства «ВМК-Оптоэлектроника» с генератором «Везувий-3» [7]. Проведена оптимизация температурной программы для электротермического ввода проб в индуктивно связанную плазму. Изучены зависимости поступления аналитов в ИСП, установлены аналиты, количественно поступающие в плазму. Выбраны значения мощности, подаваемой к плазме, и транспортирующего потока, обеспечивающие максимальное отношение аналитического сигнала к сигналу фона. Установлено, что при ЭТИ-ИСП-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы пробы пределы обнаружения 22 аналитов (Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Te, V, Zn) находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас.

Выполнена проверка правильности предложенной методики анализа способом «введено-найдено». Показано, что использование ЭТИ для введения проб в ИСП обеспечивает снижение пределов обнаружения большинства аналитов в 2-20 раз по сравнению с ИСП-АЭС анализом с пневматическим распылением растворов.

Литература

1. Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шишов В.Н. Атомно-эмиссионный анализ высокочистого диоксида германия с предварительным парофазным автоклавным концентрированием примесей в электроде // Журн. аналит. химии. – 1986. – Т. 41. – № 7. – С. 1173 – 1176.
2. Корда Т.М., Бейзель Н.Ф., Петрова Н.И., Новоселов И.И., Корнев С.В. и др. Применение атомно-абсорбционного анализа для определения Ge и Bi в оксидах германия и висмута и отходах производства кристаллов ортогерманата висмута // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. –

2000. – Т. 66. – № 9. – С. 6 – 9.
3. Петрова Н.И., Корда Т.М., Коренев С.В., Новоселов И.И. Атомно-абсорбционное определение Ge, Bi, Pt и Se в техническом оксиде германия // Аналитика и контроль. – 2004. – Т.8. – № 2. – С. 104 – 107.
 4. Ueng R.L., Sahayam A.C., Jiang S.J., Wan C.C. Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS J. Anal. Atom. Spectrom. – 2004. – V. 19. – P. 681 – 684.
 5. Карандашев В.К., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Носенко С.В., Главин Г.Г., Овчинников С.В. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64. – № 3. – С. 274 – 282.
 6. Евдокимов И.И., Липатова М.М., Пименов В.Г. Атомно-эмиссионный анализ высокочистых оксидов с концентрированием примесей отгонкой основы пробы при фторировании в автоклаве // Журнал структурной химии. – 2010. – Т. 51. Приложение. С. 193 – 197.
 7. Курилко С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О. Разработка источника атомно-абсорбционного спектра для одновременного многоэлементного анализа // Материалы XIV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013, с. 40-50.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ АТОМНОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Морозов И.В.

Омский Государственный Университет им. Ф.М. Достоевского

540ac46daec44

Известно, что неорганические вещества, входящие в состав крови, играют очень важную роль в организме. Микроэлементы связаны с основными функциями организма: ростом, развитием, размножением, продолжительностью жизни, кроветворением и процессами обмена веществ. Установлено участие элементов IV периода в процессе кроветворения, а именно: $V < Cr < Mn, Fe, Co, Ni, Cu > Zn$. Наиболее активными являются средние элементы: Mn, Fe, Co, Ni, Cu [1]. Известно, что комплекс этих элементов является сильным стимулятором процессов кроветворения. К примеру, марганец в оптимальных дозах влияет на усвоение меди, а медь в свою очередь существенно повышает абсорбцию железа в организме, ускоряет созревание и продлевает срок жизни эритроцитов. Кобальт в составе витамина B_{12} является мощным раздражителем кроветворной ткани. Хром, ванадий и никель, как и все вышеперечисленные элементы, входят в состав многих ферментов, являются участниками окислительно-восстановительных реакций в организме, что подтверждает их важную физиологическую роль.

При патологических состояниях наблюдаются значительные изменения в концентрациях этих микроэлементов в крови. При недостатке или избытке тех или иных элементов или изменении соотношений между ними наблюдается нарушение функций регулирующих систем организма, возникают своеобразные биологические реакции от внешне неуловимых изменений, до эндемических заболеваний.

Таким образом, путем определения концентраций микроэлементов в крови, можно зарегистрировать изменение концентраций микроэлементов, что позволит своевременно определить патологию и назначить лечение. Поэтому определение содержания микроэлементов в крови человека является актуальным.

Содержание микроэлементов в биосубстратах чрезвычайно мало. Следовательно, вопрос о методике в данном случае является вопросом

первостепенной важности.

В настоящее время для количественного определения микроэлементов в крови, тканях организма используются спектральный, полярографический и колориметрический методы. Каждый из названных методов по сравнению с другими имеет как определенные преимущества, так и недостатки.

Наиболее совершенным методом количественного определения микроэлементов в биологических препаратах является метод спектрального анализа. Преимущество его перед остальными методами заключается в том, что он дает возможность, используя небольшую навеску золы (10—20 мг), получить полное представление как о качественном, так и о количественном составе микроэлементов испытуемой пробы. Также, к достоинствам, определяющим многообразие и неисчерпаемые возможности применения спектрального анализа, можно отнести следующее: универсальность метода, т.е. общность схем проведения анализа любого объекта; быстрота определений и возможность их автоматизации; высокая избирательность, позволяющая одни элементы определять в присутствии других без предварительного разделения; возможность обнаружения и определения очень малых содержаний элементов в различных веществах. Эти характеристики способствуют разработке методик определения большой группы элементов в различных объектах. Наряду с этим спектральный анализ отличается высокой чувствительностью и по воспроизводимости и точности значительно превосходит остальные методы [2].

Цель настоящей работы: определение содержания элементов в крови человека методом атомного эмиссионного спектрального анализа (АЭСА).

Определение количественного содержания элементов проводилось в золе крови и плазмы здорового человека. Для определения количественного содержания элементов была разработана следующая методика:

Подготовка проб к анализу осуществлялась следующим образом:

- первоначально производилось выпаривание исследуемых образцов на водяной бане при 100° в течении 45 минут.
- После выпаривания на водяной бане, образцы дополнительно высушивались около 20 минут при 200°С.
- После чего было произведено озоление сухих остатков в муфельной печи путем постепенного нагрева до 500°С, после чего пробы выдерживались при данной температуре в течении 10 минут.

Возбуждение спектров эталонов и анализируемых проб производилось в вертикальной дуге постоянного тока, горящей между угольными электродами, диаметром 6 мм. Ток дугового разряда составил 8 А. Для стабилизации условий испарения исследуемые пробы и эталоны смешивались с графитовым порошком в соотношении 1:1. Испарение проб и эталонов производилось из канала нижнего электрода - анода (диаметр канала 5,6 мм, глубина канала 7 мм). Верхний подставной электрод был заточен на усечённый конус. Дуговой промежуток составлял 5 мм. Излучение разряда с помощью системы конденсоров (трёхлинзовая система освещения щели) фокусировалось в узкий пучок и направлялось на щель спектрографа СТЭ-1 с фотоэлектрической регистрацией спектра с помощью анализатора МАЭС. Дальнейшая компьютерная обработка зарегистрированных спектров проводилась с помощью программного пакета «Атом 3.0®».

Время экспозиции составило 180 секунд, что соответствовало полному испарению пробы из канала нижнего электрода. В спектре анализируемых проб были идентифицированы аналитические линии элементов, свободные от наложения линий других элементов (табл. 1) [3].

Таблица 1. Аналитические линии элементов

Элемент	λ , нм
Fe	255,015;261,4183
Mn	275,6399;281,3489
Cu	278,8262;338,4069
Cr	236,526;261,418
V	307,8932;432,2005
Ni	238,121;261,7967
Co	322,3148;334,9519

Концентрации элементов в анализируемых пробах определялись по методу трёх эталонов. Состав используемых в работе эталонов, представлен в табл. 2.

Таблица 2. Состав эталонов (масс. %)

Элемент	Эталон						
	СГХМ-2	СГХМ-4	СГД-1А	СГ-1А	СЧТ-1	Са-1	Си-1
Zn	0,009	0,039	0,012	0,027	0,0056	0,012	0,0031
Cu	0,0052	0,025	0,0068	0,0031	0,0025	0,0041	0,0008
Mn	0,0550	0,0853	0,1318	0,151	-	0,0326	0,0403
Co	0,0018	0,0009	0,004	0,00014	0,0009	0,0021	0,0003
V	0,014	0,006	0,024	0,005	0,0011	0,0032	0,00031
Cr	0,012	0,0076	0,0055	0,0012	-	0,0096	0,0089
Ni	0,0058	0,0025	0,005	0,0011	0,0032	0,0061	0,0031
Fe	4,431	3,668	8,162	1,561	-	5,04	0,329

Градуировочные графики строились в координатах $\lg I - \lg C$. Результаты количественного определения искомых элементов представлены в табл.3. В виду того, что кровь была гепаринизирована, также было произведено определение количественного содержания этих элементов в гепарине, однако, искомых элементов в нем обнаружено не было.

Таблица 3. Содержания элементов в крови и плазме

Проба	Содержание элементов, масс. %						
	Fe	Mn	Cu	Ni	Co	V	Cr
Кровь	0,467	0,029	0,00176	$9,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	7×10^{-4}	0,0013
Плазма	0,080	0,0014	$1,4 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-5}$	8×10^{-4}	2×10^{-4}

Для оценки предлагаемой методики также проведён расчёт метрологических характеристик (табл. 4). Оценка правильности результатов анализа проводилась с помощью эталона СГХМ-1 путём сравнения полученного значения содержания элемента с его аттестованным содержанием.

Таблица 4. Метрологические характеристики методики

Элемент	Воспроизводимость, %	Нижний предел обнаружения, масс. %	Правильность	
			Установленное значение концентрации, масс. %	Аттестованное значение концентрации, масс. %
Fe	8	$8,9 \times 10^{-3}$	3,22	3,23
Mn	8	$5,3 \times 10^{-4}$	0,0578	0,0566
Cu	14	$2,3 \times 10^{-5}$	0,0062	0,0048
Ni	4	$1,3 \times 10^{-4}$	0,0038	0,0033
Co	16	$1,2 \times 10^{-5}$	0,0014	0,0014
V	12	1×10^{-5}	0,0012	0,0090
Cr	4	7×10^{-5}	0,0063	0,0066

Литература

1. А. И. Войнар, Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека, М.: Высшая школа, 1960, 543 с.
2. Е.Г. Орешенкова. Спектральный анализ. М.: Высшая школа, 1982, 374 с.
3. С. К. Калинин, А. А. Янвель, А. И. Алексеева, А. Э. Неймарк. Атлас спектральных линий. М., Гостехиздат, 1952, 267с.

**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ
СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ
РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОКАЛИВАНИЯ**

Плетнев О.Н., Бухтиярова Г.А., Шуваева М.А., Баюков О.А.

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

540e69e7d1c2f

Каталитические и адсорбционные свойства нанесенных Fe-содержащих систем определяются природой образующихся соединений железа. Изучение процессов, происходящих при пропитке носителей (оксид алюминия, силикагель) солями железа и их дальнейшей термообработке, вносят вклад в развитие научных основ приготовления каталитических систем. В данной работе изучены превращения железо-содержащих соединений, полученных в результате пропитки силикагеля раствором сульфата Fe(II).

Методом МС установлено, что при пропитке силикагеля водным раствором FeSO_4 с последующей сушкой при температуре 110°C на поверхности силикагеля формируется двухфазная система, состоящая из окси-сульфата $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гидроксо-сульфата FeOHSO_4 [1,2]. Фаза FeOHSO_4 магнитоупорядочена при низких температурах [3]. Фаза $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ парамагнитна во всем температурном диапазоне. С помощью мессбауэровских измерений оценено изменение заселенности каждой фазы и изменение состояния железа при последовательном увеличении температуры термообработки. В процессе отжига в интервале температур $110\text{-}500^\circ\text{C}$ фаза $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ разлагается с образованием сначала аморфной, а затем и упорядоченной фазы FeOHSO_4 . При дальнейшем увеличении температуры термообработки материал теряет как гидроксильные, так и сульфатные группы, образуя оксид $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Идентифицированы позиции железа, теряющие межцепочечную связь в структуре FeOHSO_4 за счет потери сульфатных групп в процессе отжига. Таким образом, метод МС позволил идентифицировать Fe-содержащие соединения, образующиеся на разных стадиях приготовления каталитических систем, и установить порядок их взаимных превращений.

В диапазоне температур прокаливания $110\text{-}500^\circ\text{C}$ увеличиваются заселенности позиций железа потерявших связь с (SO_4) -группами, что

коррелирует с поведением каталитической активности таких систем. Логично предположить, что активные центры [4] связаны с этими позициями железа.

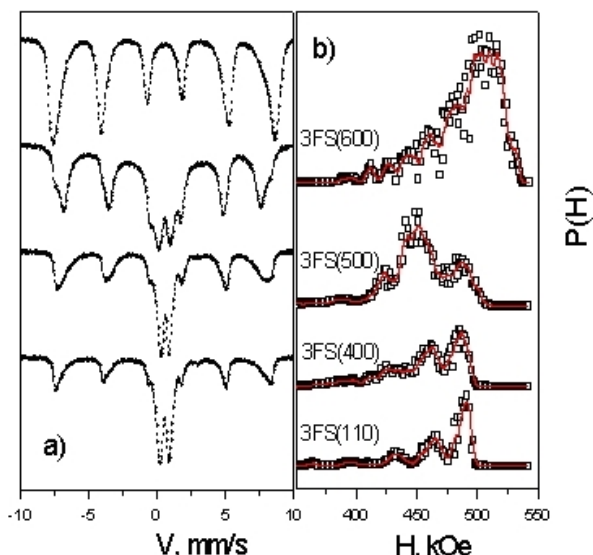


Рис. 1. Мессбауэровские спектры каталитических систем 3FS, измеренные при температуре жидкого гелия - а), и распределение вероятности сверхтонких полей- б).

Литература

1. М.А. Шуваева, И.В. Делий, О.Н. Мартъянов, О.А. Баюков, Е.И. Осетров, А.А. Сараев, В.В. Каичев, Н.С. Сакаева, Г.А. Бухтиярова. Влияние температуры прокаливания на физико-химические и каталитические свойства FeSO₄/SiO₂ в реакции окисления сероводорода. // Кинетика и катализ, т.52, №6, с.920-930 (2011).
2. Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартъянов, С.С. Якушкин, М.А. Шуваева, О.А. Баюков. Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO₄. // ФТТ, т.52, в.4, с.771-781 (2010).
3. В.Д. Rumbold, G.V.H. Wilson. Linear chain antiferromagnetism in FeOHSO₄. //JPhys. Chem. Solids., v. 35, p. 241-248 (1974).
4. D.J.Driscoll, J.H.Lunsford. Gas-Phase Radical Formation during the Reactions of Methane, Ethane, Ethylene, and Propylene over Selected Oxide Catalysts // J.Phys.Chem. 89, p 4415-4418 (1985).

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Рощупкин В.П., Рощупкина О.С.

ИПХФ РАН

5414906b68594

Применение поляризованного излучения позволяет существенно увеличить объем информации о строении кристаллических соединений, по сравнению с методами колебательной спектроскопии, использующими обычное излучение. В работе демонстрируются методические особенности и возможности поляризационной спектроскопии на примере исследования циклопентадиенил титан дихлорида, Cp_2TiCl_2 и полиоксиметилена $-(\text{CH}_2-\text{O})_n-$ соединений, представляющих широкий научный и практический интерес

Спектры и строение Cp_2TiCl_2

Изучение спектров циклопентадиенильных соединений переходных металлов, актуально как с точки зрения фундаментальных проблем строения металлоорганических соединений с необычной связью Cr-M (рис. 1), так и использования Cp_2TiCl_2 в катализаторах Циглера-Натта, системах фиксации азота и в качестве агентов контролируемой радикальной полимеризации.

С целью отнесения полос поглощения к различным колебаниям молекулы Cp_2TiCl_2 , исследовали ИК-спектры обычного, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, и дейтерированного, $(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{TiCl}_2$ соединений. Из сравнения спектров (рис. 2) видно, что дейтерирование сильно сказывается на высокочастотных колебаниях с участием атомов водорода и слабо - на частотах колебаний, в области ниже 500 см^{-1} , где проявляются колебания с участием атома титана.

Дейтерирование приводит к закономерному снижению частот колебаний с участием атомов водорода и к расщеплению полосы колебания связи C-D в области 2300 см^{-1} на две компоненты (рис. 2). Расщепление может быть вызвано Ферми-резонансным взаимодействием между колебанием $\nu(\text{C-D})$ и обертоном колебаний кольца с частотой 1115 см^{-1} .

В спектрах, представленных на рис. 2, обращает внимание очень высокая интенсивность полос поглощения колебаний связей C-H(D). Известно, что интенсивность ИК-полос определяется производной от

дипольного момента молекулы по нормальной координате $d\mu/dQ$. Обычно интенсивность ИК-полос поглощения локальных колебаний связей С-Н невелика. Это обусловлено малой полярностью связей С-Н и, как следствие, малой величиной производной $d\mu_{\text{сн}}/dq_{\text{сн}}$. Причиной высокой интенсивности полос поглощения С-Н в спектре $\text{Sr}_2\text{-Ti-Cl}_2$ может быть сильная динамическая поляризуемость всей электронной системы этой молекулы при колебаниях связей С-Н. В пользу высокой лабильности электронной системы молекулы $\text{Sr}_2\text{-Ti-Cl}_2$ говорит и наличие в ней нескольких центров взаимодействия в реакциях со свободными радикалами.

Спектры монокристалла Sr_2TiCl_2 в поляризованном свете.

Фотография исследованных монокристаллов и оптические схемы, применявшиеся для съемки спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС) приведены на рис. 3а. ИК-спектры монокристалла Sr_2TiCl_2 в поляризованном свете при ориентации вектора электрического поля падающего ИК-излучения вдоль большой оси кристалла Z ($\theta=0^\circ$) и вдоль оси Y ($\theta=90^\circ$) (рис. 3б) представлены на рис. 4. Сравнение этих спектров позволяет оценить направления дипольных моментов ИК-переходов.

Из сопоставления интенсивности одних и тех же полос в спектрах на рис. 4 следует, что дипольный момент перехода колебания кольца при 1130 см^{-1} полностью поляризован вдоль оси Z. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении колебаний с частотами $872, 855, 821$ и 814 см^{-1} . В то же время колебательный переход, которому соответствует полоса при 1925 см^{-1} , полностью поляризован вдоль оси Y. Полосы поглощения остальных колебаний не имеют столь выраженной поляризации.

Спектры КРС, полученные при двух различных ориентациях монокристалла Sr_2TiCl_2 относительно луча поляризованного луча лазера (рис. 3в) приведены на рис. 5. Совокупность этих спектров, вместе с не приведенным спектром при третьей ориентации, визуализирует анизотропию тензоров поляризуемости нормальных колебаний молекулы Sr_2TiCl_2 , в исследованном монокристалле.

Следует отметить высокую интенсивность линии КРС при 300 см^{-1} относящуюся к симметричным колебаниям связи Ti-Sr. Поскольку интенсивность линий КРС определяется производной от поляризуемости молекулы по координате колебания, этот факт указывает на высокую подвижность электронной системы при колебаниях Ti-Sr. Такой вывод хорошо согласуется с приведенными выше представлениями о природе необычно высокой интенсивности полосы поглощения колебаний связи С-Н в ИК-спектре молекулы Sr_2TiCl_2 ..

Спектры и строение полиоксиметилена

Основное практическое применение полиоксиметилена (ПОМ) нашел в качестве конструкционного материала [1]. Однако, недавно открыта возможность использования ПОМ в качестве ракетного топлива нового поколения. Оказалось [2], что при лазерной абляции этого полимера энергия лазерного излучения эффективно преобразуется в кинетическую энергию газовой плазмы. При этом, у ПОМ КПД такого преобразования выше, чем у других полимеров.

В научном плане процессы синтеза ПОМ дают уникальную возможность для изучения взаимосвязи кинетических и термодинамических параметров полимеризации с механизмом формирования нативной структуры полимера [1, 3]. Эта возможность определяется высокой скоростью кристаллизации ПОМ, которая приводит к фиксации конформационной и надмолекулярной структуры полимера в образующихся кристаллитах. Благодаря этому ПОМ нашел применение в качестве высокочувствительной "регистрирующей среды" при исследовании фундаментальных проблем химической физики полимеров [3-5].

Рассмотрим далее новые примеры использования ИК-спектроскопии для "считывания" информации об особенностях формирования структуры ПОМ в условиях суперпозиции процессов роста и кристаллизации макромолекул $(-\text{CH}_2\text{-O})_n$. С целью сохранения нативной структуры ПОМ, образцы готовили путем осторожного диспергирования кристаллов в вазелиновом масле. Использование обычных методик в виде перетиравания кристаллов полимера с бромистым калием и прессования таблеток или приготовления полимерных пленок путем горячего прессования приводит к механохимическим реакциям и искажению исходной структуры полимера.

На рис. 6а приведены спектры ПОМ синтезированного в условиях быстрой и медленной полимеризации триоксана, $(-\text{CH}_2\text{-O})_3$, в растворе. Различия в ИК-спектрах этих образцов ПОМ весьма велики. Поскольку исследуемый интервал частот чувствителен к конформации цепей $(-\text{CH}_2\text{-O})_n$ [6], эти различия позволяют сделать вывод, что тип образующихся кристаллитов и конформации цепей в них существенно зависят от соотношения скоростей образования (w_n) и кристаллизации (w_k) макромолекул. При этом за критерий быстрой полимеризации принимается условие $w_n > w_k$ а медленной - $w_n \approx w_k$.

Согласно схеме, приведенной на рис. 6б при быстрой полимеризации происходит опережающее образование макромолекулярных клубков ПОМ, а последующая кристаллизация сегментов внутри клубка приводит

к формированию кристаллитов со сложными цепями (КСЦ). Медленная полимеризация ($w_n \approx w_k$), напротив, приводит к опережающему образованию зародышей кристаллизации из коротких цепей. Благодаря локализации активных центров (АЦ) на поверхности зародышей, дальнейший рост и кристаллизация цепей происходят синхронно. Это приводит к формированию кристаллитов ПОМ с выпрямленными цепями (КВЦ).

ИК-спектры КСЦ существенно отличаются от спектров КВЦ наличием дополнительных полос поглощения при 990 и 1140 см^{-1} , характерных для колебаний участков цепей $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$, локализованных в петлях на поверхностях складывания. Различия в ИК-спектрах КВЦ и КСЦ могут влиять на эффективность преобразования энергии лазерного излучения в энергию газово-плазменного потока при лазерной абляции ПОМ, поскольку, именно интервал частот 900-990 см^{-1} в спектрах ПОМ отвечает за поглощение инфракрасного излучения CO_2 -лазера[7].

Исследование поляризационных спектров кристаллов ПОМ (рис. 7), полученных при твердофазной полимеризацией игольчатых кристаллов триоксана показало, что степень ориентации цепей $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$ в них невелика. Это указывает на то, что реакция роста полимерных цепей в кристаллической решетке триоксана не является строго топотактической. Колебания направления роста цепей, по-видимому, вызваны тем, что параметры кристаллических решеток триоксана и ПОМ не вполне совпадают. Поэтому, при появлении внутренних напряжений в кристалле ТО траектория роста макромолекулы может уходить с оси C на эпитаксиальную ось i , после разгрузки, возвращаться на ось C (см. схему на рис. 8).

При полимеризации формальдегида ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) в водном растворе образуются кристаллы ПОМ в виде гексагональных призм (рис. 9а), спектр которых отличается от спектров известных модификаций ПОМ меньшим числом полос поглощения (рис. 9б). Уменьшение числа полос обусловлено тем, что исследуемый образец работает как своеобразный поляризатор. Поскольку оси макромолекул направлены перпендикулярно основанию призм и совпадают с направлением распространения ИК-излучения в спектрофотометре, в спектре не могут проявляться полосы с дипольным моментом перехода направленным вдоль оси C макромолекулы.

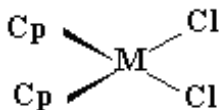


Рис. 1. Дидициклопентадиенил титан дихлорид

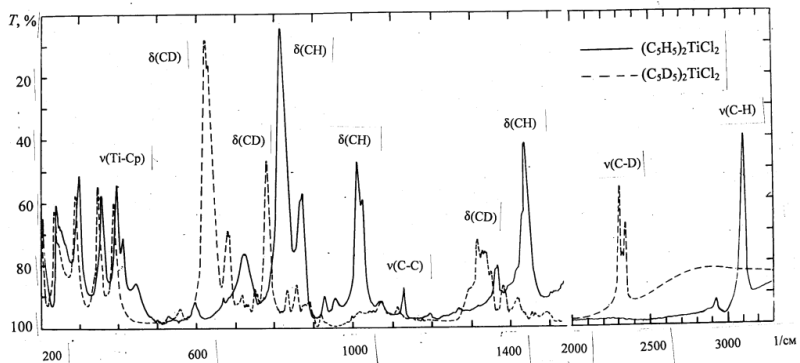


Рис. 2. ИК-спектры обычного и дейтерированного образцов Cp_2TiCl_2 ..
Образцы готовили путем диспергирования кристаллов в бромистом калии и прессования таблеток.

Кристаллы Cp_2TiCl_2 (а) и схемы получения спектров ИК-поглощения (б) и комбинационного рассеяния света (в)

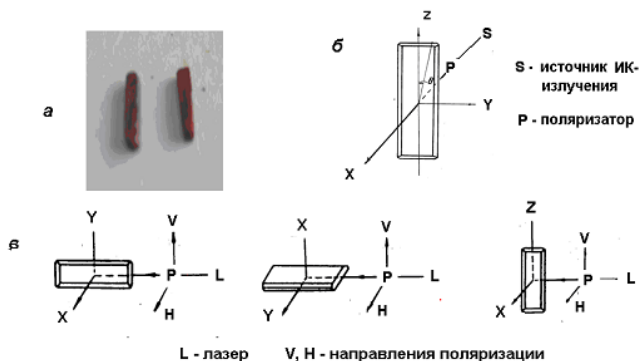


Рис. 3. Монокристаллы Cp_2TiCl_2 . (а) и схемы их ориентации, использованные при регистрации ИК-спектров (б) и спектров комбинационного рассеяния (в) в поляризованном свете.

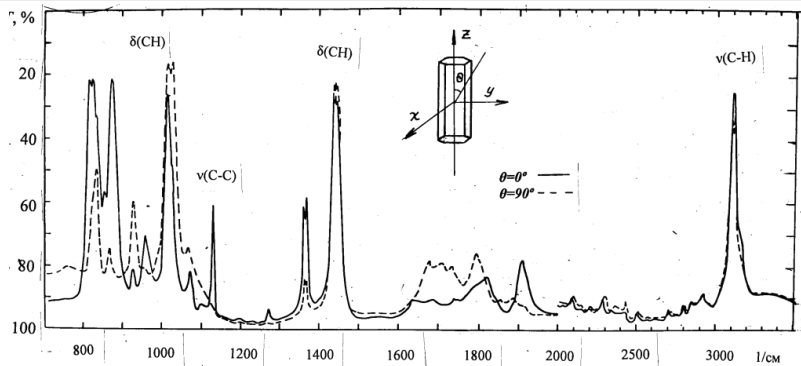


Рис. 4. ИК-спектры монокристалла Sr_2TiCl_2 в поляризованном свете.

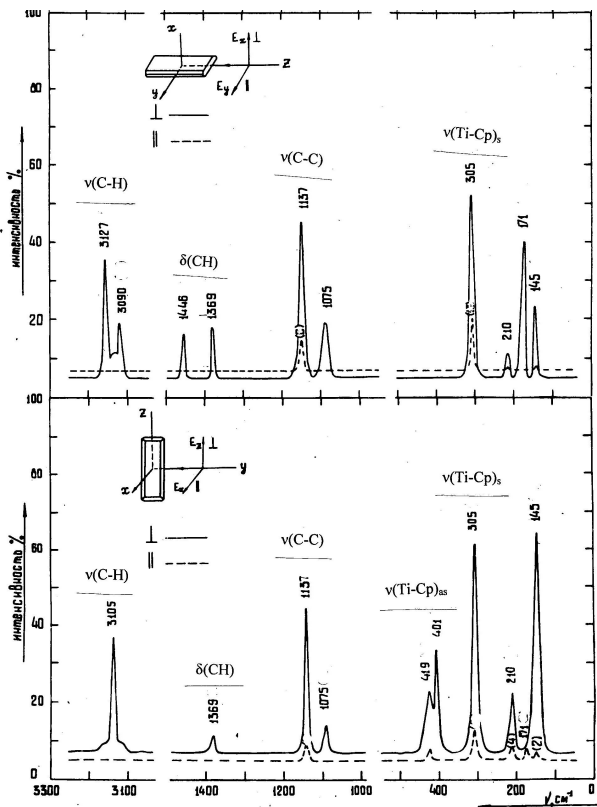


Рис. 5. Спектры КРС монокристалла Sr_2TiCl_2 в поляризованном свете.

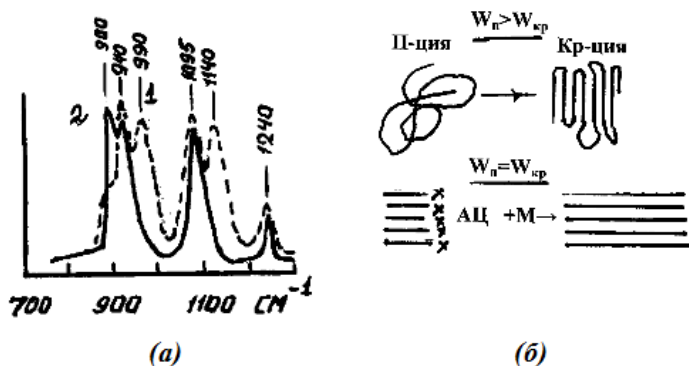


Рис. 6. ИК-спектры кристаллов ПОМ, образовавшихся при быстрой (кривая 1) и медленной (кривая 2) полимеризации ТО в растворе (а); схема образования КСЦ и КВЦ при быстрой и медленной полимеризации, соответственно (б).

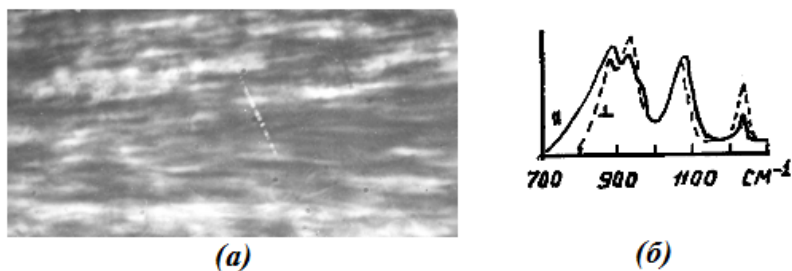


Рис. 7. Кристаллы ПОМ, образовавшиеся при твердофазной полимеризации игольчатых кристаллов ТО.



Рис.8. Изменение направления роста цепи ПОМ в кристалле ТО из-за отсутствия полной когерентности решеток мономера и полимера. Вертикальные линии - циклические молекулы ТО, $(-CH_2-O-)_3$.

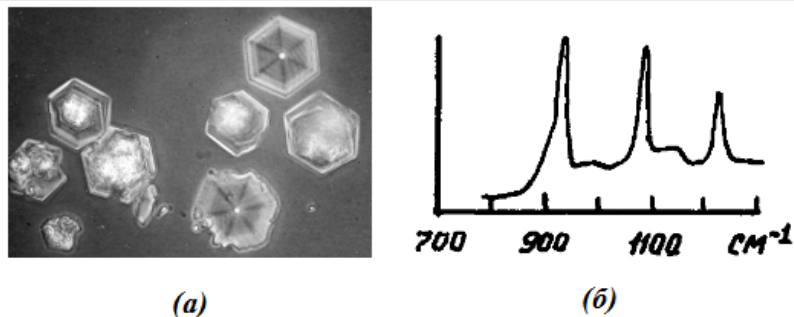


Рис. 9. Гексагональные кристаллы ПОМ, образовавшиеся при полимеризации формальдегида в водном растворе (а), ИК-спектры гексагональных кристаллов ПОМ (б).

Литература

1. Берлин Ал. Ал. Дебердеев Р.А. Перухин Ю.В., Гарипов Р.М. Полиоксиметилены. Москва. Наука. 2008. 286 с.
2. Локтирнов Е.Ю., Овчинников А.В., Протасов Ю.Ю., Ситников Д.С. Экспериментальное исследование оптомеханических характеристик фемтосекундной лазерной абляции полимеров. //Письма в ЖТФ. 2010. Т.36. Вып.19. С. 4-15.
3. Рошупкин В.П., Андреев Н.С., Гончаров Т.К. Исследование структурной кинетики процессов получения и кристаллизации полиоксиметилена методом ИК-спектроскопии. //Высокомолек. Соед. 1972. А, 14. С. 477.
4. Рошупкин В.П., Смирнов Ю.Н., Гончаров Т.К. О взаимосвязи процессов синтеза и структурообразования полиоксиметилена. //Высокомолек. Соед. 1974. А, 16, №5, 1152.
5. Рошупкин В.П., Бабаре Л.В.. Модификация структуры полиоксиметилена под действием высоких давлений при различной степени негидростатичности. //Высокомолек. Соед. 1987. Т. 29. №11. С. 2340.
6. Олейник Э.Ф., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. С. 583.
7. Sinko J. E., Pakhomov A.V., Millen S. //Fifth International Symposium on Beamed Energy Propulsion (Hawaii): AIP. 2008. P. 254.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ РЕФРАКТОМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

Савельев А.Г., Молчанова С.И., Соколов В.И., Хайдуков Е.В

ИПЛИТ РАН

53eb70f1984da

В настоящее время одной из важнейших задач при производстве интегрально-оптических устройств является характеристика жидких мономеров и полимерных пленок. В данном случае ключевым параметром является показатель преломления вещества, который должен быть определен с высокой точностью на заданной длине волны. В данной работе представлена конфигурация спектроскопического рефрактометра, позволяющего производить в широком диапазоне длин волн измерение показателя преломления и дисперсии.

На рисунке 1 представлена схема прибора, основным элементом которого является рефрактометр Аббе ИРФ-454Б2М с его призмным блоком, состоящим из осветительной и измерительной призм. Свет от монохроматора с помощью специального волоконно-оптического жгута направляется на осветительную призму. Шероховатая поверхность осветительной призмы рассеивает свет, который, пройдя через образец, падает на измерительную призму под различными углами. Схема прохождения луча через измерительную призму под критическим углом представлена на рисунке 2. В соответствии с законом Снеллиуса, свет проходит через измерительную призму, если угол падения не превышает критический угол

$$\Theta_{KP} = \arcsin \left[\frac{n_{\lambda}}{N_{\lambda}} \right], \quad (1)$$

где n_{λ} - показатель преломления образца, N_{λ} показатель преломления призмы. Таким образом, прошедший через измерительную призму свет образует резкую границу света и тени, которая регистрируется на ПЗС матрице. Оператор, подводя границу под перекрестие регистрирует показатель преломления образца n_{α} . Прибор ИРФ-454Б2М откалиброван для измерений на длине волны 589.3 нм, поэтому при измерениях на других длинах волн необходимо учитывать

дисперсию призмы и вводить коррекцию. Значение где n_α корректируется по формуле [1]

$$n_\lambda = \sqrt{N_\lambda^2 - \sin^2(\beta) \sin(\alpha) \pm \sin(\beta) \cos(\alpha)}, \quad (2)$$

где N_λ - показатель преломления призмы на заданной длине волны α - преломляющий угол призмы и β - угол отклонения луча, обозначенные на рисунке 2.

Представленный прибор может быть использован для измерения показателя преломления и дисперсии жидких и твердых веществ в диапазоне 375-1150 нм с использованием стандартной ПЗС матрицы [1] или 950- 1650 нм при использовании чувствительной InGaAs матрицы [2]. Точность рефрактометра составляет $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-07-12093 офи_м).

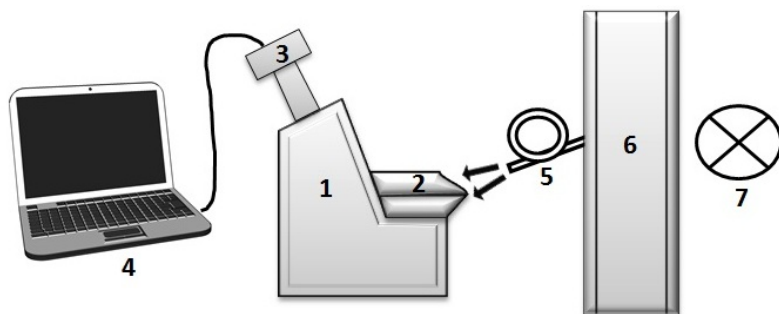


Рис. 1. Схема спектроскопического рефрактометра: 1 - рефрактометр Аббе ИРФ-454 Б2М, 2 - оптический блок с осветительной и измерительной призмами, 3 - ПЗС матрица, 4 - персональный компьютер, 5 - волоконно-оптический жгут, 6 - сканирующий монохроматор, 7 - источник света.

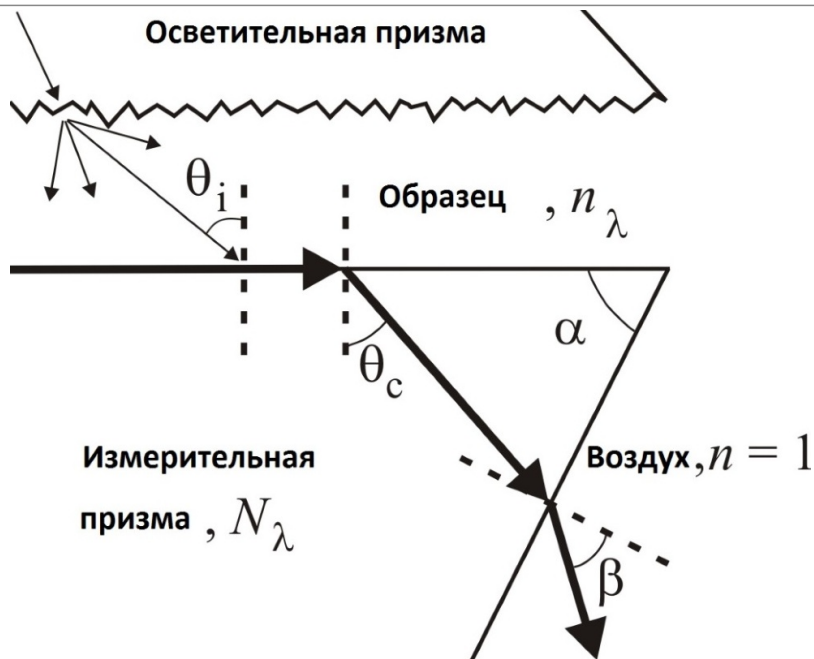


Рис. 2. Схема распространения света под критическим углом через измерительную призму.

Литература

1. В.И. Соколов, М.С. Китай, Г.В. Мишаков, С.И. Молчанова, В.Я. Панченко, И.В. Соколова. «Спектроскопический рефрактометр для диапазона длин волн 375-1150 нм». ПТЭ, № 1, с. 157-158, 2011.
2. V.I. Sokolov, A.G. Savelyev, V.M. Bouzник, S.M. Igumnov, E.V. Khaydukov, S.I. Molchanova, A.A. Tuytuynov, A.S. Akhmanov, V.Ya. Panchenko. Measurement Science and Technology. 2014. Vol. 25. P. 077001.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРИЗМЕННОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК

Савельев А.Г., Марусин Н.В., Молчанова С.И., Соколов В.И.,
Хайдуков Е.В.

ИПЛИТ РАН

53eb80df0dada

В настоящее время существуют приборы, позволяющие измерять показатель преломления и толщину пленок, однако они требуют применения точных угломерных устройств и позиционеров и работают на одной, либо нескольких длинах волн. Между тем задача контроля этих параметров возникает при выборе материалов для изготовления интегрально-оптических элементов и, в частности, волноводов на печатной плате, причем на заданных длинах волн. В данной работе представлено спектроскопическое призмённое устройство, позволяющее одновременно измерять показатель преломления пленок

n_f и толщину тонких пленок H_f в диапазоне длин волн 400-1100 нм.

Принцип работы представленного призмённого устройства основан на резонансном возмущении ТЕ или ТМ волноводных мод в пленке в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения. Для проведения математических расчетов использовано приближение падающей плоской волны и модель однослойной однородной пленки. Поглощение в призме считается пренебрежимо малым. [1]

Схема прибора изображена на рисунке 1. На границу призмы 1 и приведенной с ней в оптический контакт пленки 2, нанесенной на подложку, падает плоская монохроматическая ТЕ/ТМ электромагнитная волна. Величина зазора в этом случае между гипотенузной гранью призмы и образцом меньше длины волны света и может варьироваться путем изменения силы прижатия пневмотолкателем 12. В случае, когда угол падения луча света на границу призма/пленка больше некоторого критического угла Θ_c , то происходит полное внутреннее отражение луча. Однако, при уменьшении величины воздушного зазора между образцом и призмой условие полного внутреннего отражения может быть нарушено. Когда зазор становится порядка 100-200 нм, то при углах падения луча Θ_m , для которых выполняется условие

$$N_p \sin \Theta_m = \beta_m, m=0,1,2,3..., \quad (1)$$

где β_m - эффективный показатель преломления m -ой волноводной моды, свет проникает в пленку и, возбуждая в ней волноводную моду, нарушает полное внутреннее отражение. Световое излучение, отраженное на границе призмы и образца образует расходящийся пучок, регистрируемый ПЗС матрицей 9. Изображение передается на ПК 11 и обрабатывается с помощью специально разработанного программного обеспечения. При анализе поперечного сечения отраженного пучка в случае образования волноводных мод наблюдаются резкие узкие минимумы или другими словами m - линии. Зная положения m - линий можно определить модовые углы Θ_m для ТЕ/ТМ волноводных мод. Вычисляя по формуле (1) эффективные показатели преломления β_m этих мод и подставляя их в систему нелинейных дисперсионных уравнений [2], определяем показатель преломления пленки n_f и ее толщину H_f на длине волн λ . Важной особенностью представленного измерительного прибора является способность работать в приближении как сильной, так и слабой связи пленки с призмой.

Данный прибор является уникальным и позволяет определять показатель преломления n_f в диапазоне 1.30 - 1.9 с точностью $\pm 2 \times 10^{-4}$. Точность определения толщины пленки 0.3 - 10 мкм равна $\pm 1\%$. В случае более толстых пленок прибор воспринимает их как объемный образец и определяет только показатель преломления.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-07-31177 мол_а).

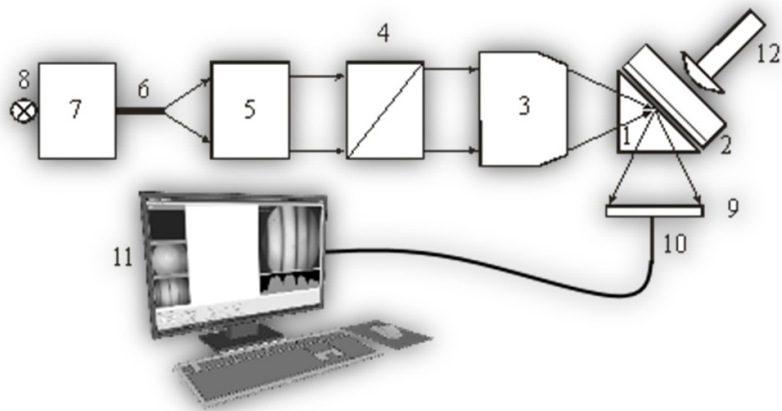


Рис. 1. Схематическое изображение спектроскопического призмного устройства. 1- измерительная призма, 2- пленка на подложке, 3- объектив, 4- призма Глана, 5- коллиматор, 6- волоконно-оптический кабель, 7- монохроматор, 8- источник света, 9- ПЗС матрица, 10- USB кабель, 11- ПК, 12- пневматолкатель

Литература

1. В.И. Соколов, Н.В. Марусин, В.Я. Панченко, А.Г. Савельев, В.Н. Семиногов, Е.В. Хайдуков, "Определение показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины тонких пленок методом возбуждения волноводных мод", Квант. электроника, 2013, 43 (12), 1149-1153.
2. Интегральная оптика. Под ред. Т. Тамира, Москва, "Мир" (1978).

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС РЕГИСТРАЦИИ И ОБРАБОТКИ ПОТОКА ИМПУЛЬСОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Санников Д.П., Зенин А.Ю., Татаринкова С.В.

Государственный университет - УНПК, ЗАО Научприбор

53fe1fc99c54e

Рассматривается устройство на базе микроконтроллера для регистрации потоков импульсов излучения малой интенсивности. Обсуждается реализация счетчика фотонов, предназначенного для работы в составе аналитических приборов рентгенофлуоресцентного анализа. Приведены описание программы для обработки результатов измерений и результаты экспериментальных исследований реализованного устройства.

Ключевые слова: микроконтроллер, рентгенофлуоресцентный анализ, оконный компаратор, счетчик импульсов.

The device is a microcontroller based pulse radiation fluxes for low intensity. Discusses how to implement the photon counter for the analytical instruments XRF analysis. Shows the description of the program for processing the results of the measurements and results of experimental research of the implemented device.

Keywords: microcontroller, x-ray fluorescence, window comparator, pulse count.

Регистрация оптических сигналов в режиме счета фотонов получила широкое распространение при создании приборов и устройств, используемых в различных областях научных исследований. К ним относятся приборы для астрономических наблюдений, анализаторы люминесценции и фосфоресценции разной природы, лидары [1, 2, 5]. Приборы данного класса, применяемые для регистрации оптических сигналов, состоят из следующих функциональных блоков:

- фотодетектора в режиме регистрации однофотонных импульсов,
- модуля регистрации и первичной обработки,
- персонального компьютера (ПК) с необходимым программным обеспечением.

Согласно [5], модуль регистрации и первичной обработки может осуществлять различные операции с принимаемым сигналом. Это может

быть простое накопление с разделением по временным интервалам (счетчик одноэлектронных импульсов), быстродействующий коррелятор [3], формирование гистограмм и другие преобразования, осуществляемые при измерении статистических характеристик светового потока [4].

Предлагаемая система предназначена для одноканальной регистрации слабых оптических сигналов с высоким временным и амплитудным разрешением.

Описываемый аппаратный комплекс функционально состоит из приемника излучения, блока усиления, оконных дискриминаторов уровня импульсов, счетчика импульсов, интерфейса связи с персональным компьютером по стандарту USB 2.0.

Для преобразования излучения в электрический сигнал часто используют лавинный фотодиод, фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) или пропорциональный детектор, работающие в режиме счета однофотонных импульсов. Поток импульсов с выхода фотоприемника поступает на модуль предварительного усиления и программно управляемый амплитудный ("оконный") дискриминатор, служащий для селекции анализируемых импульсов на фоне шумовых и формирования счетных импульсов.

Входной сигнал после предварительного усилителя поступает на входы аналоговых компараторов микроконтроллера семейства ATXmega (МК). В процессе конфигурации микроконтроллера к этим выводам подключаются неинвертирующие входы компараторов, встроенных в микроконтроллер. Инвертирующие входы этих компараторов подключаются к выводам микроконтроллера, на которые подается напряжение с цифроаналогового преобразователя, также встроенного в микроконтроллер.

Компаратор АСВ.0 детектирует выход амплитуды входного сигнала за пределы нижней границы («ПОРОГ»). Выход компаратора через канал системы событий подключен к входу встроенного в МК счетчика TCD, при этом значение его счетного регистра увеличивается на 1 при наступлении события.

Компаратор АСВ.1 детектирует выход амплитуды входного сигнала за пределы верхней границы («ОКНО»). Выход компаратора через канал системы событий подключен к входу встроенного в МК счетчика TCE. Алгоритм работы описан выше.

После окончания заданного интервала времени («ВРЕМЯ НАКОПЛЕНИЯ») формируется прерывание, при выполнении которого программно производится расчет количества импульсов, попавших в

границы окна путем вычитания из значения счетного регистра счетчика ТСД значения счетного регистра счетчика ТСЕ. Далее микроконтроллером производится преобразование полученного числа в строковый формат с последующим выводом его на дисплей и передачей его на ПК для последующего анализа.

Питание блока и связь с компьютером осуществляется по интерфейсу USB.

Для самопроверки блока регистрации и программного обеспечения ПК предусмотрен тестовый режим. Для этого необходимо установить переключку на плате и подать с компьютера команду «ТЕСТ СТАРТ», при этом формируемый на выводе МК сигнал поступает через переключку на входы компараторов, где происходит его обработка.

Для анализа полученных от блока регистрации данных разработана программа «Регистратор». При запуске программы необходимо задать параметры связи с прибором (номер порта, скорость передачи информации, количество битов и т. д.).

Общий вид окна программы приведен на рисунке 1.

Начало каждого сеанса приема данных отмечается выводом информации о значении уровней «ОКНО» и «ПОРОГ», и времени накопления. Каждая строка с такой информацией начинается со знака «>».

Одновременно, для наглядности, данные, полученные от блока, отображаются в графическом виде.

При нажатии на кнопку «СТАРТ/ОБНОВЛЕНИЕ» открывается окно смены параметров счета. Здесь устанавливается значение уровня «ОКНО», «ПОРОГ», а также «ВРЕМЯ НАКОПЛЕНИЯ». При необходимости можно ввести комментарии. При нажатии на кнопку «ОК» производится передача данных (значение регистров «порог», «окно» и «время накопления») в блок регистрации и закрытие окна смены параметров.

Кнопки «ТЕСТ СТАРТ» и «ТЕСТ СТОП» применяются для запуска и остановки режима самоконтроля, при этом необходимо установить переключку в блоке регистрации. Пример данных самотестирования приведен на рисунке 2.

Полученные от блока регистрации данные сохраняются в формате "txt". Командой «Параметры – Настройка» производится открытие окна настройки параметров самоконтроля прибора и отображения данных. Общий вид окна настройки приведен на рисунке 3.

Информация отображается в реальном режиме времени во время счета, что позволяет наблюдать динамику изменения содержимого

счетчика в линейных координатах в виде точечного графика.

В программе реализованы следующие алгоритмы измерения посредством установки параметров:

- режим сканирования «ОКНОМ» - выполняется накопление числа импульсов с заданным уровнем, находящихся в «ОКНЕ» в течение заданного интервала времени, отображение на экране и затем смещение «ОКНА». Сканирование продолжается до тех пор, пока алгоритм не будет остановлен или не будет достигнут верхний предел диапазона сканирования;

- режим сканирования «ПОРОГОМ» - осуществляется накопление данных за заданное время, при этом регистрируются импульсы, амплитуда которых превышает изменяемый с каждым очередным наступающим интервалом времени уровень «ПОРОГА»;

- режим «осциллографа» - производится накопление и отображение числа импульсов с заданным уровнем, в течение заранее заданного времени без изменения уровней «ОКНА» и «ПОРОГА».

Для регистрации импульсов флуоресцентного рентгеновского излучения блок регистрации подключался к пропорциональному проточному детектору, установленному в приборе СРМ-25, и параллельно к цифровому запоминающему осциллографу. В данном эксперименте регистрировались импульсы флуоресцентного рентгеновского излучения от аргона (Ar) и марганца (Mn). Вид полученных импульсов представлен на рисунке 4.

Заметно, что амплитуда импульсов не одинакова, что подтверждает необходимость применения «оконного» компаратора для их корректной регистрации.

Путем сканирования «ОКНОМ» и обработкой данных в EXCEL получен график амплитудного распределения импульсов, приведенный на рисунке 5. По горизонтали расположены энергетические каналы, по вертикали - число импульсов с данной энергией, зарегистрированных за единицу времени. На графике, для наглядности, удалены данные от шумовых импульсов малой амплитуды, так как их частота в сотни тысяч раз превосходит частоту анализируемых импульсов. После такой обработки на диаграмме различимы два пика - с меньшей амплитудой от аргона, который содержится в детекторе, и с большей амплитудой - от анализируемого образца марганца.

Устройство регистрации можно использовать совместно с любыми фотоприемниками и детекторами, обеспечивающими в режиме счета фотонов уровень выходного сигнала не менее 1 мВ на нагрузке 50 Ом. Динамический диапазон оптического сигнала, выраженный через

скорость поступления фотонов в секунду, укладывается в диапазон от 0,1 Гц до 9 МГц.

Некоторые параметры устройства регистрации приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры устройства регистрации

Параметр	Min.	Type.	Max.
Уровень «ПОРОГ» и «ОКНО», мВ	1		850
Шаг перестройки, мВ		1	
Емкость счетчика		2 ³²	
Время накопления, с.	0, 1		120
Шаг перестройки времени накопления, с.		0,01	
Частота входного сигнала, Гц	0,1		9000000

Продемонстрированный подход позволяет без модификации аппаратной части проектировать и изготавливать различные устройства цифровой обработки данных, полученных от фотоприемных устройств (лавинных фотодиодов, ФЭУ), работающих в режиме счета фотонов. Для модификации алгоритма обработки потока фотонов достаточно изменить программное обеспечение, установленное на персональном компьютере. Рассмотренное устройство может найти непосредственное практическое применение в качестве амплитудного дискриминатора в приборах рентгенофлуоресцентного анализа, выпускаемых ЗАО "Научприбор". В тоже время на основе предлагаемого программно-аппаратного комплекса предлагается создание серии приборов для исследования и контроля различных процессов излучения малой световой интенсивности, так и ионизирующих излучений. Примером таких приложений служат приборы хемилюминесцентного контроля и дозиметры.

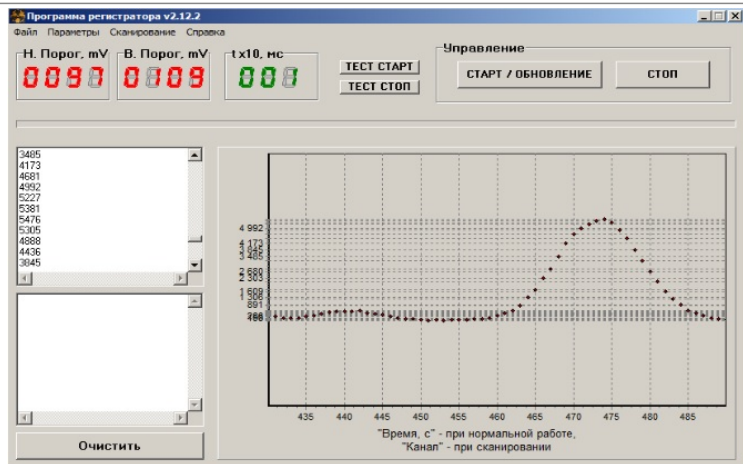


Рис. 1. Общий вид окна программы



Рис. 2. Пример полученных данных

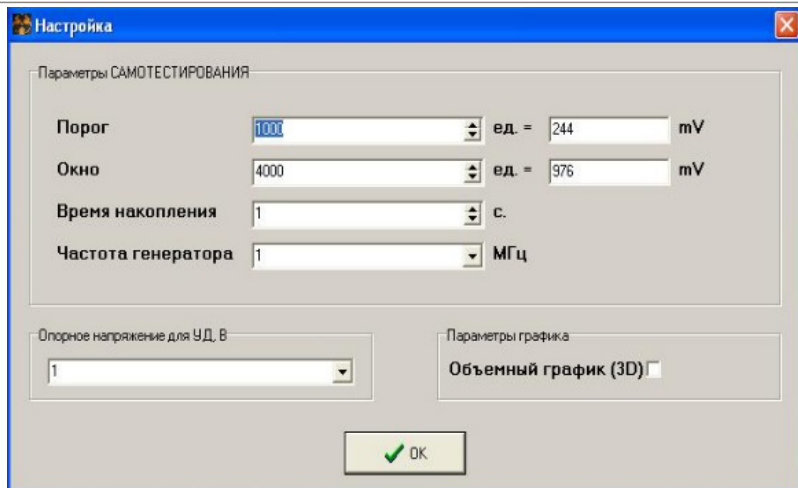


Рис. 3. Общий вид окна настройки

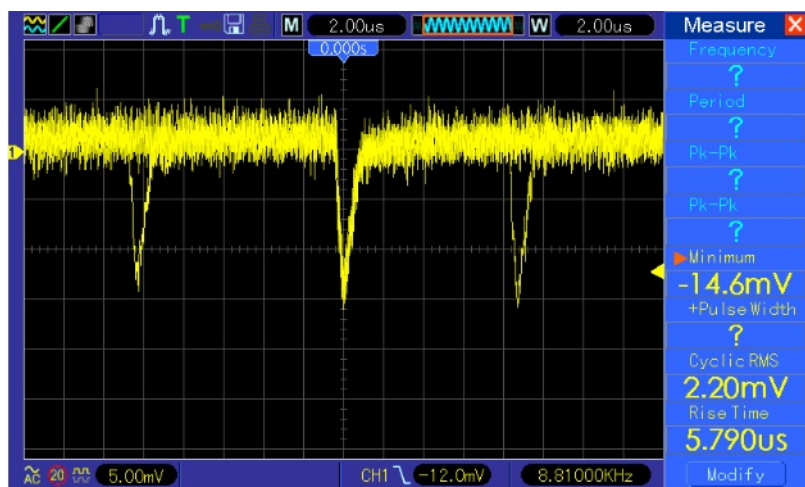


Рис. 4. Импульсы рентгеновского флуоресцентного излучения на выходе ФЭУ

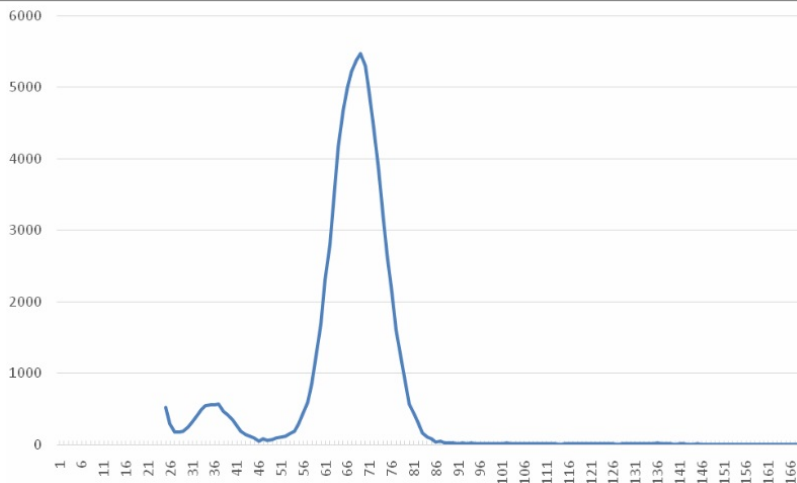


Рис. 5. График амплитудного распределения импульсов

Литература

1. Photon Counters from Becker & Hickl, PMM-328 8 Channel Gated Photon Counter / Multiscaler [электронный ресурс]. URL: <http://www.becker-hickl.de>.
2. High Speed Optical Multiscalers Gated Counters & Boxcar Modules. [Электронный ресурс]. URL: www.boselec.com.
3. Е. Джейкман. Корреляция фотонов, в кн. «Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов», - М.: Мир, 1976. - С. 71 - 145 (пер. с англ. под ред. Ф.В. Бункина).
4. Крикун В.А., Майор А.Ю., Нагорный И.Г. Многоканальные счетчики одноэлектронных импульсов. // Исследовано в России [Электронный журнал]. - 2005. - URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/088.pdf>.
5. Зайцев Н.Г., Надеев А.И., Программно-аппаратный комплекс многоканальной регистрации и обработки потока одноэлектронных импульсов // Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения РАН, "ЖУРНАЛ РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ" [Электронный журнал]. № 3, 2012. URL: <http://jre.cplire.ru/win/mar12/11/text.html>

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ПЛАСТИЛИНА

Силакова Е.Л., Шилова А.С.

РХТУ им Д.И.Менделеева

5411ca757458b

Введение

Одним из широко используемых товаров для детского творчества является пластилин. Не секрет, что на рынке может оказаться и недоброкачественная продукция. Определение основных компонентов пластилина, таким образом, важная и интересная аналитическая задача. В работе образец пластилина исследован методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрического анализа.

Оборудование и методика измерений

Исследования выполнены на ИК-спектрометре Nicolet 380 («Thermo Scientific Inc.», США) и хромато-масс спектрометре «Trace GC Ultra» с детектором «Trace DSQ» («Thermo Scientific Inc.», США).

Для проведения хромато-масс спектрометрического (ХМС) и ИК-спектроскопического (ИКС) анализов, навеску пластилина массой 2,1 г помещали в стеклянный стакан и заливали 20 мл растворителя - гептана. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки до почти полной гомогенизации среды при температуре (50 - 60) 0С. Нерастворившуюся часть отфильтровали под вакуумом и тщательно промывали теплым растворителем, после чего высушивали при температуре 100 0С в течение двух часов. Растворимая часть составила 40 %, нерастворимая — 60 % по массе. Первая часть (растворимая) использовалась для проведения ХМС анализа, а нерастворимая — для ИКС анализа.

Условия ХМС анализа

Параметры хроматографа:

колонка: кварцевая, капиллярная «DB-5MS» (внутренний диаметр: 0,2 мм, длина: 50 м);

неподвижная жидкая фаза (толщина пленки: 0,33 мкм);

температурный режим колонки: программирование, начальная температура 100 0С, 2 мин; скорость подъема температуры 10 0/мин до 250 0С;

конечная температура 250 0С, выдержка 15 мин;
газ-носитель гелий (расход через колонку 1 мл/мин);
температура интерфейса 250 0С (температура испарителя 250 0С,
деление потоков 1:30).

Параметры масс-детектора:

тип ионизации — электронный удар (70 эВ);

температура ионизационной камеры 200 0С;

диапазон масс — 34 - 650 а.е.м;

система обработки данных Xcalibur, версия 2.07 SR 1.

Идентификация основных пиков проведена в соответствии с библиотекой масс-спектров NIST¹11.

Условия ИКС анализа

ИК-спектр нерастворимой части снимали в таблетке с KBr в диапазоне (4000 — 400) см⁻¹.

Результаты измерений и их обсуждение.

На рисунке 1 приведен ИК-спектр нерастворимой части пластилина.

Характерные полосы поглощения с максимумами на 1157, 1081 и 995 см⁻¹, а так же широкая полоса в области (3500 — 3000) см⁻¹ позволяют предположить, что в составе пластилина присутствует крахмал [1, с. 99-119]. Это подтверждается качественной реакцией с йодом.

Полосы поглощения с максимумами при 2921 и 2848 см⁻¹ относятся к валентным симметричным колебаниям СН₂-групп. Полоса поглощения (триплет) с максимумами при 1464, 1446 и 1422 см⁻¹, а так же полоса при 1377 см⁻¹ характеризуют валентные симметричные колебания С-О-группы в карбоксилат-анионе, а валентные антисимметричные колебания С-О-группы в карбоксилат-анионе характеризуются полосами поглощения с максимумами при 1653 см⁻¹ и 1559 см⁻¹. Таким образом, кроме крахмала в составе пластилина присутствует и стеарат натрия (наличие Na установлено методом рентгено-флуоресцентного анализа).

На рисунке 2 приведена хроматограмма растворимой части пластилина.

По данным ХМС анализа основным компонентом растворимой части пробы пластилина являются предельные углеводороды (наличие двух широких пиков «гало» с наложенными на них узкими пиками). Первому широкому пику соответствуют углеводороды, содержащие от 13 до 20 атомов углерода с максимумом, соответствующим 17 атомам. Второй пик образован углеводородами примерно с 20 - 30 атомами с максимумом около 24 атомов углерода. Узкие пики идентифицированы как углеводороды нормального строения с длиной цепи от 14 до 33 звеньев. Кроме вышеперечисленных соединений в смеси обнаружены

стеариновая и пальмитиновая кислоты - пики с временами удерживания 16,7 мин и 14,6 мин соответственно (рисунок 2). Результаты масс-спектрометрического анализа (рисунок 3) показывают, что основным компонентом, образующим «гало», является смесь разветвленных предельных углеводов.

Заключение

В результате выполненных исследований образца пластилина методами ИК- и хромато-масс-спектрометрии можно утверждать, что его основу составляют крахмал, стеарат натрия, пальмитиновая и стеариновая кислоты, а также предельные углеводороды нормального и разветвленного строения с числом атомов углерода от 13 до 33.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева

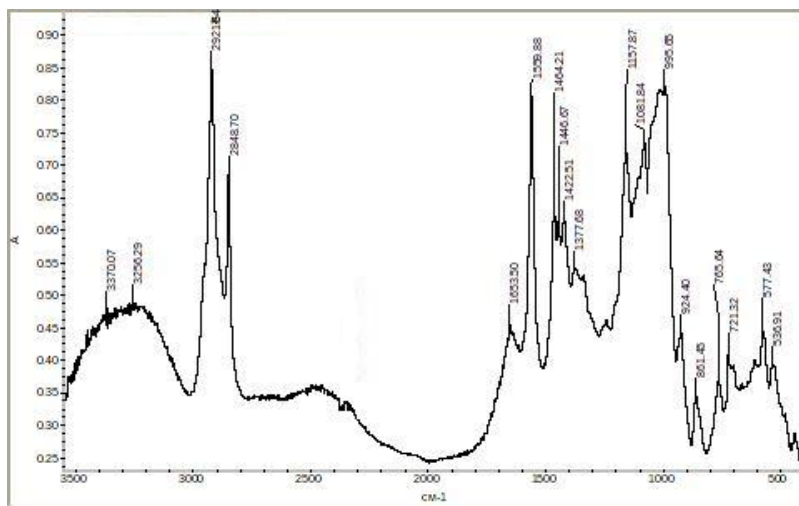


Рис. 1. ИК-спектр нерастворимой части пластилина

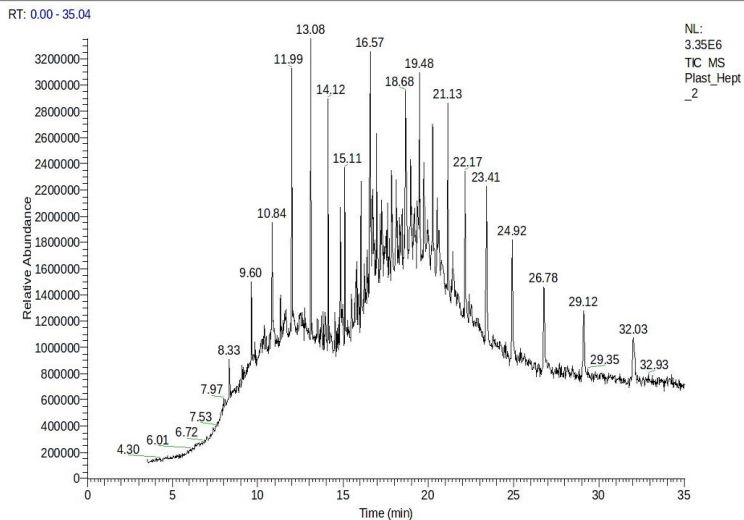


Рис. 2. Хромограмма растворимой части пластилина

Plast_Hept_2#458 RT: 13.08 AV: 1 SB: 19 12.81-12.97, 13.16-13.35 NL: 5.29E5
T: + c Full.ms [34.00-650.00]

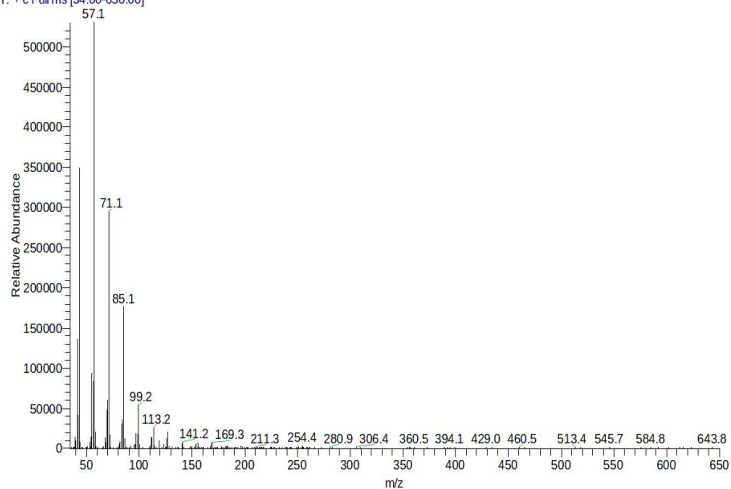


Рис. 3. Масс-спектр растворимой части пластилина

Литература

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл, Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений //м.; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 557 с.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛЯХ
ПОСЛЕ ИОННО-ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ**

Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Арсенкин А.М., Плихунов В.В.,
Петров Л.М., Иванчук С.Б., Дормидонтов Д.М.

ИМЕТ РАН, ОАО НИАТ

540842be474a9

Методы химико-термической обработки поверхностных слоев сталей являются одними из широко применяемых способов поверхностной обработки, позволяющих менять свойства поверхности, обеспечивая ее работоспособность в различных условиях эксплуатации. Одним из таких методов является вакуумная ионно-фазная обработка. Данный метод позволяет формировать широкий спектр внутренних зон и внешних покрытий различного функционального назначения, и применяется для обработки большого количества конструкционных материалов, в том числе сталей. Это является весьма важным и перспективным в свете применения стальных изделий в авиационной технике и машиностроении.

Обеспечение необходимого уровня эксплуатационных свойств при формировании модифицированных поверхностных слоев с помощью вакуумной ионно-плазменной обработки достигается путем изменения структуры под воздействием высокоэнергетических потоков газовой и металлической плазмы.

Эффективность применения такой обработки является комплексной характеристикой и зависит не только от процесса и технологических возможностей применяемого оборудования, но и от подготовки поверхности изделия на всех этапах ее производства. Особенно важно удалить технологические загрязнения и оксидные слои в процессе очистки для получения чистой поверхности без дефектов, что впоследствии влияет на скорость диффузии и равномерность нанесения покрытий.

В настоящей работе методом количественного послойного анализа на спектрометре тлеющего разряда GDS 850A фирмы LECO проведено исследование образцов сталей 12X18H10T и 36НХТЮ после технологического воздействия инструментов в процессе прокатки, а

также после модифицирования поверхности ионным и электронным потоками из газовой плазмы.

По результатам количественного послойного анализа обнаружено изменение концентрации лигирующих элементов (Cr, Ni) в приповерхностных слоях образцов, что в достаточной мере отразилось на изменении микротвердости и других свойствах.

Эффект перераспределения элементного состава в зависимости от технологических воздействий на обрабатываемую поверхность электронного и ионного потока из газовой плазмы, а также его влияние на взаимодействие с потоками металлической плазмы в процессах модифицирования при химико-термической обработке позволит создать механизмы формирования сложных композиционных поверхностных слоев с необходимым уровнем функциональных свойств.

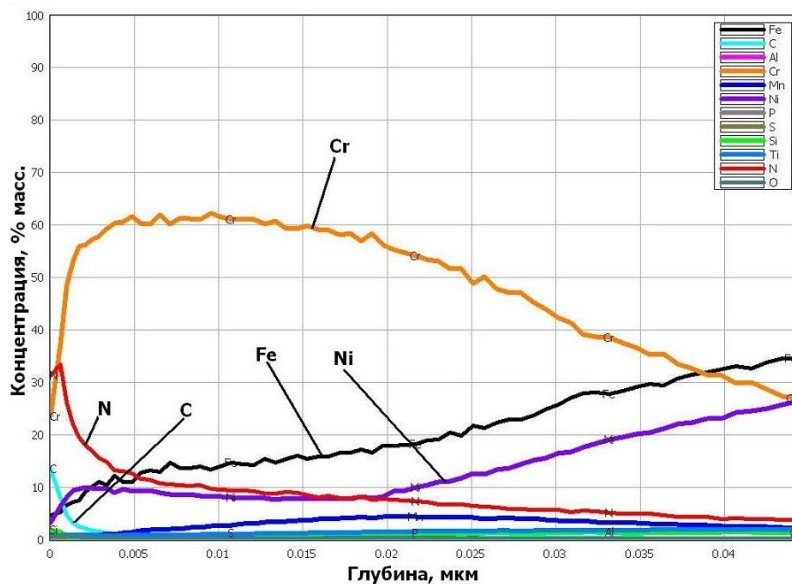


Рис. 1. Влияние технологического воздействия электронного потока из газовой плазмы (70%Ar-30%N) в процессе модифицирования поверхностного слоя стали 36НХТЮ до глубины 0,045 мкм.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НОВЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Столярова О.О., Загорский Д.Л., Муравьева Т.И., Белов Н.А.

Институт проблем механики РАН, НИТУ МИСиС

540d885072fe0

Аннотация

Настоящая работа посвящена поиску и исследованию новых сплавов, применяемых в узлах трения. Для оптимизации их состава необходимо изучение процессов, происходящих на рабочих поверхностях при эксплуатации. В работе применялся метод рентгеноспектрального анализа, который в совокупности с другими методами (прежде всего - оптической микроскопией, СЭМ и АСМ) позволяет исследовать элементный состав поверхности и проследить за его изменением в процессе трения.

Введение

Уменьшение трения в различных машинах и агрегатах является важнейшей народно-хозяйственной задачей. Основным способом её решения является разработка новых антифрикционных материалов, поиску и исследованию которых и посвящена данная работа. Известно, что одним из традиционно используемых материалов для узлов трения, в частности для подшипников скольжения, являются сплавы на основе меди. Главным недостатком таких сплавов является их дороговизна и высокое содержание свинца. Альтернативой медным сплавам являются алюминиевые сплавы. Принцип их работы заключается в том, что при неблагоприятных режимах трения, на поверхности вала образуется защитная плёнка, которая создаётся за счёт переноса мягкой фазы из алюминиевого сплава вкладыша подшипника [1]. Выделение мягкой составляющей происходит при пластической деформации матрицы сплава и локального повышения температуры [2]. Тенденция к увеличению использования алюминиевых сплавов связана с их значительной коррозионостойкостью, лучшими эксплуатационными показателями и низкой стоимостью, возможностью варьировать свойства за счет изменения состава.

Для оптимизации составов сплавов проводятся различные исследования, среди которых важное место занимают трибологические

испытания. Задачей таких экспериментов является также исследование изменений поверхности – топографии и элементного состава.

Для решения этих задач применяется метод рентгеноспектрального анализа, который проводится совместно с микроскопическими исследованиями и даёт уникальную возможность оценить элементный состав на поверхности образца.

Образцы (материалы) и методы исследования

В настоящем исследовании были выбраны сплавы на основе Al-Si-Cu-Sn-Pb. Подбор составов сплавов основывался на параметрах фазовых диаграмм, построенных с использованием программы Thermo-Calc. Исходя из этого, были выплавлены 8 сплавов. Основой всех экспериментальных сплавов является алюминиевая матрица. Добавление к ней в небольших количествах кремния повышает литейные свойства материала. Медь служит упрочнителем сплава, образуя интерметаллидное соединение Al_2Cu или - Θ фаза. Свинец и олово не образуют с алюминием никаких соединений и являются самостоятельной структурной составляющей. Последняя при критических условиях трения выполняет роль твердой смазки. Очевидно, это основные фазы, которые установлены в экспериментальных сплавах.

Из данных сплавов (после предварительного отбора методом склерометрии) были отобраны два сплава, которые по своим трибологическим свойствам близки к эталонному медному сплаву БрОЦС 4-4-17. Химический состав выбранных сплавов представлен в Таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов

№ образца	Содержание, масс.%				
	Si	Cu	Sn	Pb	Al
1	5	4	6	2	83
2	10	4	6	2	78

Трибологическое тестирование (измерение износостойкости) лучших экспериментальных сплавов проводилось на трибометре Т-05. Были изучены электронномикроскопические изображения поверхностей экспериментальных образцов. Совместно с этим были получены рентгеноспектральные данные, позволяющие определить элементный состав. В этих исследованиях использовался электронный сканирующий микроскоп «Philips SEM 505», с системами наблюдения изображения в цифровом формате «Image Scope» и рентгеновского микроанализа «Genesis 2000 XMS 60 SEM».

Оптическая микроскопия («Neophot-2» с системой визуального

наблюдения и анализа изображения в цифровом и цветовом формате «Image Scope Color») применялась на начальном этапе исследований и позволяла оценить общий характер поверхности и выбрать область для дальнейшего исследования. Сканирующий зондовый микроскоп «SmartSPM™» использовался на конечном этапе исследования исходной поверхности.

Результаты и обсуждение

Ниже представлены результаты исследования образцов. Оптические микрофотографии исходных образцов даны на Рис.1.

Результаты электронно-микроскопического изучения этих образцов приведены на Рис. 2. На изображениях выделены области проведения рентгеноспектральных исследований, результаты которых даются ниже - в таблице 2.

Анализ оптических и электронномикроскопических изображений свидетельствует о том, что наличие кремния в структуре алюминиевого сплава способствует образованию слабо разветвлённых зерён Al, обрамлённых по границам ячеек хрупкой сеткой крупных эвтектических кремниевых кристаллов, которые выглядят в виде объёмных древовидных ветвящихся образований - дендритов.

Таблица 2. Локальный химический анализ исходной структуры образцов №1 и №2

№ образца	№ исследуемого участка	Установленный химический состав (% по массе)						
		Al	O	Si	Sn	Pb	Cu	C
№1	№1, область Θ фазы	58,42	-	-	-	-	41,58	-
	№2, область матрицы	97,45	-	0,91	-	-	1,64	-
	№3, область твердой смазки	5,77	-	1,11	93,12	-	-	-
№2	№1, область эвтектики + твердой смазки	34,31	-	42,15	23,54	-	-	-
	№2, область твердой смазки	11,63	-	2,04	78,81	3,41	4,11	-
	№3, область эвтектики	45,07	-	54,13	-	-	0,80	-
	№4, область Θ фазы	47,56	-	5,86	3,13	-	43,45	-

Атомно-силовая микроскопия наглядно демонстрирует рельеф поверхности и подтверждает данные о её фазовом составе. -

Изображение поверхности образца №8 приведено на Рис. 3.

Были проведены исследования исходной поверхности эталонного медного сплава - результат приведен на Рис. 4, где указаны области определения локального химического состава (даны в таблице 3).

Таблица 3. Локальный химический анализ эталонного образца БрОЦС 4-4-17

Образец	№ исследуемого участка	Установленный химический состав (% по массе)					
		Cu	O	Zn	Sn	Pb	C
БрОЦС 4-4-17	№1, область матрицы	96,60	-	-	3,40	-	-
	№2, область твердой смазки	1,21	5,37	-	-	86,35	7,07
	Весь участок	75,90	-	3,25	3,83	17,02	-

После детального изучения исходной поверхности сплавов были проведены трибологические исследования по схеме «колодка – ролик». Колодки были изготовлены из экспериментальных сплавов, а ролики (контртела) из стали Ст45. На Рис.5 приведены фотографии поверхности образца №1, на рис.6 - образца №2, а на Рис.7 - эталонного бронзового образца после испытаний. На каждой микрофотографии отмечены области проведения микроанализа, результаты которого даны после соответствующих микрофотографий – в таблицах 4-6.

Таблица 4. Локальный химический анализ образца №1 и соответствующего контртела-ролика

№ образца	№ исследуемого участка	Установленный химический состав (% по массе)							
		Al	O	Si	Sn	Pb	Cu	Fe	Cr
Образец №1	Весь участок	64,14	9,54	17,68	5,92	-	2,72	-	-
	№1, область Θ фазы	69,30	2,84	1,57	3,71	0,57	22,01	-	-
	№2, оксид Al	63,02	20,50	5,33	3,91	-	2,99	4,25	-
	№3, область эвтектики	28,16	5,07	61,16	4,00	0,49	1,12	-	-
Ролик №1	Весь участок	64,65	4,30	2,18	2,44	-	4,35	18,75	3,33
	№1, область матрицы	84,60	3,83	2,70	4,31	-	2,93	1,64	-
	№2, Fe + Al	40,05	2,24	1,07	1,40	-	6,12	42,42	6,70

Таблица 5. Локальный химический анализ образца №2 (выделенные области) и соответствующего контртела-ролика

№ образца	№ исследуемого участка	Установленный химический состав (% по массе)							
		Al	O	Si	Sn	Pb	Cu	Fe	C
Образец №2	№1, матрица + эвтектика	75,92	3,98	10,42	4,43	1,76	3,49	-	-
	№2, область эвтектики	61,60	6,78	24,68	3,48	-	3,46	-	-
	№3, оксид Al	39,30	52,71	3,22	1,27	1,09	2,41	-	-
	№4, оксид Al	41,05	46,70	7,77	1,95	1,15	1,38	-	-
	№5, оксид Al	51,41	39,80	2,41	4,16	0,91	1,31	-	-
Ролик №2	Весь участок	49,41	14,53	5,18	2,99	1,17	6,50	20,22	-
	№1, Fe + Al	30,43	10,65	2,21	1,93	-	5,51	43,78	5,49
	№2, область Al	72,69	9,44	9,30	3,56	1,25	3,77	-	-

Таблица 6. Локальный химический анализ поверхностей колодки из сплава БрОЦС 4-4-17 и ролика после испытаний на трибометре Т-05

Образец	Исследуемые области	Содержание элементов % масс							
		C	O	Cu	Al	Zn	Pb	Sn	Fe
БрОЦС 4-4-17	Общий вид	5,30	4,67	51,46	-	1,86	34,37	2,33	-
	Участок №1	-	6,34	48,61	-	2,08	40,99	1,98	-
	Участок №2	-	1,66	69,85	-	2,38	23,17	2,94	-
	Участок №3	-	4,87	48,79	-	2,06	42,33	1,95	-
Ролик	Общий вид	4,63	3,22	25,53	-	1,57	17,98	1,76	45,32
	Участок №1	5,51	-	6,84	-	-	4,73	-	82,93
	Участок №2	-	3,00	52,94	-	2,29	35,08	3,03	3,66
	Участок №3	3,83	4,61	12,55	-	2,90	62,14	3,56	10,40

Выводы. Оценка изображений и результатов рентгеноспектрального анализа показывает, что во время трибологических испытаний в зоне контакта происходит массоперенос химических элементов, на поверхности образуются налипы и наслоения. Кроме того, на поверхности можно наблюдать микродефекты в виде очагов разрушения. Показано, что на ролик активно переносится материал колодки, создавая пленку вторичных структур. Кислород адсорбируется на поверхности из окружающей среды. Отдельные области содержат значительное количество кислорода 20,5% и алюминия 63,02%, что позволяет предположить присутствие оксида алюминия. На поверхности

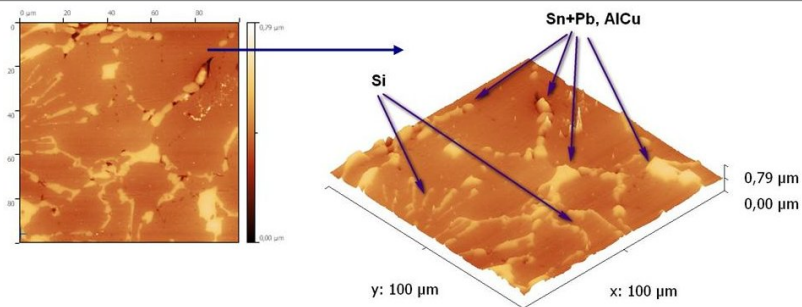


Рис. 3. АСМ - изображение поверхности образца №2

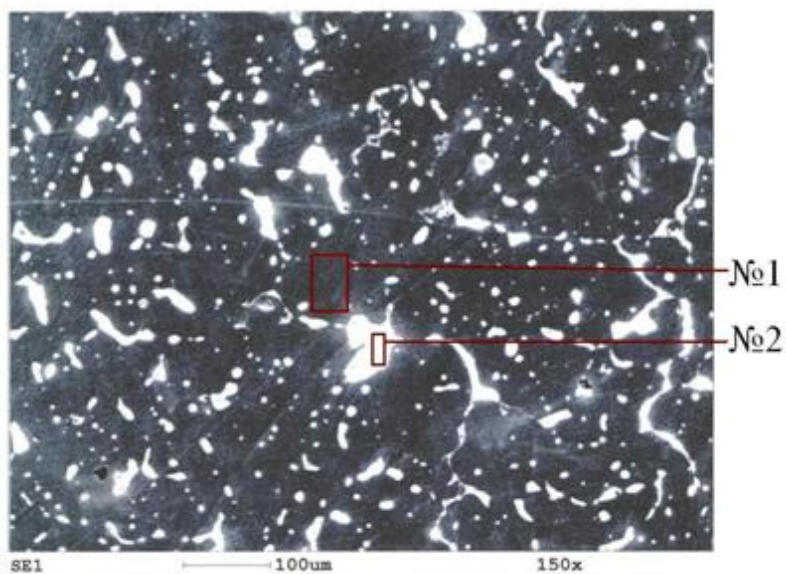
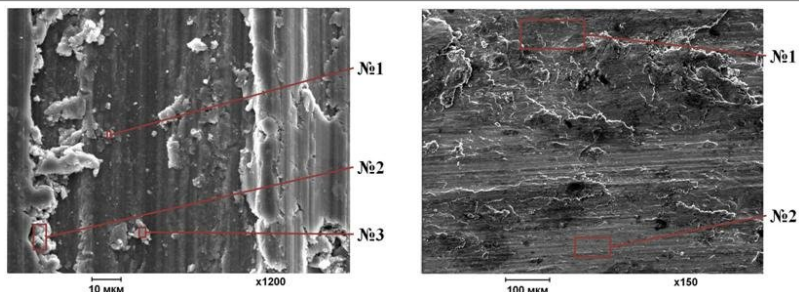


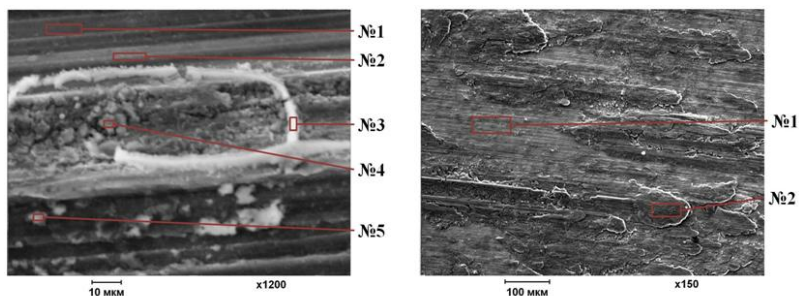
Рис. 4. Электронная микроскопия эталонного бронзового сплава в исходном состоянии



а – образец №1

б – ролик №1

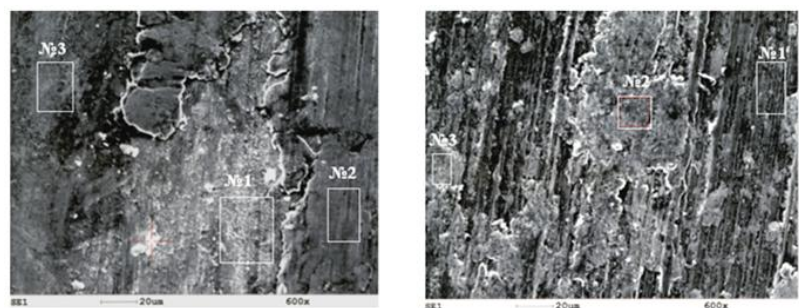
Рис. 5. Микрофотографии поверхности образца №1 (слева) и контртела (справа) после трибологических испытаний



а – образец №2

б – ролик №2

Рис. 6. Микрофотографии поверхности образца №2 (слева) и контртела (справа) после трибологических испытаний



а – образец БрОЦС 4-4-17

б – ролик

Рис. 7. Микрофотографии поверхности эталонного бронзового образца БрОЦС 4-4-17 (слева) и контртела (справа) после трибологических испытаний

Литература

1. Буше Н.А., Гуляев А.С., Двоскина В.А. и др. Подшипники из алюминиевых сплавов. М.: Транспорт, 1974. 225 с.
2. Буше Н.А., Горячева И.Г., Корнеев Р.А. Контактное взаимодействие антифрикционных сплавов, содержащих мягкую фазу// Известия ВУЗов. Северокавказский регион. Технические науки. Спецвыпуск, 2001, 35-39 с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО БОРА В ПРОДУКТАХ
ТЕРМОЛИЗА СМЕСИ NaBH₄-KBF₄ МЕТОДОМ РФЭС**

Суховой В.В., Николенко Ю.М., Салдин В.И.

Институт химии ДВО РАН

5412302abc8de

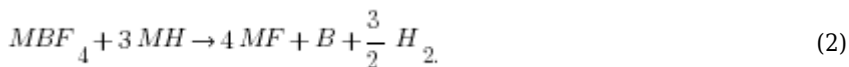
Соединения полиэдрических борогидридных анионов, таких как $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6-12$), и в первую очередь $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [1–4], представляют интерес не только как объект фундаментального исследования, но и перспективны в практическом плане в различных областях жизнедеятельности человека (медицина, ядерная энергетика, химические источники тока (ХИТ) и др.). Исходными соединениями для всей фундаментальной и прикладной химии додекагидро-клозо-додекаборатного аниона являются $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12}$, $K_2B_{12}H_{12}$ и $Na_2B_{12}H_{12}$. Наиболее приемлемыми для крупномасштабного производства являются способы, основанные на термоллизе тетрагидроборатов щелочных металлов MBH_4 [2], в частности смесей KBH_4 – MBF_4 ($M=Na, K$) [5] и $NaBH_4$ – KBF_4 [6].

Помимо разработки новых способов получения додекагидро-клозо-додекаборатов термоллизом KBH_4 – MBF_4 ($M=Na, K$) [5] и $NaBH_4$ – KBF_4 [6], нами ставилась еще одна задача: определить механизм формирования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ при термоллизе смеси $NaBH_4$ – KBF_4 . Как ранее было установлено [7], взаимодействие в смесях $NaBH_4$ – $NaBF_4$ и KBH_4 – KBF_4 начинается при 280 и 450 °С и заканчивается при 420–550 °С образованием $M_2B_{12}H_{12}$ ($M = Na, K$). Сначала идет диссоциация тетрагидробората:

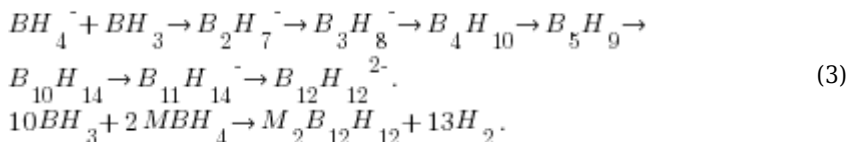


где $M = Na, K$.

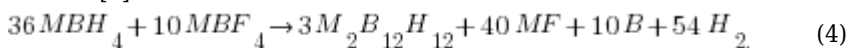
Выделяющийся при этом гидрид щелочного металла MH тут же реагирует с MBF_4 , восстанавливая тетрафтороборат до элементного (свободного) бора и образуя фторид MF по уравнению (2), в результате чего происходит смещение равновесия реакции (2) вправо. За счет этого происходит смещение равновесия (уравнение (1)) вправо [7].



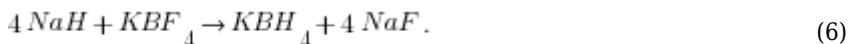
Избавляясь от активного гидрида металла, мы получаем боран, который реагирует с тетрагидроборатом (реакция BH_x -конденсации). И через цепь последовательных превращений образуется $M_2B_{12}H_{12}$:



При суммировании уравнений (1), (2) и (3) с приведенными коэффициентами, получаем итоговое (4), описывающее весь процесс синтеза [7]:



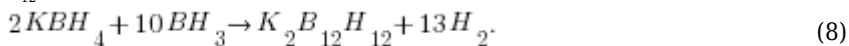
Таким образом, при формировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ по этому “борогидридному” механизму лишь 78,3% исходного бора (4) переходит в целевой продукт, оставшееся количество выделяется в свободном виде. На возможное присутствие элементного бора (в аморфном мелкодисперсном состоянии) в реакционных продуктах термоллиза указывало то, что при смешивании их с водой раствор окрашивался в бурый или желтый цвет. И по мере выделения целевого $B_{12}H_{12}^{2-}$ [8] раствор постепенно осветлялся до лимонно-желтого. И к тому же сами реакционные продукты часто были окрашены в серый цвет. Также было установлено, что при термоллизе смеси $NaBH_4$ - KBF_4 формирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ идет по другому, “борогидрид-фтороборатному” механизму [9], согласно которому гидрид натрия, выделяющийся в результате диссоциации тетрагидробората натрия (5), может взаимодействовать с KBF_4 не с образованием свободного бора, а гидрировать его до KBH_4 (6).



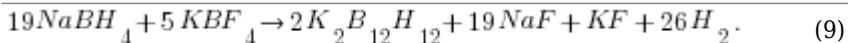
И параллельно идет обменный процесс ионами K и Na:



Образовавшийся KBH_4 принимает участие в формировании аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$:



И при суммировании уравнений (5), (6), (7) и (8) с приведенными коэффициентами, получаем итоговое уравнение, описывающее наш процесс синтеза:



При прохождении реакции по данному механизму 100 % исходного бора переходит в целевое соединение. Однако при смешивании реакционных продуктов термоллиза смесей NaBH_4 - KBF_4 с водой и дальнейшем разделении [8] тоже наблюдалось образование бурых растворов, осветляющихся при последующем разделении. Хотя практические выходы по бору (4) и превышали 78,3 % [9]. Так что формирование $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ при термоллизе смеси NaBH_4 - KBF_4 должно проходить по обоим механизмам.

Наличие свободного бора было точно установлено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгеновские фотоэлектронные спектры были записаны на электронном спектрометре марки ЭС-2401 (ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, Россия) с использованием немонохроматизированного AlK_α излучения. При измерениях вакуум в энергоанализаторе спектрометра поддерживался на уровне $\approx 6 \times 10^{-8}$ Торр. Калибровка шкалы энергий связи остовных электронов ($E_{\text{св}}$) проводилась по $E_{\text{св}}$ C1s-электронов поверхностных углеводородов (285,0 эВ). Для разделение сложных спектров на компоненты использовалось свободно распространяемая программа XPSPEAK 4.1.

РФЭ спектр B1s реакционного продукта приведен на рис. 1 а. Сигнал остовных электронов бора хорошо описывается одиночной линией с $E_{\text{св}} = 187,7 \pm 0,1$ эВ, характерной для борогидридного аниона [10, 11]. Малоинтенсивная компонента спектра с $E_{\text{св}} = 189,6 \pm 0,1$ эВ может свидетельствовать о присутствии на поверхности образца некоторого количество частично окисленного аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}^{2-}$. Очевидно, что в таком спектре B1s конечного продукта реакции выявить сигнал свободного бора не представляется возможным вследствие низкого (не более ≈ 2 %) содержания последнего и, соответственно, малой «ожидаемой» интенсивности этой компоненты на фоне спектра B1s аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$.

Чтобы решить эту проблему, элементный бор был выделен из реакционного продукта с помощью хитозана. Сначала 15 г реакционного продукта смешали с 340 мл воды, через 2 ч отфильтровали и добавили HF (38,8%) до pH 8. Далее 320 мл полученного бурого раствора смешали с 5 г свежесажженного хитозана, и оставили на 2 суток. Раствор заметно осветлился. Затем отфильтровали осадок хитозана на складчатом бумажном фильтре. После взяли еще 50 г реакционного продукта, смешали с 250 мл воды, отфильтровали, подкислили и 140 мл полученного раствора смешали с бурым осадком хитозана, полученным в предыдущем опыте. Через 2 суток заметного осветления раствора с

осадком хитозана не произошло. Осадок в виде бурых комьев отфильтровали, промыли до обесцвечивания промывных вод и просушили на сушильном шкафу. И далее исследовали методом РЭС на наличие свободного бора.

На рис. 2 приведены РФЭ спектры С1s исходного хитозана и хитозана после его взаимодействия с продуктами термоллиза $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$. Известно, что отношение интегральных интенсивностей линий остовных электронов элементов А и В, образующих между собой химическую связь или входят в состав функциональных групп, удовлетворяют соотношению:

$$n_B I_A \cdot \sigma_B / n_A I_B \cdot \sigma_A \approx 1,$$

где I_A и I_B – интегральные интенсивности линий элементов А и В, соответственно, σ_A , σ_B – сечения фотоионизации, n_A , n_B – количество атомов А и В, входящих в состав функциональной группы или образующих фазу определенного химического состава. Поэтому при разделении экспериментальных спектров на компоненты (рис. 2) учитывалось содержание в образцах кислорода и азота. Компоненты 2 ($285,9 \pm 0,1$ эВ), 3 ($286,5 \pm 0,1$ эВ) и 4 ($288,2 \pm 0,1$ эВ) в спектре С1s относятся к атомам углерода, связанным с азотом аминогрупп, группами –ОН и двумя атомами кислорода, соответственно. После насыщения бором у хитозана увеличивается олеофильность, о чем свидетельствует повышенная интенсивность сигнала поверхностных насыщенных углеводородов. $E_{\text{св}}$ линий хитозана увеличивается на $\approx 0,4$ эВ. РФЭ спектр В1s-электронов представлен на рисунке 1 б. Сигнал элементного бора хорошо описывается одиночной линией с $E_{\text{св}} = 187,5 \pm 0,1$ эВ. Общее содержание бора в приповерхностных слоях осадка относительно углерода хитозана менее 3%.

Для сравнения были получены РФЭ спектры аморфного бора (рис. 1 в). Компонента спектра В1s с $E_{\text{св}} = 187,5 \pm 0,1$ эВ относится к додекаэдрам B_{12} , входящим в состав аморфного бора, имеющего сложный фазовый состав. В спектре также наблюдается компонента окисленного бора ($E_{\text{св}} = 188,8 \pm 0,1$ эВ). Линия В1s с $E_{\text{св}} = 192,4 \pm 0,1$ эВ относится к бору фазы B_2O_3 , присутствующей на поверхности образца.

Таким образом, удалось решить задачу определения наличия элементного бора в продукте термоллиза смеси $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ и, соответственно, установить, что при синтезе солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ термоллизом смесей $\text{M}^{\text{I,II}}\text{BH}_4\text{-M}^{\text{I,II}}\text{BF}_4$ ($\text{M}^{\text{I,II}} = \text{Na, K}$) при прохождении реакции по “борогидридному” механизму действительно образуется элементный бор. И, кроме того, было определено, что при использовании смеси $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ формирование аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ будет идти как по “борогидридному”, так и по “борогидрид-фтороборатному”

механизму.

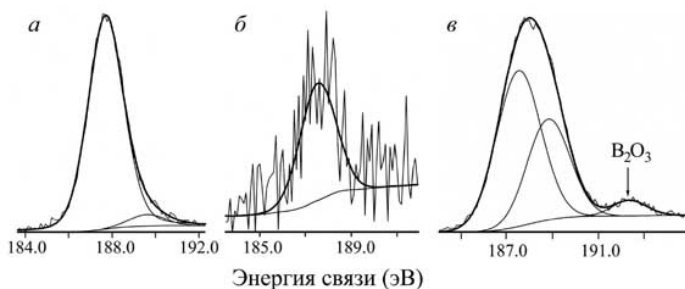


Рис. 1. РФЭ спектры B1s: а - целевого продукта K2B12H12, б - хитозана, насыщенного бором, в - аморфного бора

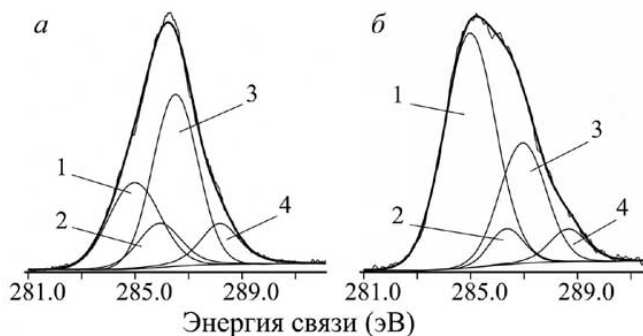


Рис. 2. РФЭ спектры C1s: а - исходный хитозан, б - хитозан, насыщенный бором. 1 - линия поверхностных насыщенных углеводов, 2 - углерод хитозана, связанный с аминогруппами, 3 - группами OH, 4 - с двумя атомами кислорода

Литература

1. Muettterties E.L., Balthis J.H., Chida V.T., Knoth W.H., Miller H.C. Salts and Acids of B10H102- and B12H122- // Inorg. Chem. - 1964.- V. 3. - N 3. - P.444-451.
2. Кузнецов Н.Т. Химия полиэдрических боргидридных анионов // Исследования по неорг. химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. ИОНХ / под ред. А.Ю. Цивадзе. - М.: Наука, 1988. - 153 с.
3. Sivaev I. B., Semioshkin A.A., Brellochs B., Sjöberg S., Bregadze V.I. Synthesis of oxonium derivatives of the dodecahydro-closo-dodecaborate [B12H12]2-. Tetramethylene oxonium derivatives of [B12H12]2- as a convenient precursor for the synthesis functional compounds for boron neutron capture therapy // Polyhedron. -2000. - V. 19. - P. 627-632.

4. Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т. Производные клозо-додекаборатного аниона и их использование в медицине // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 8. – С. 1256-1267.
5. Пат. 2378196 РФ. МПК (2006.01) С 01 В 35/18. Способ получения химических соединений с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом / В.И. Салдин, В.В. Суховой, В.М. Бузник, Ю.М. Михайлов, А.А. Меркин, П.И.Федотов. Заявл. 25.06.2008; Опубл. 10.01.10, Бюл. №1. – 6 с.
6. Заявка 2013121608 РФ. МПК (2006.01) С 01 В 35/18. Способ получения додекагидро-клозо-додекабората калия / В.И. Салдин, В.В. Суховой, В.М. Бузник, В.М. Михайлов, А.А. Меркин, В.Е. Рыбин, А.А. Комаров. Заявл. 07.05.2013.
7. Салдин В.И. Реакции гидрирования тетрафтороборатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / Акад. наук СССР, ИОНХ. М., 1986. 173 с.
8. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатъева Л.Н., Слободюк А.Б., Бузник В.М., Михайлов Ю.М. Улучшенный метод выделения и очистки додекагидро-клозо-додекаборатного аниона // Хим. технология. 2009. Т. 10, № 1. С. 1-4.
9. В.И. Салдин, В.В. Суховой, В.М. Бузник, Ю.М. Михайлов, А.А. Меркин, В.Е. Рыбин, А.А. Комаров. Способ получения додекагидро-клозо-додекабората калия . Заявка № 2013121608, дата приоритета 07.05.2013.
10. В.И. Салдин, Л.Н. Игнатъева, Ю.М. Николенко, В.М. Бузник, Ю.М. Михайлов. Термические превращения додекагидро-клозо-додекабората хитозания // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 8. с. 1296-1302.
11. В.И.Салдин, А.К.Цветников, Л.Н.Игнатъева, Ю.М.Николенко, В.М.Бузник. Внутримолекулярные реакции в интеркалированных соединениях оксида графита с додекагидро-клозо-додекаборной кислотой при нагревании // ЖНХ. 2005. Т. 50. № 9. с. 1412-1417.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ПУЧКОВ ИОНОВ ИЗ МОНОСИЛАНА, КИСЛОРОДА И АЗОТА

Телеш Е.В., Вашуров А.Ю.

Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники

54095a172f18d

Прямое осаждение из ионных пучков является перспективным методом формирования тонкопленочных покрытий, т.к. не требует исходного материала в виде мишеней или навесок [1,2]. Для получения покрытий с заданными свойствами необходимо контролировать состав ионного пучка. Наиболее оптимальным методом контроля является эмиссионный анализ спектров излучения плазмы.

Экспериментальные исследования проводили на модернизированной установке вакуумного напыления ВУ-1А, оснащенной ионным источником на основе холловского торцевого ускорителя и системой эмиссионного спектрального анализа. Спектры излучения регистрировались с помощью монохроматора ММ-101, электронного усилителя ФЭУ-106 и самописца КСП-4. Упрощенная схема подколпачного устройства установки приведена на рисунке 1.1.

Были проведены исследования состава ионных пучков, формируемых ионным источником. Рабочими газами служили смесь $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$, кислород, азот. Рабочее давление было в диапазоне $(1-2) \cdot 10^{-1}$ Па. Напряжение анода было 70–120 В, ток разряда при этом составлял 2–4 А.

Анализ спектров показал наличие интенсивных линий аргона: атомов аргона ArI 4158,59, ионов аргона Ar^+ (2979,1; 3476,7; 4426,01; 4657,9; 4764,86) и молекулярного азота (3371,3). Наличие сигналов от азота может быть вызвано наличием остаточной атмосферы в камере (рисунок 1.2). В эмиссионном спектре также были обнаружены интенсивные линии Si(2516,11), Si(2881,3), SiH(4140,0), что свидетельствует о диссоциации молекул моносилана.

Изучение спектров излучения плазмы моносилана с кислородом показало, что высота пиков атомарного кремния значительно уменьшалась, что свидетельствует о протекании химических реакций окисления кремния уже на стадии транспортировки ионного потока к подложке (рисунок 1.3). На рисунке 1.4 приведена зависимость относительной интенсивности линий атомов кремния от парциального

давления кислорода.

При проведении исследования параметров ионных пучков, формируемых из моносилана и азота напряжение анода было 100 В, ток разряда -5 А. Рабочее давление моносилана составляло $2,66 \cdot 10^{-1}$ Па, азота - $2,66 \cdot 10^{-2}$ Па. В эмиссионном спектре излучения были обнаружены сигналы от SiH_4 (4140,0), N_2 (3371,3), SiI (2881,3), SiI (2516,4), водорода и молекулярного азота (3371,3) (рисунок 1.5).

Высота пиков кремния также уменьшалась, что объясняется химической реакцией между кремнием и азотом.

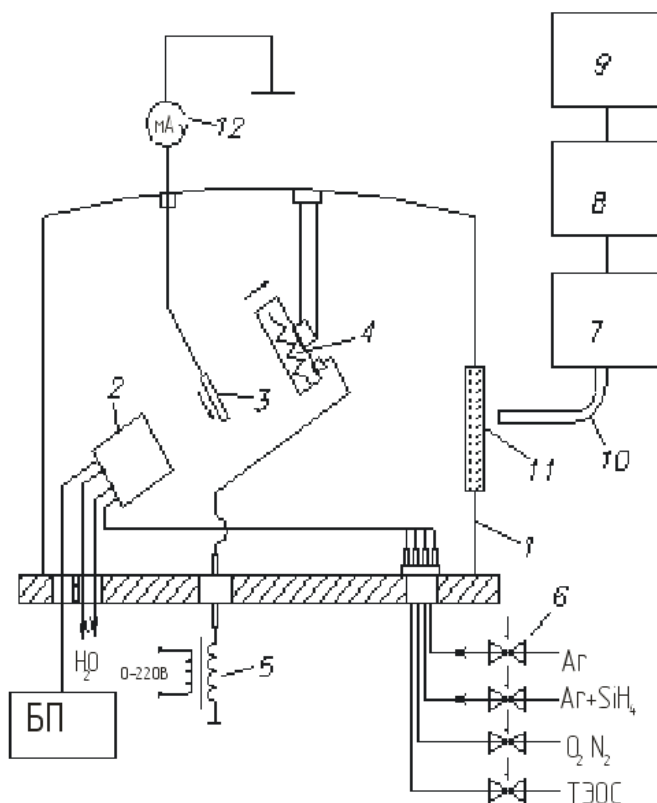


Рис. 1. 1- вакуумная камера; 2-ионный источник; 3-зонд-коллектор; 4-подложкодержатель с подогревом; 5-трансформатор питания подложкодержателя; 6- газовые натекатели; 7- монохроматор; 8- ФЭУ-106; 9- самописец; 10- световод; 11- окно камеры; 12- измеритель ионного тока Рисунок 1.1- Схема подколпачного устройства уста-новки

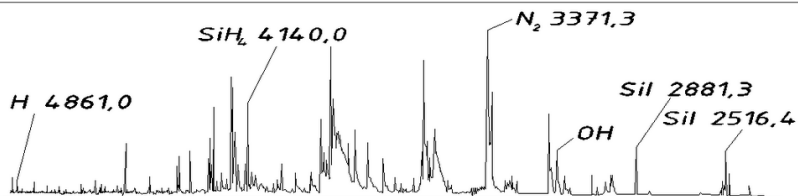


Рис. 5. Спектр излучения пучка моносилана и азота

Литература

1. Телеш, Е.В. Формирование оптических покрытий прямым осаждением из ионных пучков /Е.В.Телеш, Н.К.Касинский // Технология обработки оптических элементов и нанесения вакуумных покрытий: тезисы докладов научно-практич. конф., г.Минск, 26-27 сентября 2013 г., ОАО «ММЗ им. В.И.Вавилова»; отв. за выпуск Б.Н.Сеник [и др.].-Минск, 2013.- С.13-14.
2. Вашуров А.Ю. Формирование покрытий прямым ионным осаждением / Материалы XIX республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния ФКС- XIX» 19-20 апреля 2011 г. -г. Гродно, 2011.- С.249-250.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ ПЕРМИ

Торопов Л.И., Лыскова Т.М.

Пермский государственный национальный исследовательский
университет

540f2c5c42606

Загрязненность опасными химическими веществами, в первую очередь тяжелыми металлами, одна из основных геологических и экологических проблем г. Перми. В работе [1] показано, что в почвах Перми отмечается превышение средних концентраций металлов в 1,5–15 раз по сравнению с фоном. Наиболее опасными являются элементы 1 класса опасности Pb и Cd. Наряду с этими суперэкоксикантами Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) для контроля содержания в объектах окружающей среды рекомендована также ртуть, поскольку она проявляет высокую токсичность в следовых количествах и способна концентрироваться в живых организмах [2]. В отличие от других металлов, проявляющих склонность к почвенной аккумуляции, Hg не создает устойчивых очагов почвенного загрязнения, поскольку удаляется из почвенного субстрата в виде паров [3]. ПДК валового содержания ртути в почве составляет 2,1 мг/кг [4]. Фоновые уровни ртути в природных почвах зависят от их типа, но в большинстве случаев находятся в пределах 0,01–0,1 мг/кг [5].

Нами исследованы на содержание ртути отдельные точки города, расположенные в районах постов наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха (ПНЗ). Всего в городе функционирует 7 постов в различных районах. 8-я точка отбора была выбрана около ж/д вокзала в Дзержинском районе, где отсутствует пост наблюдения. Пробы отбирались в осенний период методом «конверта». Определение проводилось на анализаторе ртути «РА-915М» с пиролитической приставкой «ПИРО-915+» атомно-абсорбционным методом. Правильность определения контролировалась по стандартному образцу на ртуть — СДПС-3.

Таблица 1. Результаты количественного определения ртути в почве (n=3; P=0,95)

Номер пробы	ПНЗ	Адрес	Район города	Концентрация ртути, мг/кг		
				2011 г	2012 г	2013 г
1	16	ул. Пушкина, 112	Ленинский	0,085	0,092	0,053
2	20	ул. Крупской, 83	Мотовилихинский	0,045	0,067	0,052
3	17	ул. Свйазева, 52	Индустриальный	0,046	0,11	0,092
4	13	ул. Уральская, 91	Мотовилихинский	0,11	0,11	0,14
5	14*	ул. Л. Шатрова, 1	Свердловский	0,18	0,16	0,078
6	12*	ул. Качканарская, 45	Орджоникидзевский	0,25	0,26	0,26
7	18*	ул. Победы, 41	Кировский	0,025	0,025	0,30
8	-	Букирева, 15	Дзержинский	-	0,056	0,016

Примечание: * «промышленные» посты, расположенные вблизи предприятий

Результаты анализа приведены в табл. 1, из которой следует, что повышенное загрязнение почвы ртутью наблюдается вблизи «промышленных» постов в Орджоникидзевском и Свердловском районах. В последнем в 2013 г отмечено двукратное снижение C_{Hg} , в то время как в третьем «промышленном» (Кировском) районе концентрация ртути в почве повысилась до 0,30 мг/кг. Только в двух районах, Ленинском и Дзержинском, уровень содержания ртути в почве ниже фонового.

Таким образом, несмотря на то, что ПДК ртути в исследованных почвах не превышает нормативного значения, представленные данные свидетельствуют о необходимости усиления контроля содержания ртути в воздухе на всех «промышленных» постах наблюдения.

Литература

1. Копылов И.С. Аномалии тяжелых металлов в почвах и снежном покрове города Перми как проявления факторов геодинамики и техногенеза // *Фундаментальные исследования*. 2013. №1. С. 335-339.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / М.: Химия. 1996. 319 с.

3. Ворончихина Е.А., Ларионова Е.А. Основы ландшафтной хемозологии / Пермь: Перм. ун-т. 2002. 148 с.
4. ПДК химических веществ в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности / Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06.
5. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города / М.: ИМГРЭ. 1992. 169 с.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ МОЧИ МЕТОДОМ ИСП - MS С ОКТОПОЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ ЯЧЕЙКОЙ

Уланова Т.С., Гилева О.В., Стенно Е.В., Вейхман Г.А., Недошитова А.В.

ФБУН "ФНЦ медико- профилактических технологий управления рисками
здоровью населения", Пермь, Россия

53e1fb917f951

В современных гигиенических исследованиях для определения содержания эссенциальных и токсичных элементов широко используется масс - спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ICP - MS). Сочетание таких характеристик, как низкие пределы обнаружения, высокая воспроизводимость, широкий диапазон определяемых концентраций, низкий расход анализируемых веществ и возможность выполнения анализа с минимальным объемом, автоматизация и эффективное программное обеспечение измерительных операций, а также их высокая производительность обеспечивает высокую информативность метода для определения микро- и ультрамикросодержаний в биологических жидкостях.

С аналитической точки зрения, биологические жидкости являются сложными объектами анализа не только по причине очень малых содержаний большинства определяемых микроэлементов, но и вследствие их сложного матричного состава. Наиболее распространенным неинвазивным объектом исследования является моча. Биологическая матрица мочи вследствие почечной фильтрации свободна от белков плазмы, липидов и других соединений с большой молекулярной массой, что упрощает процесс пробоподготовки. В то же время, основной проблемой при определении элементов в моче является высокий солевой состав (хлориды, сульфаты и фосфаты), который приводит к существенному влиянию матричного эффекта и интерференционных помех. Целью данного исследования является количественное определение V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Tl, Pb в стандартных образцах мочи с целью оптимизации существующего масс-спектрометрического метода, изложенного в МУК 4.1.1483-03.

Материалы и методы. Количественное определение V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, , Se, Sr, Cd, Tl, Pb в образцах мочи осуществляли на квадрупольном

масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500сх (USA) с октопольной ячейкой. Мощность высокочастотного сигнала 1550 Вт. Для введения проб использовалась двухканальная распылительная камера Скотта. Температура распылительной камеры 2,0 °С. Скорость подачи образца в распылительную камеру составляла 0.4 мл/мин. Скорость работы детектора осуществлялась ≥ 100 мкс на 1 ион. В качестве газа - реактанта использовался гелий. Для настройки использовали раствор ${}^7\text{Li}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{89}\text{Y}$ и ${}^{205}\text{Tl}$ в 2% водном растворе азотной кислоты с концентрацией 1 мкг/л для каждого элемента (Tuning Solution, USA). Соотношения ${}^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / {}^{140}\text{Ce}^+$ составляли $< 1\%$, а для ${}^{140}\text{Ce}^{2+} / {}^{140}\text{Ce}^+ < 3\%$. Использовали жидкий аргон высокой чистоты 99,99% (ТУ-2114-005-00204760-99). Максимальная скорость потока аргона составляла 20 л/мин, давление в канале подводки газа 700 ± 20 кПа, $T_{\text{плазмы}} = 8000-10000$ К. Автоматизация процесса проведения анализа обеспечивалась автосэмплером марки G3160B (Germany). В качестве основного стандартного раствора использовали раствор, содержащий 27 элементов с концентрацией 10 мг/л в 5% водном растворе азотной кислоты (Multi-Element Calibration Standard-2A, USA). Для приготовления градуировочных растворов и подготовки проб использовали особо чистую азотную кислоту (Sigma - Aldrich, USA). Концентрации градуировочных растворов для определения Cd и Tl составляли 0,0; 0,1; 0,5; 1,0 мкг/л, для Mn, Ni, Cr, V, Se, Cu - 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 мкг/л, для As, Sr, Zn - 0,0; 1,0; 5,0; 10,0; 50,0 мкг/л. Для приготовления растворов внутреннего стандарта (BC) использовали комплексный стандартный раствор ${}^{209}\text{Bi}$, ${}^{73}\text{Ge}$, ${}^{115}\text{In}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{159}\text{Tb}$, ${}^{89}\text{Y}$ концентрацией 10 мг/л в 5% водном растворе азотной кислоты (Internal Standard Mix, USA). В качестве внутреннего стандарта для определения Pb и Tl использовали ${}^{159}\text{Tb}$, при определении Cd использовали ${}^{115}\text{In}$, а для остальных элементов - ${}^{72}\text{Ge}$, вследствие близости потенциалов ионизации и атомной массы.

Все растворы разбавляли деионизированной водой с удельным сопротивлением 18.2 Мом•см, очищенной в системе Milli-Q Integral (Millipore SAS, France). Холостую пробу готовили аналогично рабочей. Для подготовки к анализу лабораторной посуды из стекла, тефлона, полипропилена использовали ультразвуковую мойку Elmasonic S 100H (Germany). Посуду выдерживали 20 мин в бидистиллированной воде при 55 °С, далее 20 мин в водном растворе азотной кислоты (1:5) при 55 °С, далее 20 мин в деионизированной воде при 55 °С.

Стандартные образцы мочи Seronorm™ urine (LOT 0511545, Sero AS, Billingstad, Norway) разбавляли в 5 мл деионизированной воды. Для последующего масс - спектрометрического исследования к 0,5 мл

полученного образца мочи добавляли 4,45 мл 1% водного раствора азотной кислоты и 0,05 мл раствора внутреннего стандарта.

Результаты и обсуждения. Определено содержание 12 элементов (V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Tl, Pb) в стандартных образцах мочи SeronormTM urine на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500сх (USA) с октопольной ячейкой в реакционном режиме. Использование реакционной/столкновительной ячейки (ORS) позволяет избавиться от влияния полиатомных ионов за счет их столкновений или реакций с атомами газа, заполняющими ячейку. В качестве газа - реактанта использовали гелий. Было выбрано значение скорости потока гелия 5,0 мл/мин, позволяющее значительно снизить полиатомные наложения при сохранении высокого уровня чувствительности. Результаты определения 12 элементов в стандартных образцах мочи (n=5) представлены на рис.1.

Выше 100% найдены содержания V, Cr, Cu, Sr и Tl, причем погрешность определения не превышает 5%. Ниже 100% найдены концентрации Mn, Ni, Zn, As, Cd и Pb. Погрешность определения находится в диапазоне от 2 до 5% и соответствует аттестованным значениям. На уровне 100% найдено содержание Se. Таким образом, отработанный оптимальный комплекс параметров настройки масс-спектрометра Agilent 7500сх с октопольной ячейкой, способ подготовки проб, выбор внутреннего стандарта позволяет избавиться от интерференционных влияний и определять V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Tl, Pb в моче с низкими значениями погрешности.

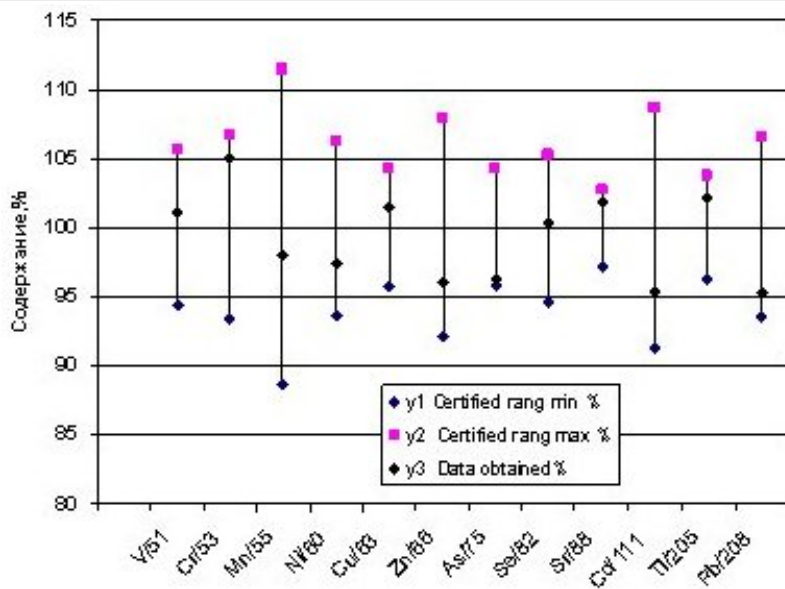


Рис. 1. Результаты определения микроэлементов в % относительно сертифицированных значений в образцах SeronormTM urine

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С
ХОЛИНЭСТЕРАЗАМИ - ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ
СОЗДАНИЯ БИОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ,
ОТВЕЧАЮЩЕГО СОВРЕМЕННЫМ ТРЕБОВАНИЯМ**

Фатеенков В.Н., Гайнуллина Э.Т., Гуликова Д.К., Рыжиков С.Б.,
Фатеенкова О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный
центр» Министерства обороны Российской Федерации,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет,
Первый Московский государственный медицинский университет имени
И. М. Сеченова

5412c8b182a25

За последние годы во многих странах отмечено существенное превышение допустимой нормы содержания в пищевых продуктах инсектицидов, в том числе и нервно-паралитического действия. Актуальность данной работы определяется статистическими данными, согласно которым ежегодно в мире от отравления токсичными фосфорорганическими соединениями погибает более 200000 человек, примерами применения зарина в террористических целях в Японии в 1984 и 1985 годах, а также на территории нескольких сирийских городов в 2013 г. К настоящему времени предложено значительное число технических средств, в том числе и биосенсоров, для использования в чрезвычайных ситуациях для мониторинга объектов окружающей среды на содержание токсичных соединений нервно-паралитического действия на основе биохимического метода определения ингибиторов холинэстеразы.

Известные биосенсоры для определения токсичных соединений нервно-паралитического действия основаны на регистрации снижения ферментативной активности холинэстеразы в их присутствии, работают в циклическом режиме и не соответствуют современным требованиям по времени формирования аналитического сигнала. В данной работе предлагается новый подход к созданию целевого оптического биосенсора на основе холинэстеразы с квантовой меткой – обратимым ингибитором, являющимся активатором фосфорилирования данного

фермента. Предлагаемый подход представляется перспективным, поскольку современные достижения в области оптоэлектроники позволяют с высокой чувствительностью регистрировать интенсивность флуоресценции и упростить само устройство биосенсора. Для регистрации аналитического отклика в данной работе используется отличающийся высокой чувствительностью метод резонансного переноса энергии возбуждения от донора к акцептору. В качестве квантовой метки в работе предложен обратимый ингибитор-флуороген бромид 3,8-диамино-5-этил-6-фенил-фенантридиниума (бромид этидия), спектры поглощения и флуоресценции которого отличаются от спектров его комплекса с холинэстеразами (рис. 1 и рис. 2, соответственно). В буферном растворе (рН 8.0) полоса поглощения бромид этидия находится в области 470 нм (рис. 1, спектр 1). Соответственно при регистрации его флуоресценции в дальнейших исследованиях использовали длину волны возбуждения 470 нм. Добавление бутирилхолинэстеразы лошади к раствору бромида этидия приводило к появлению новой интенсивной полосы поглощения с максимумом в области 410 нм (рис. 1, спектр 2). Аналогичные результаты получены и с ацетилхолинэстеразой быка. Поскольку растворы холинэстеразы в области исследований 360–700 нм оптически прозрачны, то новая полоса поглощения в области 410 нм, очевидно, обусловлена образованием комплекса бромида этидия с ферментом. Бромид этидия в буферном растворе с рН 8.0 имеет полосу флуоресценции в области 610 нм. Добавление исследуемых ферментов приводило к увеличению интенсивности флуоресценции бромида этидия без смещения максимума на длине волны 610 нм в интервале относительно низких значений активности фермента. Так, например, относительный квантовый выход флуоресценции бромида этидия в области 610 нм при добавлении бутирилхолинэстеразы лошади активностью 0.36 Е/мл возрастал в 2.5 раза (рис. 2, спектр 2). Зависимость интенсивности флуоресценции от активности фермента на длине волны 610 нм имела линейный характер в интервале значений 0,2–0,4 Е/мл. При дальнейшем повышении активности фермента в спектре флуоресценции бромида этидия появлялась новая полоса флуоресценции в области 500–550 нм (рис. 2 спектр 3), что можно объяснить образованием комплекса бромида этидия с ферментом ртс.2, спектр 3). Аналогичные результаты получены с ацетилхолинэстеразой быка и с пропионилхолинэстеразой зрительных ганглиев кальмара. Анализ спектров, приведенных на рисунках 1 и 2, позволяет объяснить повышение интенсивности флуоресценции бромида этидия в области 610 нм резонансным переносом энергии возбуждения

от его комплекса к самому бромиду этидия. При использовании бромида этидия в качестве квантовой метки соблюдаются основные условия, необходимые для реализации резонансного переноса энергии: (1) – значительна степень перекрытия спектра флуоресценции донора (комплекса этидиум бромида с ферментом; рис. 2, спектры 1–3) со спектром поглощения акцептора (свободного бромида этидия), рис. 1, спектр 1); (2) – расстояние между донором и акцептором меньше радиуса Ферстера (20–50 Å), поскольку бромид этидия является обратимым ингибитором холинэстеразы и система фермент – квантовая метка (обратимый ингибитор) находится в динамическом равновесии.

По мере увеличения активности фермента при постоянной концентрации бромида этидия интенсивность флуоресценции в области 525 – 550 нм возрастает, в исследованном интервале концентраций реагентов имеет линейный характер, что является подтверждением соответствия полосы флуоресценции в этой области спектра комплексам бромида этидия с исследуемыми ферментами. При воздействии конкурентного ингибитора фосфорорганического инсектицида нервно-паралитического действия параоксона In на систему бромид этидия – холинэстераза наблюдается снижение интенсивности флуоресценции в пределах нескольких секунд.

Наблюдаемый эффект обусловлен смещением равновесия в системе бромид этидия – холинэстераза в присутствии конкурентного ингибитора In в сторону образования фермент-ингибиторного комплекса EIn в соответствии со схемой на рис. 3, к диссоциации флуоресцирующего комплекса EIf холинэстеразы E с флуорогеном-активатором If, и, как следствие, к снижению интенсивности флуоресценции реакционного раствора, учитывая огромную скорость образования параоксон-холинэстераза: В исследованном интервале концентраций реагентов зависимость интенсивности флуоресценции системы бромид этидия – холинэстераза от концентрации параоксона имеет линейный характер, как показано на рис. 4.

На основе предложенного способа определения токсичных соединений нервно-паралитического действия изготовлена и исследована опытная партия активного компонента целевого биосенсора путем иммобилизации комплекса бромида этидия с бутирилхолинэстеразой золь-гель методом.

Результаты предварительных исследований показали достижение формирования аналитического отклика в присутствии параоксона в пределах нескольких секунд.

Работы по оптимизации условий изготовления продолжаются.

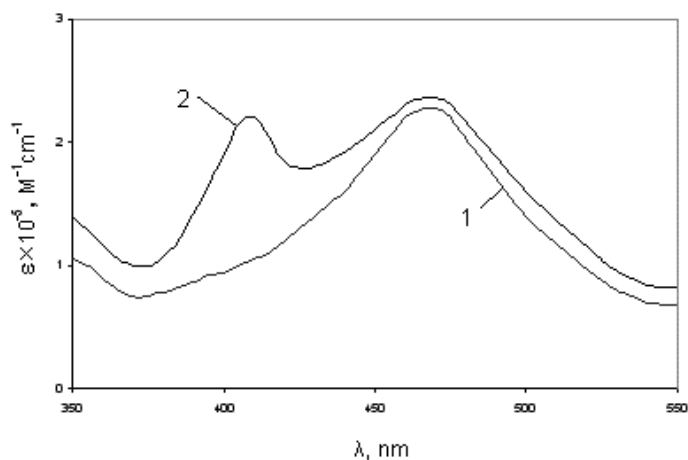


Рис. 1. Спектры поглощения бромида этидия и его комплекса с бутирилхолинэстеразой лошади: 1 – бромида этидия (7,5 мкмоль/л), 2 – комплекс бромида этидия с бутирилхолинэстеразой лошади (3,6 Е/мл).



Рис. 2. Спектры флуоресценции бромида этидия (0,6 мкмоль/л): и его комплексов с бутирилхолинэстеразой лошади: 1 – бромида этидия, 2 и 3 – в присутствии бутирилхолинэстеразы лошади активностью 0,36 Е/мл и 0,50 Е/мл, соответственно.

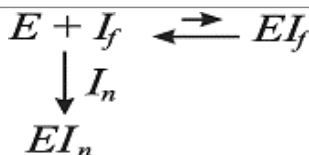


Рис. 3. Схема смещения равновесия в системе бромид этидия - холинэстераза в присутствии конкурентного ингибитора In в сторону образования фермент-ингибиторного комплекса EI_n,

**Зависимость интенсивности флуоресценции
комплекса бромида этидия с
бутирилхолинэстеразой лошади от
концентрации параоксона**

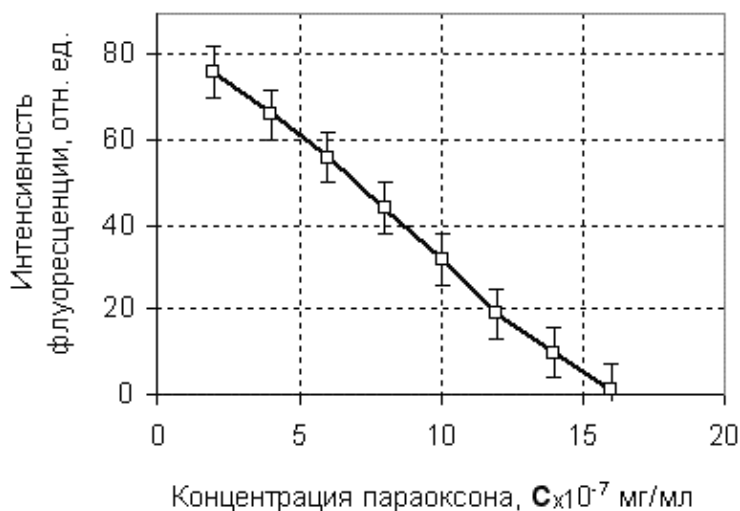


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции комплекса бромида этидия с бутирилхолинэстеразой лошади от концентрации параоксона.

ПРИЧИНА ВЛИЯНИЯ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ НА ЧАСТОТУ ПРЕЦЕССИИ ИХ ЯДЕР В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Фролов В.П.

МГУ Природообустройства

540d94b81d952

Как известно, спектрометрами ядерного магнитного резонанса высокого разрешения уверенно регистрируется влияние типа химической связи даже тяжёлых элементов на частоту прецессии их ядер в магнитном поле. Возможность нахождения причины такого влияния проявилась при рассматривании (на примере атома водорода) электромагнитного резонанса волн де Бройля как причины нарушения законов электродинамики орбитальными электронами атомов [1]. Из условия равенства центробежных сил (mv^2/R), действующих на орбитальный электрон атома водорода, сумме двух сил центростремительных – кулоновской (e^2/R^2), удерживающей его электрическим полем, и резонансной, удерживающей его волну де Бройля (mv_3/cR), получено квадратное уравнение

$v = \alpha c/n + v^2/c$. (1) Решения этого уравнения со знаком минус перед корнем определяют спектр атома водорода точнее, чем расчёты по формулам Бора, расходящиеся с табличными данными в четвёртом знаке. Простота выведения и наглядность этого уравнения может служить физическим обоснованием его правильности.

Это позволяет искать физический смысл – тем более, что он есть – в решениях этого уравнения и со знаком «плюс» перед корнем. Очевидно, что такое решение просто навязывает представление о нейтроне как о миниводороде, которое предлагалось ещё Резерфордом и удерживалось в сознании физиков до признания законом природы принципа Паули. Это решение, несомненно, содержится и в уравнениях Шредингера и оно даёт для «орбитального» электрона релятивистские значения скоростей при любых (n). Это означает, что сумма масс этого электрона и протона превышает массу покоя реального нейтрона. Это превышение легко нейтрализуется учётом взаимодействия релятивистского электрона с собственной орбитой в миниводороде, что снимает и нужду в необходимости появления там нейтрино. Неэлементарность нейтрона следует и из его описания Физической Энциклопедией – он электрически поляризуем, внутри него имеется положительный заряд, а

снаружи - отрицательный. Были и «попытки» представления бета-радиоактивности атомов энергетически дискретным спектром электронов [2].

Нейтроны, «обитающие» внутри атомных ядер, свои электроны, скорее всего, «обобществляют» и бета-распад ядер атомов происходит из-за случайных нарушений согласованности движения релятивистских электронов внутри них. Эта причина гораздо проще той работы, которую должны выполнять бозоны Хиггса. Релятивистские электроны, благодаря действию на их разные участки эффекта Доплера, обладают не только признаками точечности, но имеют и разреженные «хвосты». Эти хвосты, из-за своей разреженности, незаметны в экспериментах с ускоренными частицами, но, они могут высываться из ядер, и влиять на поведение электронов орбитальных, в том числе и самых далёких - валентных.

Литература

1. В.П. Фролов, «Электромагнитный резонанс как причина устойчивости элементов вещества», ж. «Физическая Мысль России», №1, с. 70, (2005)
2. M. Rogers et al. «A Determination of the Mass and Velocities of Three Radium B Beta-particles», Phys. Rev. 57, p. 379 - 383, (1940)

ОТКУДА БЕРУТСЯ ФОТОНЫ

Фролов В.П.

МГУ Природообустройства

540d95698f6fe

По Максвеллу электромагнитное (ЭМ) излучение формируется вне частиц из их электрических и магнитных полей. Ниже приведена информация о наличии ЭМ поля и внутри элементарных частиц и показана возможность его «освобождения» оттуда. Данное сообщение стимулировано изменением масс частиц после излучения и поглощения ими ЭМ поля.

В 1898 году Кауфман заметил увеличение масс (m/e) электронов, ускоряемых электрическим полем [1]. Эйхман (1902 г.) посчитал это следствием внедрения в структуру электронов энергии поля [1]. В 1903 году Пуанкаре уверенно заявлял об (ЭМ) природе инерции [1]. Эйнштейн в докладе «Эфир и теория относительности» (1920 г.) [1] сказал, что «элементарные частицы материи представляют собою не что иное как сгущения ЭМ излучения». Теоретическим обоснованием этих рассуждений может служить приравнивание де Бройлем в 1924 году формулы Планка ($\varepsilon=h\nu$) формуле Хевисайда ($\varepsilon=mc^2$).

$$h\nu=mc^2. \quad (1)$$

Это равенство позволяет определять частоту и длину волны (ЭМ) излучения, «сформировавшего» частицу массой (m). Приятно отметить, что вытекающие отсюда параметры излучения увязываются с радиусами нуклонов, вычисленными Резерфордом по результатам бомбардировок Гейгером и Марсдейном плёнок золота альфа-частицами в 1908 - 1910 годах, а также с радиусами электронов, определённых в 1920 году Комптоном по сечению их выбивания из атомов бора и бериллия фотонами рентгеновского диапазона. - Вытекающие из этих экспериментов радиусы нуклонов и «неподвижных» электронов ровно в (2π) раз меньше длины ЭМ волн, задаваемых равенством (1). Это позволяет представлять неподвижную элементарную частицу вихрем ЭМ излучения. В 1974 году А.Я. Буринский «определил» все свойства неподвижного электрона, исходя из того что образующий его фотон движется по кольцу комптоновского радиуса [2]. Волны же де Бройля появляются благодаря интерференции волн, изменённых в движущемся электроном эффектом Доплера [3]. Точечность же ускоренных электронов

следует из выполнения условия ($\gamma=\lambda/2\pi$) в каждой точке находящегося в них поля.

Спектральные линии атомов излучаются электронами, движущимися по криволинейным траекториям. Обратим внимание на одну особенность электрона - на выражение для кинетической энергии его движения - (mv^2) ! Самое простое и наглядное объяснение исполнения этого - качение кольца, (образованного «вращающемся» ЭМ полем). При этом доля ЭМ энергии связанной с движением центра масс кольца увеличивается, тогда как энергия, связанная с вращением кольца вокруг своей оси - уменьшается за счёт его «пробуксовки» при переходе к качению по орбите меньшего радиуса. Частота (ν) вращения кольца, моделирующего катящийся электрон, равна $(v/2\pi r)$, где $(r=h/mc)$ - комптоновский радиус электрона-кольца. Из числовых примеров, проведённых для атома водорода в нарушение принципа неопределённости, выходит, что величина пробуксовки совпадает с частотой излучённого при переходе фотона. И, оказалось, что радиусы (R) электронных орбит связаны с комптоновским радиусом электрона простым соотношением $(R=rn/\alpha)$, где (n) - порядковый номер электронных орбит, а $(\alpha=e^2/\hbar c)\approx 1/137$. За счёт «пробуксовки» энергия ЭМ поля, содержащегося в электроне, становится меньше энергии (1) его покоя. Причину уменьшения внутренней энергии орбитальных электронов можно «разглядеть» на приведённом рисунке.

Литература

1. учебник «История Физики», М. Льюэси, «Мир», М. (1970)
2. А.Я. Буринский, «Микрогеон со спином», ЖЭТФ, 66, вып. 2, с. 402, (1974)
3. В.П. Фролов, «Некоторые свойства движущегося микрогеона», Изв. ВУЗов СССР, сер. ФИЗИКА, №10, с. 115, (1980)

МАСС-СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ПИПЕРИДИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Хлытин Н.В., Блохин И.В., Атрощенко Ю.М., Никишина М.Б.

Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого

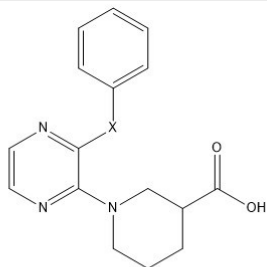
5416ad509e4d7

Производные 3-пиперидинкарбоневой кислоты 1 и 2 (рис. 1) были получены нами последовательным нуклеофильным замещением галогенов в 2,3-дихлорпиазине [1]. С целью получить дополнительные данные о строении полученных соединений нами был исследован их распад по действием электронного удара.

Пик молекулярного иона 1-(3-(*m*-толилтио) пиазин-2-ил) пиперидин-3-карбоневой кислоты (рис. 2) имеет относительную интенсивность более 50 % что свидетельствует высокой устойчивости. Дальнейший распад молекулярного иона осуществляется преимущественно путем деструкции карбоксильной группы с последовательным отщеплением молекул воды (m/z 310) и CO(m/z 285).

Стоит отметить что для соединений 2 также характерно расщепление сульфидной связи с выбросом соответствующего арильного фрагмента (m/z 91). Образующиеся при этом ионы как правило имеют наибольшую интенсивность. В случае соединений 1 разрыв связи O-Арил не протекает о чем свидетельствует отсутствие в спектре пиков ионов 77, 78, 91,92.

Дальнейшее направление распада связано с раскрытием пиперидинового цикла и выбросом молекулы этилена.



1a-f, 2a-d

- 1:** X=O, R=H(a), 2-Me(b), 3-Me(c), 4-Me(d), 3-OMe(e), 4-OMe(f)
2: X=S, R=H(a) 2-Me(b), 3-Me(c), 4-Me(d)

Рис. 1. Производные 3-пиперидинкарбоновой кислоты

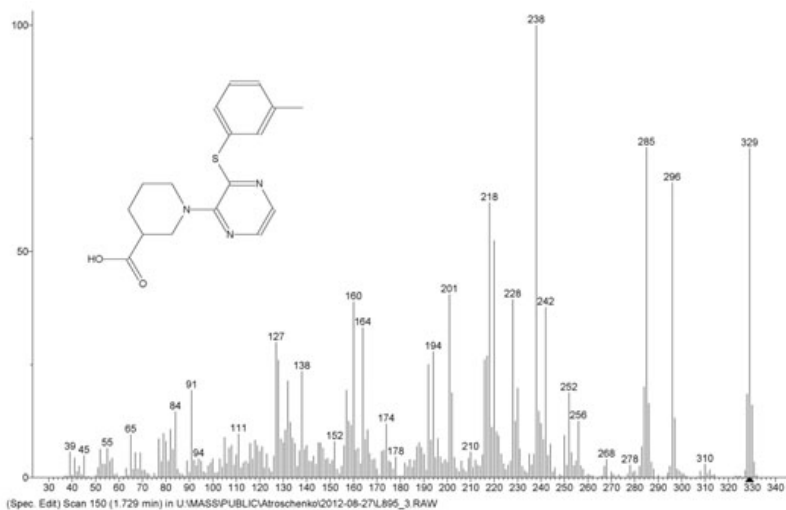


Рис. 2. Масс-спектр 1-(3-(м-толилтио)пиразин-2-ил)пиперидин-3-карбоновой кислоты

Литература

1. Атрощенко Ю.М., Зайцева Д.С., Тормозов В.А., Хлытин Н.В., Шахкельдян И.В. Синтез гетероциклических производных [2-арилокси(тио)-пиразин-3-ил] пиперидин-3(4)-карбоновых кислот // Известия Тульского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2011. № 2. С. 298-307.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И.

- (1) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
- (2) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

5409925608cbc

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются при изготовлении люминофоров в производстве дисплеев, в производстве твердотельных лазеров, сверхпроводников и оптических стекол и т.д. Информации по влиянию примесей на структуру и свойства таких материалов недостаточно, поэтому для эффективного применения соединений РЗЭ необходимы достоверные методы количественного химического анализа (КХА), позволяющие определять широкий список аналитов на низком уровне содержания. Для этих целей перспективно применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Основные сложности анализа РЗЭ и их соединений методом ИСП-АЭС - богатый эмиссионный спектр атомов РЗЭ, возбуждаемых в ИСП. Требуется тщательный выбор аналитических линий и оценка влияния основного компонента на уровень и профиль фоновых сигналов.

Целью работы является выбор условий и оценка метрологических характеристик методик КХА соединений Eu, Y и La методом ИСП-АЭС, обеспечивающих определение максимально возможного числа примесей с наименьшими пределами обнаружения (ПО).

В работе использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 с распылительной камерой циклонного типа и распылителем типа SeaSpray, спектральный диапазон 156-847 нм (аксиальный режим регистрации сигнала). Процедура пробоподготовки включала растворение исследуемого образца в водном растворе минеральных кислот и доведение раствора до определённой концентрации элемента основы - 500 мкг/мл.

В результате выполненных исследований были выбраны

аналитические линии, неподвергающиеся спектральным наложениям со стороны матричных компонентов, и оптимизированы условия регистрации спектров. Для достижения наименьших ПО градуировочные растворы, должны содержать добавку многоэлементных стандартов и такое же количество основы, что и исследуемый раствор. Оценку ПО проводили по 3s-критерию.

Выполнена оценка правильности определения примесных элементов и оценены пределы обнаружения примесей. На основе полученных научных результатов разработаны методики прямого ИСП-АЭС анализа соединений европия, иттрия и лантана позволяющие определять 40 элементов-примесей на уровне 10^{-3} - 10^{-5} % мас, для отдельных примесей - As, P, ПО $\sim 10^{-2}$ % мас., для примесей Be, Mg, Ta ПО $\sim 10^{-6}$ % мас. Методики обеспечивают достоверное определение аналитов с погрешностью, не превышающей 20%.

Проведено сопоставление метрологических данных с литературными данными. Сравнение показало, что для всех перечисленных основ - европий, иттрий, лантан, предлагаемые методики превосходят последние опубликованные по этой тематике работы [1, 2] по числу примесей. ПО для большинства примесей сопоставимы, для отдельных примесей ПО предлагаемых методик уступают работе [2], что объясняется использованием более концентрированных растворов.

Следует отметить, что, немаловажной задачей при анализе соединений РЗЭ остаётся определение примесей других редкоземельных элементов, и для решения этой задачи целесообразно использовать метод масс-спектрометрии.

Литература

1. Жерноклеева К.В. Анализ редкоземельных металлов и их оксидов атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами с индуктивно-связанной плазмой.: автореф. Дис. Канд. Тех. наук: 25.01.2011/ «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». 2011- 20 с.
2. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в особо чистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. // Аналитика и контроль. 2013. Т.17. №2. С. 170-175.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Чибышева В.Д., Реформатская И.И., Константинов А.Г.

ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный
университет (МАМИ)»

541аса6eb5464

Использование современного метода определения элементарного состава вещества по атомным спектрам поглощения для исследования коррозионной стойкости никельсодержащих сплавов в водно-органическом растворе является актуальной темой исследования. Это обусловлено неуклонным расширением области использования жидких водно-органических электролитов, в связи с бурным развитием новых технологий, требующих применения новых эксплуатационных сред. В большинстве случаев применение в указанных условиях средств противокоррозионной защиты невозможно, что вызывает необходимость поиска и создания новых конструкционных материалов, стойких против воздействия коррозионно-активных водно-органических электролитов.

В соответствии с этим целью настоящей работы являлось сравнительное исследование коррозионно-электрохимического поведения нержавеющей сталей и никельсодержащих сплавов в жидком водно-органическом электролите, моделирующем расходные материалы для копировальной и множительной техники. Объектом исследования были сплавы с различным содержанием никеля. Химический состав сплавов представлен в табл.1

Таблица 1. Исследованные материалы

№ п/п	Содержание химического элемента, масс.%					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	S
1	48,53	21,25	23,86	5,33	н/о*	н/о*
2	68,91	16,95	9,75	1,85	2,00	н/о*
3	4,20	23,06	65,43	5,77	н/о*	н/о*

Примечание: *н/о - не обнаружено

Методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) с использованием спектрометра марки 503 фирмы Perkin-Elmer определяли количество компонентов сплавов (Fe, Cr, Ni и Mo),

перешедших в раствор. При определении количества Fe, Cr, Ni атомизацию проводили в пламени воздух-ацетилен, при определении количества Mo - закись азота-ацетилен.

Для проведения экспериментов была разработана специальная методика. Для каждого из исследованных материалов готовили собственный ряд смешанных эталонных растворов. Полученные растворы являлись исходными для приготовления эталонов на используемом органическом электролите.

По результатам анализа эталонных растворов строили калибровочные кривые, представляющие собой зависимость концентрации компонента сплава от его абсорбции. На калибровочных кривых для Fe (рис.1), Cr (рис.2) и Ni (рис.3) имеются четкие линейные участки. Коэффициенты регрессии (среднеквадратичные отклонения R^2) для сплавов №1, №2 и №3 при анализе содержания Fe, Cr и Ni составляют соответственно 0,9465; 0,9639 и 0,9878; 0,9856; 0,9893 и 0,9971; 0,9675; 0,9554 и 0,9993. Это позволяет считать результаты надежными.

Не смотря на близкое расположение точек, полученных при построении калибровочных кривых для каждого из анализируемых компонентов (Fe, Cr, Ni) различных сплавов, построение единой калибровочной кривой определенного компонента (например, Fe) для всех исследованных сплавов невозможно. Это свидетельствует о взаимном влиянии компонентов сплавов на их абсорбцию. Вследствие различного соотношения основных компонентов (Fe, Cr, Ni) в исследуемых сплавах, и их взаимное влияние на абсорбцию не одинаково.

Нанося абсорбцию компонента сплава, определенную в растворе после коррозионных испытаний, на калибровочную кривую для рассматриваемого элемента в исследуемом сплаве, находили его концентрацию в пробе и вычисляли общее количество, перешедшее в раствор за время испытаний. Сравнивая соотношение элементов в исходном сплаве и в растворе по окончании коррозионных испытаний, определяли коэффициент селективности.

Таким образом, метод ААС позволяет определить кинетические закономерности растворения сплавов. Показано, что в начальные периоды времени контакта исследуемых сплавов с раствором, растворение имеет селективный характер. С течением времени степень селективности снижается и растворение переходит в равномерное. Однако, на поверхности сплавов образуется слой металла, состав которого отличается от исходного состава сплава. Именно состав поверхностного слоя сплавов и определяет их коррозионную стойкость в рассматриваемых условиях.

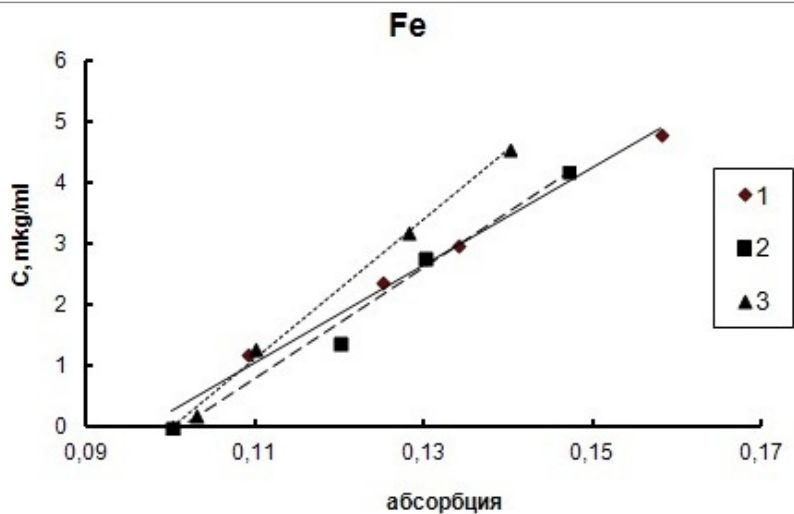


Рис. 1. Калибровочные кривые для Fe в сплавах 1, 2, 3.

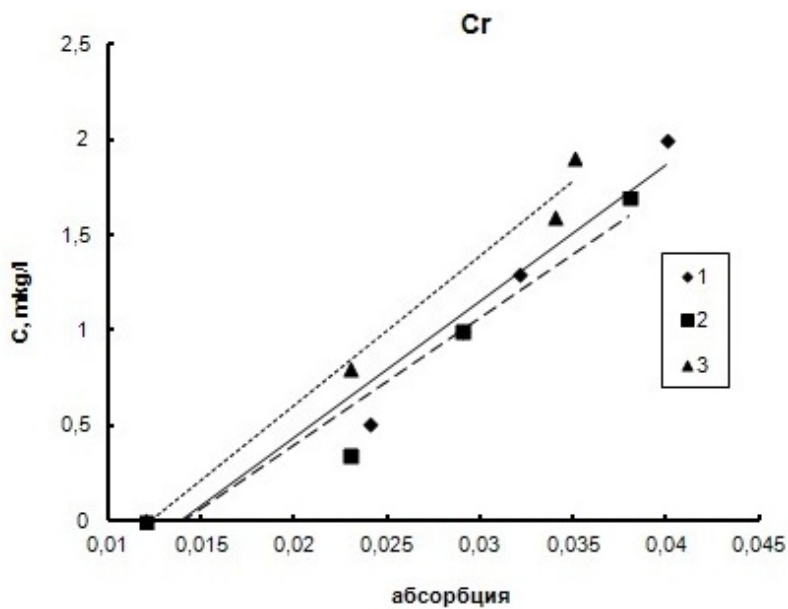


Рис. 2. Калибровочные кривые для Cr в сплавах 1, 2, 3.

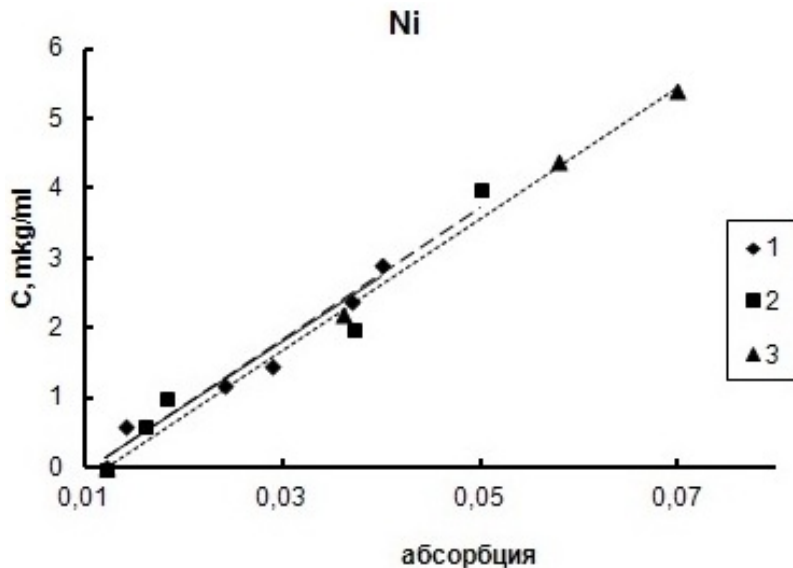


Рис. 3. Калибровочные кривые для Ni в сплавах 1, 2, 3.

Литература

1. Томашпольский Ю.Я. / Методы электронного, фотонного и ионного зондирования в коррозионных исследованиях. // В сб. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.:ВИНИТИ. 1984. С. 167-223.
2. Стояновская Т.Н., Макаров В.А. //В сб. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия защита от коррозии, т.10. М.: ВИНТИ. 1984, с.224-273.
3. Киселев В. Д., Ухловцев С.М., Подобаев А.Н., Реформатская И.И./ Анализ коррозионного поведения стали 3 в хлоридных растворах с помощью нейронных сетей.// Защита металлов, 2006. Т. 42. № 5. С. 493-499.
4. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Киселев В.Д./ Закономерности начальных стадий ионизации железа в нейтральных средах.// Конденсированные среды и межфазные границы. 2005.Т. 7. № 3. С. 329-334.

МЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ОЦЕНКЕ ДЕГРАДАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ ЖЕЛЕЗО - УГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.

Чуканов А.Н., Яковенко А.А., Леонтьев И.М.

ТулГУ, кафедра физика, ООО Металлург Туламаш

541ac85b22cd2

Развита предложенная авторами методология комплексного изучения деградации, перехода материала в локальное предельное состояние и деструкции на основе анализа параметров комплекса неупругих эффектов, фиксируемых методами механической спектроскопии или внутреннего трения.

Введение. Механическая спектроскопия – это метод исследования состояния материала, заключающийся в анализе спектров рассеяния энергии (в первую очередь внутреннего трения): частотных, температурных и амплитудных; в материалах при их циклическом нагружении. Внутреннее трение (ВТ) – необратимое рассеяние энергии упругих колебаний в материале, вызываемое его неупругим поведением. Неупругая деформация материала обусловленное широким спектром процессов, изучая которые можно получить уникальную информацию о структуре и состоянии материала. При наличии нескольких релаксационных процессов, каждый из них характеризуется своим временем релаксации. Совокупность всех времён релаксации отдельных процессов образует спектр ВТ данного материала, характеризующий его состояние в данных условиях [1,2]. Спектр ВТ разделяют на неупругие эффекты (НЭ) – пики, исследуя которые, получают информацию о связи их параметров с различными физическими процессами, вызывающими рассеяние [3]. Температурный спектр ВТ (ТЗВТ) – это комплекс НЭ, каждый из которых отражает изменение динамических характеристик дефектов, фазового состава, перераспределение растворенных и собственных атомов, формирование локальных зон концентрации напряжений (ЛЗКН) и несплошностей. В сталях он включает следующие НЭ (релаксационные процессы) - водородные максимумы (Каннели - Вердини, Снука—Кёстера), деструкционный максимум, азотно-углеродные максимумы Снука и Снука-Кэ-Кестера [1]. Преимущество метода ВТ в фиксации как интегральных (в объеме образца), так и локальных (в ЛЗКН) параметров субструктуры [1-3].

Цель данной статьи – познакомить исследователей с новыми возможностями метода механической спектроскопии в фиксации и количественной оценке деградации и деструкции различной природы железо - углеродистых сплавов. Предлагаются следующие новые направления использования механической спектроскопии:

1. В оценке перехода металла в локальное предельное состояние.
2. В изучении стадийности деградации и разрушения сталей.
3. В исследовании роли водорода в деградации и деструкции сплавов системы Fe-C.
4. В изучении обезуглероживания углеродистых и легированных сталей.
5. Для изучения влияния поверхностной активности углерода на суб - и микроструктуру сплавов Fe-C.
6. Как основа структурного моделирования поврежденности сплавов Fe-C.

Механическая спектроскопия в оценке перехода металла в локальное предельное состояние

Авторами развивается методика описания состояния железоуглеродистых сплавов, микрообъемы которых переходят в локальное предельное состояние (ЛПС) вследствие внешнего деструктивного воздействия [4,5]. Моделировали влияние полей напряжений указанных микрообъемов на динамику дислокаций. Изменение в их динамике формирует специфический неупругий эффект (деструкционный). Этот НЭ зафиксирован в широком ряде поврежденных сплавов железа [4,5]. Уникальность эффекта в его избирательности на изменение динамики дислокаций, только в рассматриваемых перенапряженных микрообъемах. Параметры деструкционного эффекта (высоту, температуру, фоновое значение) и его энергию активации использовали в качестве критериев близости и степени развитости локального предельного состояния (ЛПС) и микроразрушения. Разработанная в работе [4] методология позволила описать развитие деструкции в конструкционных сталях, подверженных статической деформации растяжением и обжатием, а также коррозионному растрескиванию под напряжением (HSCC). Комплексное исследование спектра ВТ, плотности, микроструктуры, механических свойств и параметров тонкой структуры от интенсивности воздействий позволили авторам уточнить данные о кинетике развития водородной и деформационной повреждаемости [5-7].

Механическая спектроскопия в изучении стадийности деградации и разрушения сталей

Переход материала в ЛПС и разрушение определяет эволюция локализованных зон концентрации напряжений (ЛЗКН). Состояние ЛЗКН оценивали, контролируя изменение в них динамики взаимодействия дефектов кристаллического строения вызванное деструктивными воздействиями. Стадийность деградации и разрушение в ЛЗКН анализировали по изменению параметров перечисленных выше НЭ [5]. Для параллельного металлографического контроля стадийности деградации и деструкции использовали модель и методику Л.Р. Ботвиной [8]. После статического деформирования, а также после насыщения водородом, выявили следующие стадии эволюции ЛЗКН и разрушения: 1) микротекучести $[(0,35-0,7)\sigma_b]$; 2) накопления дефектов $[(0,7-0,85)\sigma_b]$ – рост числа подвижных дислокаций превосходит процессы их блокировки, 3) слияния дефектов $[(0,85-0,97)\sigma_b]$ – формируются ЛЗКН за счёт закреплённых скоплений дислокаций, 4) локализованного разрушения $[(0,97-1)\sigma_b]$ – развитие микротрещин. Образуются макротрещины.

Механическая спектроскопия и роль водорода в деградации и деструкции железуглеродистых сплавов

Изучали роль водорода в повреждаемости конструкционных углеродистых и легированных сталей [9,10]. Образцы арматурных и трубных сталей подвергали электролитическому насыщению водородом различной длительности (катодная поляризация при плотности тока от 60 до 165 А/м²) в растворах серной кислоты с тиомочевинной и роданистым аммонием. Анализировали ТЗВТ в интервале температур: -120 ... 500 °С. Анализ термоактивационных параметров НЭ показал, что наводороживание сталей в течение 10-15 часов приводит к интенсивному проникновению атомарного водорода в металл. После 10-15 часов происходит рост числа коротких коррозионных микротрещин. Дальнейшее наводороживание ведёт к увеличению количества микротрещин и росту их длины. Описанный характер развития коррозионной поврежденности подтвердили металлографическим и рентгенографическим наблюдением деградации суб- и микроструктуры [10]. Считали, что концентрация водорода в металле зависит от количества коллекторов (несплошностей), которые он заполняет, также развитости химического взаимодействия водорода и углеродом с образованием углеводородов (метана). Последнее приводит к локализованному и общему обезуглероживанию стали.

Обезуглероживание трубных сталей в процессе эксплуатации

Основными процессами, контролирующими коррозию под напряжением сталей в электролитическом контакте с водородсодержащими средами при климатических температурах

считают водородное охрупчивание и старение сталей [11,12]. Одним из последствий этих процессов является деградация свойств сталей в ходе их локального обезуглероживания [12]. Локальное обезуглероживание сталей – снижение концентрации углерода в феррите у дефектов. Оно связано с перераспределением атомов углерода в твёрдом растворе и диспергированием структурных элементов под действием таких активных элементов как водород.

Авторы провели анализ ТЗВТ образцов серии трубных и арматурных сталей, предварительно деформированных одноосным растяжением, а также подвергнутых электролитическому насыщению водородом. Измерения параметров спектра и фона ВТ совместно с металлографическими исследованиями позволили фиксировать развитие деградационных и деструктивных процессов. В феррите сталей – диффузия примесей внедрения (С,N) к формирующимся ЛЗКН. Это вело к резкому снижению концентрации углерода (высоты максимума Снука [12]). Подобные области локализованного обезуглероживания были зафиксированы также у концентраторов напряжений в сталях после испытаний на длительную прочность в водородсодержащих средах. На основе результатов механической спектроскопии сделали вывод о снижении концентрации углерода в феррите как деформированных, так и наводороженных сталей. Локальное обезуглероживание в исследованных сталях связывали, прежде всего, с влиянием внутренних напряжений, созданных в ходе предварительного деформирования или насыщения водородом. Присутствие водорода резко усиливает процесс обезуглероживания. Авторы предположили, что локальное обезуглероживание сопровождается газификацией при взаимодействии углерода с водородом с образованием углеводородов [12].

Механическая спектроскопия и структурное моделирование поврежденности

Моделирование заключалось в сравнении реологических свойств повреждённых углеродистых сталей со свойствами материалов, имитирующих повреждённые сплавы. В качестве модельного материала для сталей с плоскими трещинами Коттрелла использовали сильно гетерогенные сплавы этой же системы с распределёнными элементами микроструктуры, имитирующими дефекты поврежденности. Таковыми являются серые чугуны с графитными включениями пластинчатой формы. Матрица, форма включений и характер распределения микродеформаций вокруг них в сером чугуне идентичны таковым с микротрещинами в повреждённых сталях [13,14]. Поврежденные стали и серые чугуны очевидно подобны. Эти сплавы одной системы

(химическое подобие), имеют однотипную матрицу (структурное подобие) и характеризуются наличием идентичных по форме неметаллических дефектов (геометрическое подобие), создающих однотипные поля напряжений. В качестве моделируемых объектов возможно использование углеродистых сталей с дефектами поврежденности (трещинами), сформированными в ходе как силового, так и коррозионного воздействия.

Эффективность структурного моделирования поврежденности оценивали сравнением температурных спектров ВТ чугунов и повреждённых (деформационно, коррозионно) сталей. Критерием структурного моделирования служила идентичность вида спектра и величины термоактивационных параметров НЭ в нём [4,5]. Авторами выявлено соответствие термоактивационных характеристик НЭ в спектрах чугунов и повреждённых сталей вне зависимости от природы внешнего воздействия. Показана эффективность структурного моделирования поврежденности сплавов системы Fe-C с помощью гетерогенных материалов со структурой, моделирующей дефекты поврежденности.

Механическая спектроскопия в изучении поверхностной активности углерода

Снижение поверхностной энергии под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ влияет на энергетику структурных и фазовых превращений, воздействует на механизм структурообразования. В повреждённых сплавах Fe-C перераспределение и адсорбция углерода как поверхностно активного вещества интенсифицирует деформацию, самопроизвольное диспергирование и разрушение, элементов структуры [16]. Механическая спектроскопия позволяет фиксировать и анализировать эти изменения [4,5]. Авторы анализировали перераспределение углерода в сильно гетерогенном материале с ЛЗКН (сталь с трещинами и чугун типа СЧ 15 с графитными включениями различной геометрии). Помимо ТЗВТ фиксировали также температурный спектр модуля упругости и контролировали объёмную и массовую доли графитных включений.

Совместный анализ фона ВТ, параметров неупругих эффектов, модуля упругости и микроструктуры показал, что эволюция графитных включений происходит в рамках растворно-осадительного механизма [15]. Перераспределение углерода в чугунах сопровождалось образованием свободного графита и растрескиванием ювенильных поверхностей дефектов поврежденности. Рост объёмной и массовой долей графитных включений в исследованных чугунах считали

следствием диффузии атомов углерода к графитным включениям, а также заполнения атомами углерода микронесплошностей рельефа поверхности включений. Новые графитные включения не образовывались. Диспергирование и разрушение включений вело к изменению параметров спектра ВТ. Фрактальный анализ выявил качественное совпадение от интенсивности внешнего термического воздействия зависимостей фрактальной размерности, термоактивационных характеристик неупругих эффектов и доли графитных включений [7].

Выводы. Представленные авторами в данной работе направления использования механической спектроскопии существенно расширяют круг проблем и задач, которые могут быть успешно решены с её применением.

Литература

1. Физическая акустика [Под ред. Мэзона У. Часть А. Влияние дефектов на свойства твёрдых тел]. М.: «Мир», 1969. – 578с.
2. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1975. – 472.
3. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях [Под ред. Блантера М.С., Пигузова Ю.В.]. М: Металлургия, 1991. – 248с.
4. Левин Д.М., Чуканов А.Н., Муравлева Л.В. Внутреннее трение как мера локальной поврежденности металлических материалов// Изв. РАН. Серия Физическая. – 2000, – Т.64, - № 9, – С. 1714-1717.
5. Левин Д.М., Чуканов А.Н. Влияние локализованных напряжений, создаваемых структурными дефектами, на динамику дислокационных скоплений//Изв. РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. - № 8. – С. 1201.
6. Чуканов А.Н., Яковенко А.А. Развитие деградации и начальные стадии разрушения малоуглеродистой стали//Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 2010. Т 15 - Вып. 3. – С. 985-986.
7. Чуканов А.Н., Левин Д.М., Яковенко А.А. Использование и перспективы метода внутреннего трения в оценке деградации и деструкции железо - углеродистых сплавов //Известия РАН. Серия Физическая. – 2011. – Т.75 - № 10, – С.1423-1427
8. Ботвина Л.Р. Разрушение. Кинетика, механизмы, общие закономерности конструкционных материалов. – М.: Наука. – 2008. – 334 С.
9. Чуканов А.Н., Яковенко А.А., Пуханова И.В. //Deformation & Fracture of Materials -DFM2006/Book of articles — Moscow: Interkontakt Nauka, – 2006. – P. 82.
10. Чуканов А.Н., Яковенко А.А. Роль водорода в деградации и деструкции малоуглеродистых сталей //Изв. ТулГУ. Естественные науки. – 2012. - № 1. – С. 211-219.

11. Нечаев Ю.С. Физические проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов // Успехи физических наук, - 2011, - Т. 178, - №7. - С. 709-726 с.
12. Леонтьев И.М., Чуканов А.Н., Сергеев Н.Н., Яковенко А.А. Обезуглероживание, водородная хрупкость и старение высокопрочных сталей в условиях электролитического наводороживания //Матер. межд. конф. «XXI Петербургские Чтения по проблемам прочности». (Санкт-Петербург, 15-17 мар., 2014 г) - С-Пб., Россия, - С. 243-246.
13. Левин Д.М., Чуканов А.Н., Муравлева Л.В. Спектр внутреннего трения чугунов //Изв. ТулГУ. Серия физика. Тула: ТулГУ. - 1998. - Вып. 1. - С. 72-75.
14. Левин Д.М., Чуканов А.Н., Муравлева Л.В., Моисеева Е.А. Спектр внутреннего трения серых чугунов как основа структурного моделирования повреждённости Fe-C сплавов //XI Межд. конф. «Взаимодействие дефектов и неупругие явления в твёрдых телах» (Тула, 24-28 сент. 2007), Тула, Россия, - 2008, - С 97-101
15. Баранов А. А., Баранов Д. А. Поверхностная активность углерода и ее роль в формировании структуры и свойств железных сплавов //ФММ. - 2003. - Т. 96. - № 4. - С. 57.

**НОВЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ IN SITU ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОКСИГАЛОГЕНИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ЗОНДА**

Шепа И.Ю., Базель Я.Р.

Кафедра аналитической химии, Ужгородский национальный университет,
Ужгород, Россия,
Университет П.Й. Шафарика, Кошице, Словакия

540ac51fba115

Определение оксигалогенидов является актуальным вопросом современной аналитической химии. Это подтверждается широким спектром их применения: в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, медицине, пиротехнике. Однако это может привести к ряду экологических проблем.

Известны непрямые методы определения оксигалогенидов, основанные на их способности в кислой среде вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия с йодидом и последующим генерированием йода. Образующийся йод определяют различными способами, чаще всего спектрофотометрически. Использование кювет в фотометрическом анализе является обязательным элементом таких методик, что влечет за собой ряд недостатков и неудобств. Так, в связи с неодинаковой скоростью процесса генерации йода для различных оксигалогенидов, классические способы измерения в кюветах малопригодны.

Нами показана эффективность использования иммерсионного оптоволоконного зонда Hellma, который позволяет контролировать величину аналитического сигнала без использования кювет, в режиме *in situ* в потоке и времени.

Суть представленного нами кинетически-спектрофотометрического метода анализа оксигалогенидов заключается в использовании разницы в скорости протекания реакций для йодатов и броматов. Было исследовано влияние кислотности среды, концентрации йодид-ионов на скорость протекания реакции и интенсивность аналитического сигнала. Исследования показали, что кислотность среды является решающим фактором влияния на кинетику процесса. Так, для йодата количество кислоты в реакционной среде практически не влияет на скорость протекания реакции, но в значительной степени влияет на

интенсивность сигнала. Скорость реакции для бромата значительно ниже и аналитический сигнал регистрируется только при высокой концентрации кислоты. Это дает возможность в ходе одного измерения определить содержание каждого из соединений при их одновременном присутствии в пробе.

Исследованы возможности увеличения аналитического сигнала посредством введения в реакцию систему растворов крахмала и некоторых основных красителей, которые способны образовывать ионные ассоциаты с трийодид-ионами. Получены градуировочные графики, рассчитаны их метрологические характеристики. Сформулированы критерии подбора основных красителей для непрямого кинетически-спектрофотометрического определения оксигалогенидов.

Работа поддержана Грантовым Агентством VEGA (проект 1/1096/12) Словацкой Республики и Международным Вышеградским фондом.

АЛМАЗНЫЙ ФОТОДЕТЕКТОР ДЛЯ УФ-СПЕКТРОМЕТРИИ

Шепелев В.А., Алтухов А.А., Фещенко В.С.

ООО "ПТЦ "УралАлмазИнвест"

54222a8575edc

Введение

Необходимость интенсивного развития фотоприёмной и спектрометрической аппаратуры с расширением спектра регистрируемого излучения в УФ область обусловлена применениями в медицине, военной технике, ЖКХ, экологическом мониторинге и т.д. Совершенствование этой аппаратуры диктует требования к характеристикам полупроводниковых УФ фотодетекторов, к конструкционным и эксплуатационным характеристикам отдельных узлов и аппаратуры в целом.

Функционирование фотоприёмной и спектрометрической аппаратуры, анализирующей вещества в исследуемом пространстве, связано с необходимостью использования шаговых двигателей и таких оптико-механических и оптико-электронных узлов, как дифракционные решётки и многоэлементные фотоприёмные устройства.

Решение проблемы сложности данной аппаратуры может заключаться в использовании фотодетекторов с варьруемой спектральной характеристикой фоточувствительности и определённого математического аппарата. В данной работе продемонстрирован одноэлементный УФ фотодетектор на основе алмаза с зависящей от величины подаваемого напряжения смещения спектральной характеристикой фоточувствительности, а также уделено внимание возможности использования подобных фотодетекторов в спектрометрии.

Одноэлементные УФ фотодетекторы на основе алмаза

Одноэлементные УФ фотодетекторы на основе алмаза изготовлены нами в «Производственно-Технологическом Центре «УралАлмазИнвест» по собственной технологии (рис.1, 2). Структуру данного фотодетектора условно можно назвать «сэндвичным» благодаря технологии последовательного создания слоёв металлов на передней и задней сторонах алмазной пластины и как видно из рисунка. Полупрозрачный слой платины на передней пластине выполняет роль переднего электрода и обладает достаточным пропусканием в спектральной области чувствительности УФ фотодетектора. Алюминиевая точка на

слое платины служит промежуточным звеном для точечной сварки проволоки от площадки корпуса до структуры фотодетектора. Алюминиевый слой на задней стороне пластины выполняет роль заднего электрода [1].

Экспериментальные результаты

Была проведена серия измерений спектральных характеристик фоточувствительности УФ фотодетектора на основе алмаза 2а-типа при значениях напряжений смещения между электродами от 0 до 150В с шагом 10В при переходе от спектра к спектру. На рис. 3 приведены некоторые из снятых спектральных характеристик, нормированные на максимальное значение выходного фотосигнала (фототока) для каждого спектра.

Как видно из рис. 3, фотодетектор обладает разными формами спектральных характеристик при разных значениях приложенного напряжения смещения. Иными словами, величины фототока при различных длинах волн падающего излучения различным образом изменяется при изменении напряжения смещения. Данные всей серии измерений представлены на рис. 4 трёхмерным графиком [2,3]. Также трёхмерным графиком представлены на рис.5 относительные спектральные характеристики, т.е. нормированные на максимум фотосигнала для каждого подаваемого напряжения смещения.

Использование алмазных фотодетекторов в спектрометрии

Удобство и простота управления спектральным распределением чувствительности алмазных фотодетекторов через варьирование напряжения смещения открывает пути для создания систем распознавания состава многокомпонентных смесей. Рассмотрим задачу распознавания в наиболее общем виде. Пусть излучение со спектральным составом $\varphi_0(\lambda)$ проходит через среду, состоящую из смеси n компонент. Каждая из компонент $i=1, \dots, n$ характеризуется собственным спектром коэффициента экстинкции $K_i = \alpha_i(\lambda) d_i$, а спектр прошедшего излучения $\varphi(\lambda)$ может быть представлен в виде произведения $\varphi(\lambda) = \varphi_0(\lambda) e^{-K_1} \times \dots \times e^{-K_n}$. Параметр d_i описывает спектрально неселективную зависимость величины K_i от концентрации, парциального объема компоненты и ряда других параметров, заранее не известных для каждого варианта исследуемой смеси. При этом

предполагается, что формы спектральных распределений $\alpha_i(\lambda)$ для всех искомым компонент являются хорошо известными, и на априорной информации об этих зависимостях строится метод распознавания.

При каждом выбранном значении напряжения смещения U отклик фотодетектора со спектральной чувствительностью $S_U(\lambda)$ на падающее излучение $\varphi(\lambda)$ составит величину

$$I_U = \int S_U(\lambda) \varphi_0(\lambda) e^{-\sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda) d_i} d\lambda.$$

Измеряя ток фотодетектора при n различных значениях напряжения смещения U , подставляя полученные значения I_U в левые части уравнений (1) и соответствующие каждому U распределения $S_U(\lambda)$ в подынтегральные выражения в правых частях (1), получим n уравнений для n неизвестных d_i . Анализ численных алгоритмов поиска и условий существования устойчивых решений d_1, \dots, d_n полученной системы зависит от специфики каждой конкретной задачи. Однако уже при данном общем рассмотрении очевидно, что независимость уравнений должна обеспечиваться несовпадением $S_U(\lambda)$ для всех выбранных значений напряжений смещения U . Полученные таким образом значения d_1, \dots, d_n несут информацию о наличии (при $d_1 \neq 0$ или отсутствии (при исчезающе малых d_i)) искомым компонент, а также позволяют оценить их парциальное содержание в смеси.

Заключение

Представлены экспериментально полученные спектральные характеристики фоточувствительности алмазного УФ фотодетектора при различных подаваемых напряжениях смещения. При этом отмечено, что форма спектра фоточувствительности зависит от величины напряжений смещения.

Рассмотрена теоретическая возможность использования

фотодетекторов с варьируемыми спектральными характеристиками фоточувствительности для систем анализа состава многокомпонентных смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение №14.579.21.0047).

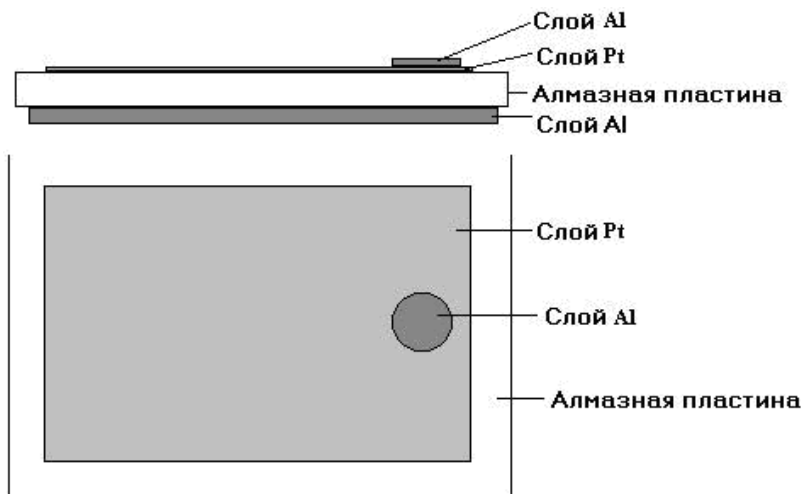


Рис. 1. Схематическое изображение слоёв металлов на алмазной пластине одноэлементного УФ фотодетектора

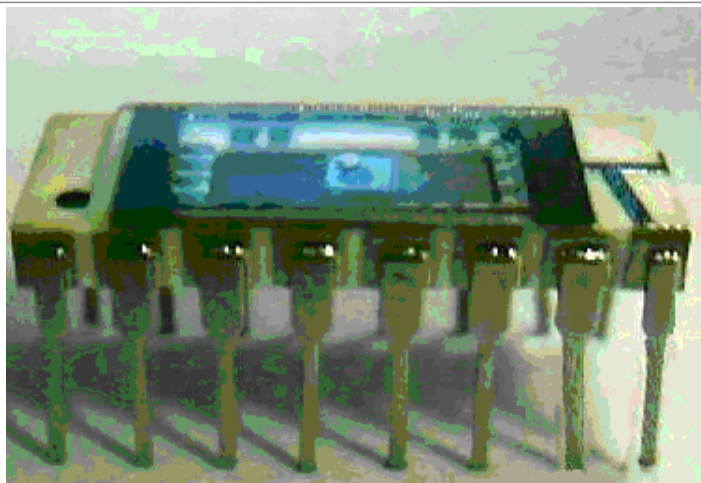


Рис. 2. Внешний вид одноэлементного УФ фотодетектора

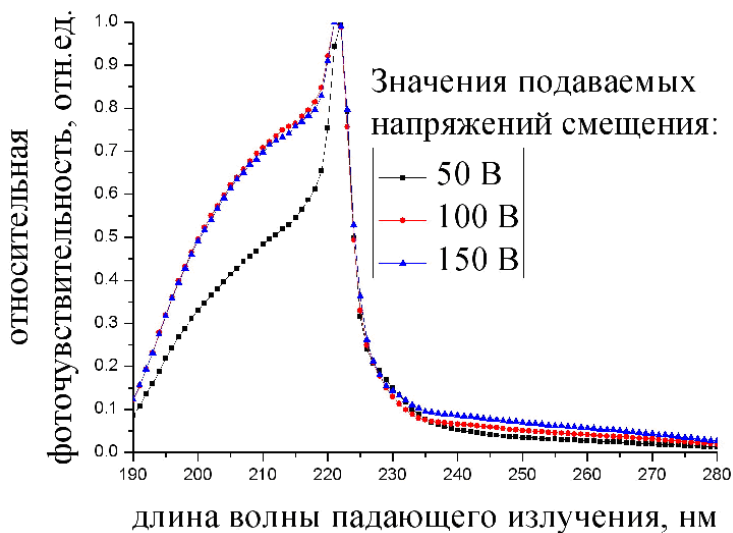


Рис. 3. Относительные спектральные характеристики фоточувствительности алмазного УФ фотодетектора, полученные при подачи различных значений напряжения смещения. Представленные значения нормированы на максимальное значение фоточувствительности для каждого представленного спектра

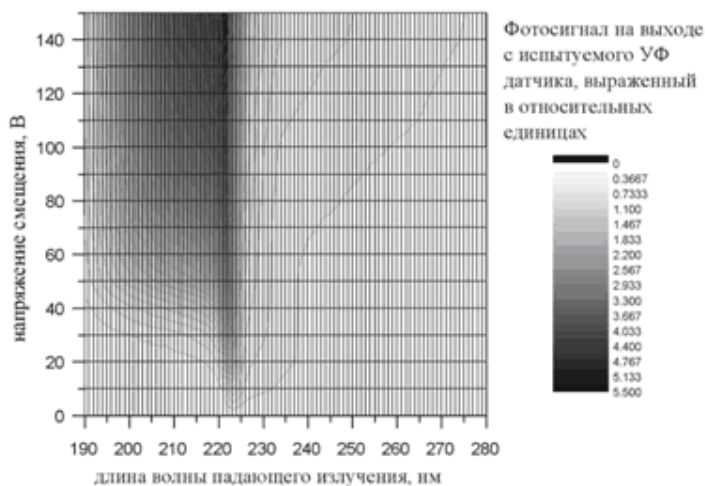


Рис. 4. Спектральные характеристики алмазного УФ фотодетектора, полученные при подаче различных напряжений смещения

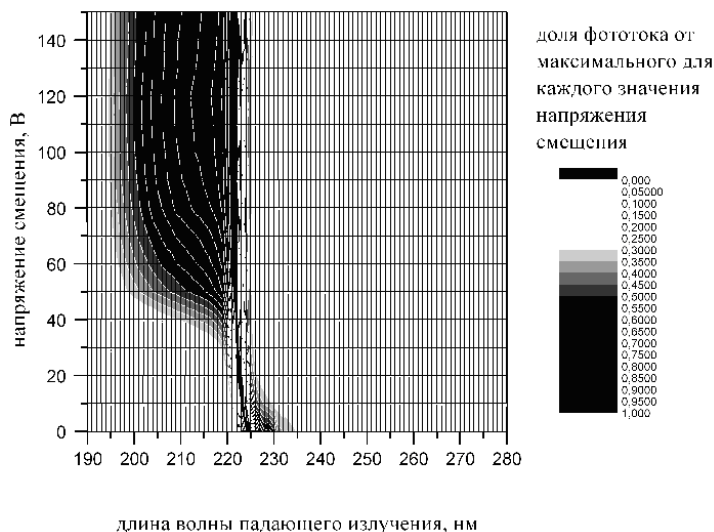


Рис. 5. Относительные спектральные характеристики алмазного УФ фотодетектора, полученные при подаче различных напряжений смещения

Литература

1. Шепелев В.А., Алтухов А.А., Фещенко В.С. Солнечно-слепые датчики УФ излучения на основе природного алмаза 2а-типа // Сборник докладов X научно-технической конференции «Молодёжь в науке». - г. Саров. - 2011.
2. Шепелев В.А., Алтухов А.А., Фещенко В.С. Исследование процессов в алмазных датчиках УФ излучения на основе спектрально-вольт-амперных характеристик // Сборник докладов X научно-технической конференции «Молодёжь в науке». - г. Саров. - 2011.
3. Шепелев В.А., Алтухов А.А., Буробин В.А. и др. Одноэлементные и многоэлементные детекторы УФ излучения на основе широкозонных (алмаз и карбид кремния) материалов // XXIII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Труды конференции. - г. Москва. - 2013.

УФ И ИК СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНГО КРАСНОГО С ПОВЕРХНОСТЬЮ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК

Широков А.А., Гринёв В.С., Шелудько А.В., Буданова А.А., Матора Л.Ю.

Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН

5417dd70e8cb5

Ранее было известно об образовании комплексов красителя конго красного с липополисахарид-белковыми комплексами (ЛПБК) и с полисахаридами, выделенными из полисахарид-липидных комплексов (ПСЛК) ряда штаммов *A. brasilense* [1]. Также широко известна способность данного азокрасителя связываться с гидрофобными фрагментами молекул пептидов и белков [2], а также с целлюлозой [3].

Настоящая работа посвящена сравнительному спектрометрическому анализу свободного и адсорбированного на поверхности бактериальных клеток *A. brasilense* Sp245 конго красного с целью выявления природы данного взаимодействия.

Максимум поглощения данного красителя в водном растворе в случае адсорбции сдвигается в длинноволновую область на 19 ± 2 нм (с 490 до 510 нм). Отмечено, что в кислотных условиях максимумы поглощения конго красного в составе комплексов претерпевают синий сдвиг на 43 ± 2 нм (с 572 до 530 нм). При этом раствор свободного конго красного дает батохромный сдвиг на 80 ± 2 нм (с 493 до 573 нм).

Нами были записаны ИК спектры многократного НПВО (ZnSe, 45°) лиофилизированных препаратов экстрактов наружных мембран клеток *A. brasilense* Sp245 (ЛПБК) до и после взаимодействия с красителем конго красным. Для выявления изменений в спектре было произведено вычитание с соответствующим коэффициентом (с целью компенсации разницы интенсивностей) исходных спектров комплексов и спектров, снятых после взаимодействия с красителем, и полученная разница сравнивалась со спектром свободного конго красного. В спектре вычитания отмечается интенсивная широкая полоса поглощения в области 1061 см^{-1} , присутствующая также в ИК спектре конго красного. По литературным данным, эту полосу следует отнести к валентным колебаниям S=O сульфонового фрагмента [4,5].

В спектре вычитания отсутствует поглощение при 1611 см^{-1} , которое вследствие слабой интенсивности справедливо приписывают валентным

колебаниям азогруппы [6]. Возникновение интенсивного поглощения в области 1638-1649 см⁻¹, а также исчезновение полосы при 1582 см⁻¹, относящейся к колебаниям сопряжённых кратных связей бензольного кольца, позволяет говорить о переходе конго красного при данных условиях в хиноидную форму, содержащую гидразонный фрагмент.

Отмеченные изменения в спектральных характеристиках отражают наличие нескольких различных по природе взаимодействий при адсорбции конго красного на поверхности бактериальных клеток, среди которых, прежде всего, электростатические и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

Литература

1. Коннова С.А., Скворцов И.М., Макаров О.Е., Игнатов В.В. // Микробиология. 1994. Т. 63(2). С. 1019-1030.
2. Carter D.B., Chou K.C. // *Neurobiology of Aging*. 1998. Vol. 19, No. 1. P. 37-40.
3. Mazeau K., Wyszomirski M. // *Cellulose*. 2012. Vol. 19. P. 1495-1506.
4. Telke A.A., Joshi S.M., Jadhav S.U., Tamboli D.P., Govindwar S.P. // *Biodegradation*. 2010. Vol. 21. P. 283-296.
5. Younes S.B., Bouallagui Z., Gargoubi A., Sayadi S. // *Eur. Food Res. Technol.* 2011. Vol. 233. P. 751-758.
6. Parshetti G., Kalme S., Saratale G., Govindwar S. // *Acta Chim. Slov.* 2006. Vol. 53. P. 492-498.

**СТРУКТУРА ПТФЭ И СВМПЭ В АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ
КОМПОЗИТАХ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Шиц Е.Ю., Корякина В.В.

Институт проблем нефти и газа СО РАН

540fb7ea2f822

Эксплуатационные характеристики абразивного инструмента определяются, при прочих равных условиях, структурой полимера-основы [1]. В действительности, создание прочных композиционных алмазосодержащих материалов на основе полиолефинов, обладающих свергидрофобностью и низкой адгезией, при введении в них значительного количества дисперсных, сверхтвердых, не активных алмазных частиц сопряжено с возможностью получения не структурно-организованного, а структурно-дефектного, грубогетерогенного композита.

Объектами исследования являлись: алмазосодержащие композиты на основе ПТФЭ, полученные по запатентованной технологии [2], и на основе СВМПЭ, полученные по технологии [3].

Параметры кристаллитов ПТФЭ и СВМПЭ, формирующихся в процессе кристаллизации, как и любых кристаллических тел, диктуются термодинамическими факторами. Кроме того, известно, что активные наполнители, прежде всего, оказывают влияние и на тонкую кристаллическую структуру полимера-основы [2].

Установлено, что в зависимости от степени наполнения полиолефинов порошками природных алмазов увеличиваются размеры кристаллитов как СВМПЭ, так и ПТФЭ. Причем увеличение кристаллитов в случае ПТФЭ происходит в 1,6 раз, а в случае СВМПЭ – в 3 раза. Максимальные размеры кристаллитов полимерной связки наблюдаются в КАМ на основе ПТФЭ, содержащем 40 масс.% ППА, а на основе СВМПЭ – 30-40 масс.% ППА (таблица 1).

Таблица 1. Размеры кристаллитов ПТФЭ и СВМПЭ в зависимости от концентрации ППА

Содержание ППА, масс.%	0	10	20	30	40	50
Размер кристаллитов ПТФЭ, нм	41	44	57	62	67	48
Размер кристаллитов СВМПЭ, нм	10	30	29	33	31	30

Таким образом, установленный характер изменений в тонкой структуре полимерных связей является следствием большей структурной чувствительности макромолекул СВМПЭ на введение ППА, чем ПТФЭ. Поэтому, следует ожидать, что наполнение СВМПЭ порошками природных алмазов приведет к более существенным изменениям в структуре, по сравнению с ПТФЭ, и на более высоком, макромолекулярном уровне.

Проведенный расчет (таблица 2) показал, что рентгеновские дифракционные рефлексы кристаллической фазы ПТФЭ и СВМПЭ при введении алмазного наполнителя не имеют расширений, и полуширины дифракционных пиков остаются неизменными, причем, во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Таблица 2. Углы дифракции ($2q$) и межплоскостные расстояния (d) пиков исследуемых полимеров и композитов, содержащих порошки природных алмазов (зернистость ППА 125/100 мкм)

Состав композита, (ППА, масс.%)	$2q$	d	Состав композита, (ППА, масс.%)	$2q$	d
	ПТФЭ	16,72		5,290	СВМПЭ
	18,08	4,910		20,40	4,353
ПТФЭ - ППА (10)	16,73	5,296	СВМПЭ - ППА (10)	19,00	4,671
	18,05	4,912		20,40	4,353
ПТФЭ - ППА (20)	16,72	5,340	СВМПЭ - ППА (20)	19,17	4,627
	18,10	4,901		20,40	4,353
ПТФЭ - ППА (30)	16,65	5,321	СВМПЭ - ППА (30)	19,17	4,627
	18,05	4,912		20,40	4,353
ПТФЭ - ППА (40)	16,70	5,308	СВМПЭ - ППА (40)	19,13	4,637
	18,05	4,912		20,40	4,353
ПТФЭ - ППА (50)	16,77	5,283	СВМПЭ - ППА (50)	19,25	4,608
	18,05	4,912		20,40	4,353

Установлено, что химическое взаимодействие между алмазным

наполнителем природного происхождения и полимерами, в качестве которых применялись ПТФЭ и СВМПЭ, исключено, так как на рентгенограммах КАМ на полиолефиновой основе новых типов рефлексов не обнаружено. Характер поведения кристаллической фазы полимера можно связать с особенностями кристаллизации полиолефинов непосредственно на поверхности алмазных частиц, что вероятно и вызывает деформации кристаллических областей, являющиеся следствием физического защемления алмазных зерен частиц полимерной матрицей.

Результаты расчетов степени кристалличности ПТФЭ и СВМПЭ в чистом виде и в алмазосодержащих композитах приведены в таблице 3.

Анализ полученных результатов показал, что значение степени кристалличности (СК) аморфно-кристаллических полимеров имеет экстремальный характер и зависит от концентрации алмазного наполнителя.

Таблица 3. Значения степени кристалличности ПТФЭ и СВМПЭ и КАМ на их основе в зависимости от концентрации и зернистости ППА

Концентрация ППА, масс. %	Степень кристалличности, %	
	ПТФЭ-ППА (80/63 мкм)	ПТФЭ-ППА (125/100 мкм)
0	51	51
10	48	47
20	53	48
30	54	57
40	63	60
50	56	54
	СВМПЭ-ППА (63/50 мкм)	СВМПЭ-ППА (125/100 мкм)
0	28	28
10	62	28
20	65	31
30	71	32
40	70	28
50	64	29

Вероятно, что рост кристаллической фазы полимеров достигает максимального значения с последующим спадом характеристики вследствие стерических факторов, накладываемых высокими

концентрациями алмазного наполнителя на подвижность макромолекул полимера, что вызывает аморфизацию полимерной связи.

Интенсивность и эффективность роста кристаллической фазы СВМПЭ, в случае использования мелких алмазов выше, чем при введении ППА любых размеров в ПТФЭ. Кроме, того, при кристаллизации полиолефинов в присутствии алмазного наполнителя, максимальное значение степени кристалличности СВМПЭ достигается при меньшей концентрации ППА, чем у ПТФЭ.

Показано (рисунок 1), что при появлении рефлексов Лауэ от монокристалла алмаза наблюдается и изменение дифрактограммы ПТФЭ. Так, в интервале $2\theta=30-50^\circ$, на границе ПТФЭ и алмазного зерна видны интенсивные кристаллизационные пики полимера на фоне аморфного гало, что типично для термически обработанного ПТФЭ. Внутри объема полимера в данной области дифрактограммы происходит увеличение интенсивности сигнала аморфной фазы, на фоне которого сигналы кристаллизационных пиков слабеют. Таким образом, установлено, что область полимера вокруг алмазных частиц отличается повышенной кристалличностью, а значит большей упорядоченностью макромолекул ПТФЭ, чем в области объема самого полимера.

Анализ кристаллического профиля алмазосодержащего композита на основе СВМПЭ показал, что структура полимера в композите практически однородна. Кристалличность полимера в области непосредственного контакта с алмазным зерном и в массе полимера, на расстоянии съемки, одинакова (рисунок 2).

Установлено, что СВМПЭ, по сравнению с ПТФЭ, формирует более мощный межфазный слой, который простирается далеко вглубь материала, что и обуславливает его кажущееся отсутствие на лауэграммах.

Таким образом, показано, что на поверхности алмазных частиц природного происхождения в полиолефинах существует граничный слой упорядоченной структуры.

На основании проведенных исследований можно дать приблизительную количественную оценку толщины граничного слоя, сформированного полиолефинами на поверхности кристаллического минерального наполнителя природного происхождения в виде порошков природных алмазов. Так, в ПТФЭ он равен $\sim 30-60$ нм (то есть меньше расстояния съемки дифрактограмм), а в СВМПЭ $\sim 60-150$ нм (превышающим расстояние съемки дифрактограмм).

Таким образом, знание структурных особенностей разрабатываемых алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ и СВМПЭ позволяет

проследить степень влияния алмазной составляющей композитов на их свойства. Так, помимо упрочняющего воздействия самих непревзойденно твердых и износостойких алмазных частиц в результате структурообразования, которое протекает вблизи фазовой границы, стимулирует упорядочивание структуры и в объеме связующего, а также приводит к качественным изменениям свойств композитов, содержащих минеральный наполнитель, получаемых в результате их совместной технологической переработки.

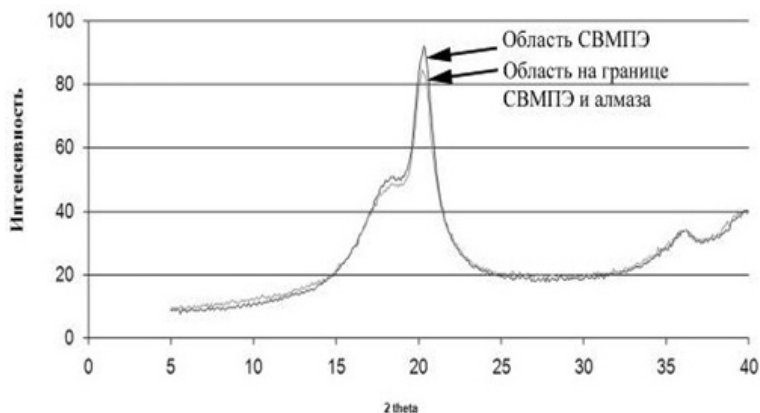


Рис. 1. Дифрактограмма КАМ на основе СВМПЭ в областях с алмазными частицами и без них (образец один и тот же)

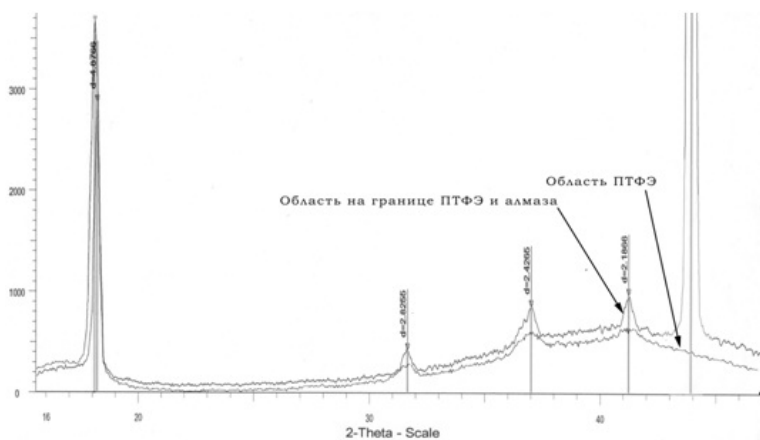


Рис. 2. Дифрактограмма КАМ на основе ПТФЭ в областях с алмазными частицами и без них (образец один и тот же)

Литература

1. Райт В.В. Взаимосвязь структуры абразивного инструмента на бакелитовой связке с его твердостью, коэффициентом прессования и удельным давлением прессования. Абразивы. научно-техн. реф. сб.,1980, №8,С. 6-8.
2. Пат. 2164522 РФ, МКИ С08J 5/14. Композиционный алмазосодержащий полимерный материал для абразивного инструмента [Текст] / Е.Ю. Шиц, А. А. Охлопкова, М.Д. Соколова, А.А. Васильев; заявитель и патентообладатель Ин-т неметаллических материалов.- №99116269/04; заявл. 27.07.1999; опубл. 27.03.01, Бюл. №9. – 6 с.
3. Пат. 2326136 РФ, МКИ С08J 5/14. Композиционный алмазосодержащий полимерный материал для абразивного инструмента/ Е.Ю. Шиц, А.А. Охлопкова, Е.С. Семенова и др.; заявитель ООО «Технопласт».-№ 2006109302/04, заявл. 23.03.2006; опубл. 10.06.2008, –Бюл. №16.-3с.

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУППИРОВОК В КВАРЦЕ ПО
ДАНЫМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ**

Штенберг М.В., Королева О.Н.

Институт минералогии УрО РАН

541151c5549cd

Кварц является одним из наиболее распространенных минералов в земной коре, и его использования связано в первую очередь с производством различных марок кварцевых стекол. Технологические свойства кварца для получения высокочистого кварцевого стекла определяются содержанием примесей. Наряду с минеральными и структурными примесями, находящиеся в этом номинально безводном минерале, вода и Н-дефекты оказывают значительное влияние на качество получаемых материалов [1, 2].

Метод колебательной спектроскопии, в частности инфракрасной, один из немногих методов позволяющий получить информацию о нахождении водородсодержащих группировок в различных минералах. Исследователями [3, 4, 5] было установлено, что в области спектра $3000-3800\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания связи О-Н. Эти исследования, как правило, выполнены на плоскополированных пластинках толщиной ~ 1 мм, вырезанных из образцов кварца, что позволяет получить ИК спектры высокого качества и количественно оценить содержание воды в разных структурных формах. Вместе с тем, огромное значение имеет изучение водородсодержащих дефектов в кварцевой крупке, как основного продукта обогащения кварца и сырья для наплава стекла. Очевидно, что значительная часть воды в межзерновом пространстве и газовой-жидких включениях будет удалена при дроблении.

Объектом исследования в данной работе выступал кварц с различных месторождений на Урале (Гора Хрустальная, Светлореченское, Кузнечихинское, Кыштымское, Иткульское, Аргазинское, Вязовское, жила Толстиха).

Из образцов кварца массой ~ 1 кг были изготовлены плоскопараллельные пластинки толщиной 0.5-1 мм и выделена крупка фракции 0.2-0.4 мм. Регистрация инфракрасных спектров выполнялась на инфракрасном Фурье-спектрометре Nexus-6700 Thermo Nicolet. Для

получения спектров пропускания кварцевой крупки были использованы специальные кюветы, изготовленные из безгидроксильного кварцевого стекла КС4-В. В качестве иммерсионной жидкости применялся CCl_4 квалификации ОСЧ. Эффективную толщину поглощающего слоя определяли по следующей формуле:

$$d = (m_2 - m_1) / (\rho * h * w)$$

где d - толщина поглощающего слоя, см; m_2 - масса кюветки с кварцем, г; m_1 - масса пустой кюветки, г; ρ - плотность кварца, г/см³; h - высота поглощающего слоя, см; w - ширина слоя, см.

Для всех зарегистрированных ИК спектров была выполнена процедура коррекции базовой линии. За счет рассеяния света на границе раздела зерен кварца и жидкости спектры пропускания кварцевой крупки имеют искажение. Рассеяние вызвано небольшим различием в показателях преломления кварца и иммерсионной жидкости. Для учета этого искажения базовую линию аппроксимировали полином 3 степени. Для спектров пластинок форма базовой линии имеет значение только в маловодных образцах кварца. Полученные спектры пропускания были пересчитаны в спектры поглощения (оптическую плотность) с последующей нормировкой на толщину образца. Обработка спектров производилась с помощью программного пакета OMNIC Thermo Nicolet и программы Peakfit.

Для оценки погрешности измерения концентрации воды и водородсодержащих группировок был проведен следующий эксперимент. Из одного образца кварца Кузнечихинского месторождения были вырезано и изготовлено 38 плоскопараллельных пластинок в различных сечениях толщиной ~ 0,5 мм. Расчет позволил определить следующие статистические параметры ($X_{ср}$ - среднее значение концентрации, σ - стандартное отклонение):

$$X_{ср}(H_2O) = 40 \text{ ppm}; \sigma(H_2O) = 12 \text{ ppm},$$

$$X_{ср}(Al-OH) = 2 \text{ ppm}; \sigma(Al-OH) = 0.5 \text{ ppm}.$$

Проведенные исследования позволили установить, что относительная погрешность измерений концентраций молекулярной воды и группировок Al-OH в кварце не превышает 25 %. Это позволяет использовать метод ИК спектроскопии для оценки качества кварцевого сырья [6, 7].

Литература

1. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, - 1988. - 272 с.
2. Мельников Е.П. Геология, генезис и промышленные типы месторождений

- кварца. М.: Недра, - 1988. - 216 с.
3. Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Research Reports. - 1962. - V.17. - P. 201-279.
 4. Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared // Journal of Geophysical Research. - 1984. - V.89. - № B6.- P. 4059-4071.
 5. Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. // Reviews in Mineralogy. - 1994. - V.29. - P. 123-176.
 6. Штенберг М.В., Ардышев П.А., Зайнуллина Р.Т. Исследование воды в крупке жильного кварца некоторых месторождений Урала методом ИК-спектроскопии // Литосфера. - 2012. - №6, - С. 119-125.
 7. Штенберг М.В. Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце уральских месторождений кварцевого сырья // Литосфера. - 2014. - № 3, - С. 102-111.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ДОБАВКИ

Щёктова А.В.

ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, Россия

53fd607eac543

Железодефицитные состояния по-прежнему остаются актуальной и, во многих отношениях, не решенной проблемой современной медицины. Недостаток железа в организме приводит ко многим негативным последствиям. Одним из них является развитие железодефицитной анемии.

По нашему мнению, наиболее удобными объектами для биотехнологического получения железа в органической легкоусвояемой форме являются пробиотические микроорганизмы: бифидобактерии и пропионовокислые бактерии, которые обладают уникальными иммуностимулирующими и антимуtagenными свойствами, приживаются в кишечнике людей и способны снижать генотоксическое действие ряда химических соединений и УФ-лучей.

Известно, что железо в организме может всасываться только в двухвалентной форме, в виде Fe^{2+} . Однако двухвалентное железо подвергается быстрому химическому окислению, переходя в нерастворимую, неусвояемую организмом трехвалентную форму. Для сохранения биодоступности железа привлекательной представляется роль хелатирующих «агентов», которые способствуют солюбилизации минералов, сохраняя их в растворимом состоянии.

Одним из представителей такого рода хелаторов являются казеиновые фосфопептиды (CPPs). CPPs – это фосфолированные пептиды, образующиеся из казеинов коровьего молока при их переваривании пищеварительными протеиназами. Установлено, что металлосвязывающая способность CPPs зависит от степени фосфорилирования, т.е. чем меньше молекулярная масса пептидных фракций, тем выше металлосвязывающая способность CPPs. Степень фосфорилирования, в свою очередь, связана с типом казеина и способом ферментативного гидролиза. В зависимости от физико-химических параметров гидролиза полученные CPPs могут иметь как разную

структуру, так и разные биологические свойства.

В связи с этим нами изучались молекулярно-массовые распределения и последовательности пептидных фракций в составе водного раствора казеиновых фосфопептидов, выделенных различными способами.

Для анализа пептидных фракций применяли весь арсенал современных физико-химических методов, в том числе и спектральные методы анализа, а именно метод масс-спектрометрии MALDI. С помощью этого метода мы устанавливали молекулярную массу изучаемых пептидных фракций, строение их молекул и элементный состав.

В основе метода матрично- активированной лазерной десорбции ионизации (Matrix Assisted laser Desorption ionization) лежит облучение вещества лучом лазера, в результате которого происходит его электронное (облучение ультрафиолетовым лазером) или колебательное (облучение инфракрасным лазером) возбуждение и ионизация. Чтобы получить масс-спектры надо превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие органическое вещество, в заряженные частицы - ионы. Этот процесс и называется ионизацией.

При получении казеиновых фосфопептидов применяли схему одностадийного гидролиза казеината Na с использованием пепсина, трипсина, химозина и химотрипсина при разной продолжительности гидролиза и соответствующих для каждого фермента значениях pH. Получение гидролизатов проводили при разных условиях взаимодействия фермент:субстрат - 1:50, 1:100, 1: 200, 1:400.

Для проведения исследований применялся времяпролетный MALDI масс-спектрометр Bruker Ultraflex TofTof.

Полученные данные по изменению молекулярно-массового распределения пептидных фракций в составе ферментоллизатов показали, что максимальное содержание низкомолекулярных структур и отдельных аминокислот образовывалось при проведении гидролиза ферментом трипсином. Что касается пепсина и химотрипсина, то полученные гидролизаты при достаточно хорошей скорости гидролиза имели весьма близкий качественный состав: наиболее велико было количество пептидов с м.м. 11,0-2,1 кД. При гидролизе химозином фрагменты с м.м. менее 2,8 кД вообще не обнаружены.

Кроме того, анализ полученных спектров показал, что в гидролизате казеина, полученного под действием трипсина, присутствует максимальное количество пептидов имеющих сходную аминокислотную последовательность, где 3 фосфосериновых остатка соседствуют с 2 остатками глутаминовой кислоты. Эти фосфопептиды связывают катионы железа и поддерживают его в растворенном состоянии.

В результате проведенных исследований с использованием спектрометрических методов анализа нами был модифицирован способ выделения CPPs, позволяющий получить максимальное содержание низкомолекулярных металлоорганических комплексов казеиновых пептидов с железом. Установлено, что казеиновые фосфопептиды связанные с катионами железа представляют собой упакованную определенным образом полипептидную наночастицу. Такая наночастица будет легко проникать внутрь клеток, освобождая минерал именно там, где это необходимо, защищая его при этом от окисления и взаимодействия с другими элементами в желудке.

На основании полученных результатов разработан бионанотехнологический способ получения железосодержащих биологически активных добавок на основе биомассы пробиотических микроорганизмов, содержащих металлоорганический наноконкомплекс казеиновых фосфопептидов с катионами железа в хелатированной форме.

LUMINESCENCE ANALYSIS OF ALGAN-BASED UV LED HETEROSTRUCTURES

Kurin S.Y.

Academic University – Nanotechnology Research and Education Centre RAS,
St. Petersburg, Russia

541a0ae273757

AlGaN-based ultraviolet light-emitting diodes (UV LEDs) are of great interest for applications in industry, medicine and measurement equipments. In the near UV area (320–390 nm) it is highly relevant to use UV radiation for photocatalytic purification of water and air as well as for photopolymerization processes. Nowadays mercury lamps generally serve as a source of UV radiation. Their replacement by UV LEDs will provide ten-fold increase of lifetime of UV devices and will lead to considerable decrease of their power consumption as well as reduce mercury pollution of the environment [1, 2].

In this paper the growth of UV LED heterostructures by hydride vapour phase epitaxy (HVPE) on sapphire substrates and the results of heterostructures characterization by photo- and electroluminescence (PL, EL, respectively) are considered.

The AlGaN-based UV LED heterostructures up to 11 μm thick were grown on c-plane 2-inch sapphire substrates in a conventional horizontal-flow reactor. The growth processes were performed at 1040°C and atmospheric pressure.

PL spectra of UV LED heterostructures measured at room temperature from the sample surface under excitation by He-Cd laser (325 nm) are given in Fig. 1. It should be noted that p-AlGaN layers in the structure are transparent for the laser emission. Peak emission is 360 nm in both heterostructures having full width at half maximum (FWHM) of 11 nm that corresponds to low-content AlGaN active region (AlN molar fraction is 0.01). PL measurements reveal a uniform distribution of peak wavelength and FWHM across the wafers: the wavelength of PL maximum is in the range of 359.5–362 nm, the average PL FWHM is 11 nm (Fig. 2). The wide shoulder at 400 nm is attributed to electron recombination in p-type (Mg-doped) layers of the heterostructures. This was checked by PL measurements on single Mg-doped layer sample.

EL characterization was performed on-wafer using indium contacts at a

current from 10 to 150 mA at different points on the surface as well as on processed unmounted chips (size is 600 mm × 600 mm) with reflecting p-contact based on ITO/Ag. Fig. 3 shows EL spectrum of UV chip detected through the substrate. The spectrum has abrupt spectral shoulders at wavelength shorter than 360 nm due to self-absorption. Broad emission at 550 nm may be attributed to possible hole injection into bottom n-AlGaIn emitter. It indicates good hole injection into the active region. However optimization of hole-blocking n-AlGaIn barrier layer (thickness, Si doping, composition) and better n-type conductivity of the bottom part of the structure are required.

The performed study suggests the prospects of HVPE technology for production of nitride-based semiconductor devices such as LEDs, solar cells, photodetectors etc.

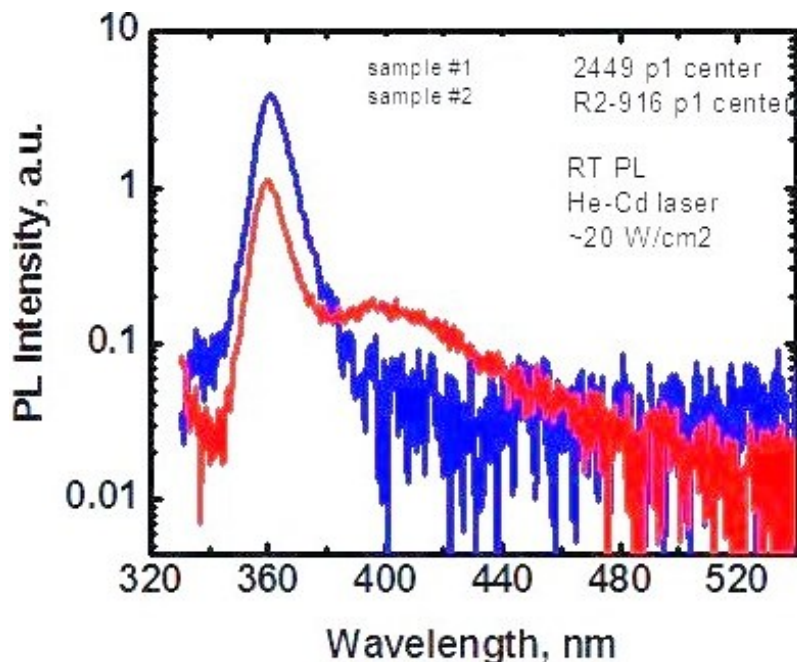


Fig. 1. PL spectra of two UV LED heterostructures measured at room temperature under excitation by He-Cd laser. Emission was detected from the samples surface.

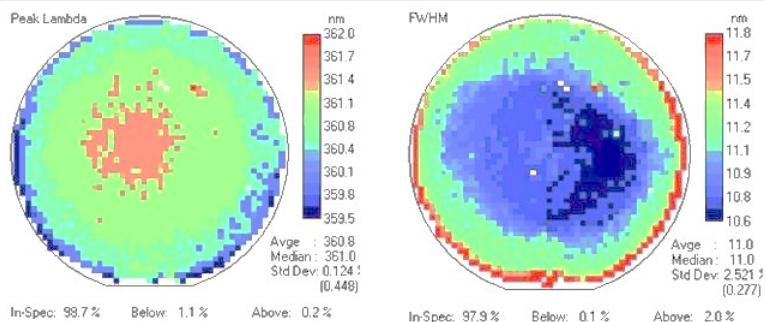


Fig. 2. PL measurements of UV LED heterostructure: image to the left - peak wavelength distribution; image to the right - FWHM distribution.

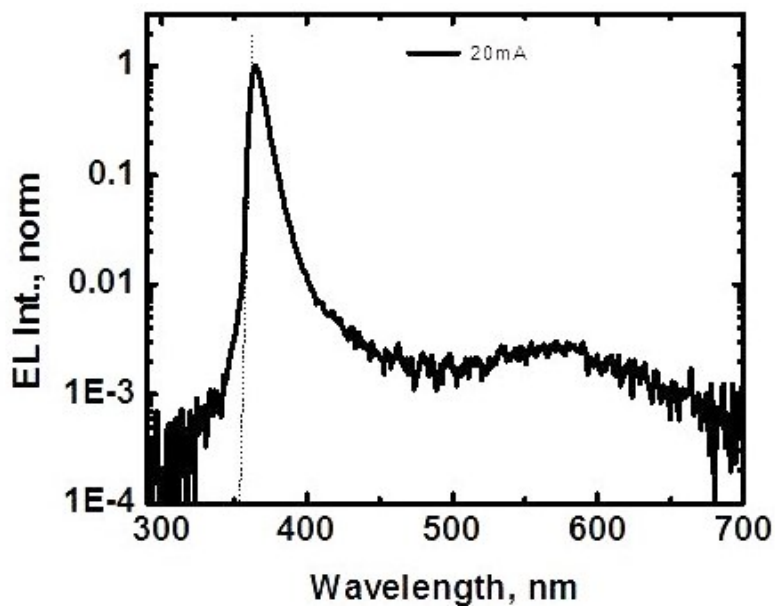


Fig. 3. Room temperature EL spectrum of unmounted UV LED chip.

Литература

1. S. Kurin, A. Antipov, I. Barash, A. Roenkov, H. Helava, S. Tarasov, E. Menkovich, I. Lamkin, and Yu. Makarov, Phys. Status Solidi C 10, 289 (2013).
2. G. Smith, T. Dang, T. Nelson, J. Brown, D. Tsvetkov, A. Usikov, and V. Dmitriev, J. Appl. Phys. 95, 8247 (2004).

MONITORING OF THE TREATMENT EFFICACY OF FEMALE GENITAL TUBERCULOSIS

Nefedova L.N., Baikeev R.F.

Kazan City Tuberculosis Hospital, Kazan, Tatarstan, Russia,
Kazan State Medical University, Kazan, Tatarstan, Russia

540b2634636dd

Continuing search is needed for finding simpler and practicable methods for making definitive diagnosis in respect of female genital tuberculosis (FGT) severity and the use of therapeutic test should be avoided.

Objects:

Cohort of 116 women has been examined: in the state of severe FGT, SSNFGT, according to the International diseases classification X - A18.1 - 57 women (17-56 years of age), recovered of the FGT - 41 women (18-48 years of age), healthy persons - 18 women (20-40 years of age).

Methods & materials.

The technical results of this paper and discussion of them are organized as follows: histology, laboratory (red cells sedimentation rate (RCSR), tuberculin skin-test, PCR), instrumental (hysterosalpingography (HSG), ultrasonical examination (USG), X-ray CT, MRI) analyses. As a shortage of mentioned approaches has been considered the exhibition of the same parameters both in SSNFGT patients and women recovered of FGT. Article was concluded with the newly elaborated tests based on the enzyme activity (5' nucleotidase (5 ϕ NC) EC 3.1.5.5), ¹H-NMR relaxation (T₁, T₂, spin population) parameters and paramagnetic centres (ESR) (methemoglobin (MetHb), transferrin (Tr), ceruloplasmin (Cp), free radicals (Fr)) revelation, which, being arranged as the regressional equations, possess higher informative estimation than the common ones.

Statistical calculations. Statistical calculations have been performed by means of "Microsoft Excel" and Statistica 6,0 (Manuquistic Group) programs. Comparison of two groups values has been performed according to U test Wilcoxon-Mann-Uhitny. Approximation of the FGT activity dependence upon the revealed parameters has been fulfilled by the method of regressional analysis [1].

Informative value of the regressional equations has been estimated according to R² (determination coefficient) meaning, statistical significance was assessed according to Fisher's F-factor.

All the scientific researches fit to the rules of the Ethical Control Commission, sanitarian and disinfection regims.

Results and discussion

Although FGT can occur in any age group, the majority of patients are in the reproductive age group, 75% being in the 20–45 years age bracket, postmenopausal women account for 11% of cases of FGT [2]. In our investigations they were represented in 84,2%, and 12,3% of cases respectively.

Histology. Histology demonstrates the typical caseous granulomatous lesions with giant epithelioid cells. FGT caused inflammation belongs to the hypersensitivity of type IV (stipulated by the cells postponed tuberculine reaction).

Laboratory tests. Other indirect common tests are useful also. A full blood count is often normal but the RCSR is usually raised [3]. Stimulation of T-cells causes release of cytokines from them, manifested by the positive tuberculin skin-test, which has a sensitivity 72%, and specificity 29%.

Concerning FGT activity revelation, disadvantage of the widely shared tests is their positive value both in severe/inactive FGT (skin-test, RCSR), or combination of (+)/(-) cases in PCR analyses in severe FGT [4]: RCSR 6,8%, PCR positive 42,9%/false-negative 57,1%. 5'NC activity stays apart-sensitivity is 100%, since it is based on the revelation of the enzyme (EC 3.1.5.5) activity, which is incorporated into the cell's membrane.

Radial studies. The same conclusion, done towards the RCSR, PCR and tuberculin skin-test, should be related to the informative value of the anatomically detailed radial features assessed by means of HSG, USG, X-ray CT and MRI, since both false-negative and false-positive cases were observed. Explanation of the mismatch of the most of revealed alterations with the clinical status of women is based on the prolonged maintenance of alterations caused by disease.

Further investigation has been focused on the radiospectroscopic parameters of ¹H-NMR relaxation T₁, T₂ times and ESR registered paramagnetic centers revelation *in vitro*.

Radial studies in vitro.

*NMR.*¹H-NMR relaxation T₁, T₂ times. We have failed to yield statistical significant differences between I, II, III subgroups of women in NMR investigations, while deviations from the normal value ranges up to 60% have been revealed. Identification of FGT treatment efficacy according to direct T₁, T₂ measurements, based on the descriptive statistics, is not available.

ESR. The ESR spectrum of entire blood consists of 4 different paramagnetic centers, blood plasma spectrum consists of 3 ones. Signal with

$g=6,0$ is associated with Fe^{3+} of MetHb, signal with $g=4,3$ is stipulated by Tr, nonhaem iron Fe^{3+} , in the complex with HCO^- . Signal with $g=2,05$ is a transverse component of the anisotropic signal of Cu^{2+} , and is associated with Cp, the main cooper containing protein of blood. Slightly assymetrical singlet with $g=2,005$ is observed in a highfield wing of the Cp, this signal is attributed to the Fr of blood.

Fr have been observed both in blood and bood plasma. Signals of ESR with $g=2,0033\sim 2,0040$ and halfwidth of the line 1,5–1,5 mT in the red cells belong to the semiquinone, flavinadeninenucleotid (FAD), the latter serve as a cofactor of the glutathione reductase.

Statistically significant difference between I, II, III subgroups of women in ESR studies hasn't been revealed, but deviations of the normal value up to 80% have been achieved.

Regressions analyses. Preliminary all above investigated parameters have been considered in terms of the descriptive statistics. Common approach in the scientific researches, in the attempts to prove or deny patients diagnosis or clinical status, includes methods of descriptive statistics: type of the data distribution form (normal, Gauss etc.), comparison of two mean values, correlation coefficients etc. Informative value of certain laboratory or technological parameter in clinics is estimated from the extent of its deviation from the normal value ranges. In neither of the above considered laboratory and instrumental tests, except 5'NC, reliable criterion of FGT severity and treatment monitoring has been confirmed.

The real reasonable linkage between the values of the registered parameters and the woman's status can be proven by means of the regressional analysis. Convenience of the obtained equations includes two main items:

1. Technology of the treatment's efficacy monitoring is based on the analytical representation of data, in form of the equations.

2. Interquational collation occurs by means of R^2 value coefficients comparison what reflects the value of extend (0→1) of the initial of the examined patients parameters variability description by the constituents of regressional analysis which are comprised by certain equations (0-0%, 1,0-100%). In other words, R^2 reflects the share of the examined individuals, both healthy and the affected by FGT, circumscribed by the appropriate equation (0%→100%).

RCSR, tuberculin skin-test, 5'NC, ESR and $^1\text{H-NMR}$ registered parameters were quantified in a number of regressional equations. Depending upon the type of equation (linear, bimodal or non-linear) and combination of the involved parameters R^2 has been varied in a wide range,

in a lower value of 0,007, skin-test, and in a highest one of 1,0, what means that 5'NC activity revelation is the most reliable criterion regarding the efficacy of FGT treatment monitoring. For the physicians obtained equations are the point of choice, depending upon the technical equipment supply.

Equations were made vivid being represented as 3D plots. There exist single or double plane regions which are fitting to the minimal ("0") and maximal ("1") values of FGT activity, what allows to identify FGT as active (≥ 1) or inactive (< 1) FGT.

So how can yielded equation help phthisiology of FGT? They can form the schematic framework for mechanistic, quantitative models that incorporate more realistic properties of biological systems such as stochasticity and nonlinearity. As the outcomes of such interactions cannot be determined by verbal reasoning alone, the treatment efficacy of FGT must be computed from general integral models of FGT lesions healing.

Conclusion

Newly elaborated tests based on 5'NC activity, $^1\text{H-NMR}$ (T_1, T_2), relaxation time, and paramagnetic centres (MetHb, Tr, Cp, Fr) revelation in vitro can provide information that is clinically valuable for the management of women with genital tuberculosis. Technological measurements of 5'NC, paramagnetic centers and $^1\text{H-NMR}$ relaxation times combined with the regression analysis models have potential to assess the treatment efficacy of female genital tuberculosis.

Литература

1. Mendenhall W, Sincich TL et al. A second course in statistics: regression analysis. Prentice Hall 1996;899.
2. Qureshi RN, Sammad S, Hamd R, Lakha SF. Female genital tuberculosis revisited. J Pak Med Assoc 2001;51:16-18.
3. David K Gatongi, Godfrey Gitau, Vanessa Kay et al. Female genital tuberculosis. The Obstetrician & Gynaecologist 2005;7:75-79.
4. Thangappah RB, Paramasivan CN, Narayanan S. Evaluating PCR, culture & histopathology in the diagnosis of female genital tuberculosis. Indian J Med Res. 2011 Jul;134:40-6.

Байдалинова Л.С., Землякова Е.С., Мельникова В.А., Миронова К.И.,	4
Мыслицкая Н.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НАЛИЧИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	
Белозеров В.В. СПЕКТРОРАДИОМЕТР В УСТАНОВКАХ ТЕРМИЧЕСКОГО	8
АНАЛИЗА	
Блохин И.В., Иванова Е.В., Агрошенко Ю.М., Сурова И.И. СИНТЕЗ И ЯМР	10
СПЕКТРЫ 3,5-ДИНИТРОПИПЕРИДИН-2-ОНА	
Веснин В. Л., Мурадов В. Г. ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ	12
АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ И ТОПЛИВ	
Волков А.И., Осипов К.Б., Жданов П.А., Серегина И.Ф., Серегин А.Н.	19
ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ МАРГАНЦА В БЕДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ	
Волков А.И. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА РЕНТГЕНОВСКОЙ	24
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА	
Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ	28
АНАЛИЗ СПРЕССОВАННЫХ ПРОБ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА	
Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. АНАЛИТИЧЕСКАЯ	34
МИКРОСТРАТИГРАФИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РФА НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	
Дарьин А.В., Калугин И.А., Дарьин Ф.А., Chu G., Sun Q. МИКРОАНАЛИЗ	38
ЕЖЕГОДНО ЛАМИНИРОВАННЫХ ОСАДКОВ ОЗ.БЕЛЕ (ХАКАСИЯ) В ШАНХАЙСКОМ ЦЕНТРЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (SHANGHAI SYNCHROTRON RADIATION FACILITY).	
Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В., Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.А.,	40
Рогозин Д.Ю. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕГО МИКРО-РФА НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-3 ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ УРОВНЯ ОЗ.ШИРА ЗА ПОСЛЕДНИЕ 1500 ЛЕТ.	
Дмитренко А.А. СПЕКТРАЛЬНАЯ ВЗАИМНОКОРРЕЛЯЦИОННАЯ	43
ОБРАБОТКА РАДИОСИГНАЛОВ	
Епифанова А. В., Шикова Ю. В., Симонян Е. В., Лиходед В. А., Васильева Н.	45
А. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ, СОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАКТ ПРОПОЛИСА И ЭКСТРАКТ ЛИЧИНОК БОЛЬШОЙ ВОСКОВОЙ МОЛИ, ПО СУММЕ ФЛАВОНОИДОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
Есикова Н.А., Евстапов А.А., Буляница А.Л., Антропова Т.В.	47
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СИГНАЛА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ	

СЕНСОРНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕЧЕНОГО ИНСУЛИНА	
Жданова Е.В., Волкова Т.Н. ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРКЕРОВ	50
ЦИТОЛИЗА В РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ХРОНИЧЕСКОМ ПЕРИОДОНТИТЕ	
Иванова Л.В., Примерова О.В. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	54
ГРУППОВОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ	
Казарина Л.Н., Рунова О.А., Вдовина Л.В. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА	57
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	
Кокодий Н.Г., Кайдаш М.В., Тиманюк В.А. ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ	60
МИКРОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ КАРТИНЫ РАССЕИВАНИЯ	
Косарев А.В., Веденеева Н.В., Тихомирова Е.И. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	61
ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ НА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ	
Кузнецов М.М. ВЫДЕЛЕНИЕ МАЛОКОНТРАСТНЫХ ОБЪЕКТОВ В	62
ПРОХОДЯЩЕМ И ОТРАЖЕННОМ СВЕТЕ	
Кулик Н.В., Хворов П.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С	65
ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS) В ПОИСКЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В РАЙОНЕ ОЗЕРНОЙ СИСТЕМЫ КОЛИМА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ ФИНЛЯНДИЯ)	
Кусова Р.Д., Плиева А.Ф. ГХ-МС-АНАЛИЗ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА	75
СОПЛОДИЙ ХМЕЛЯ ОБЫКНОВЕННОГО	
Лелюхин А.С. РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР НА ОСНОВЕ	78
ОДНОМЕРНОГО КООРДИНАТНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА	
Литаева М. П., Петраш В. В., Ильина Л. В.	83
СПЕКТРАЛЬНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗЛУЧЕНИЙ ОРГАНИЗМА В ОЦЕНКЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И ПСИХИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЧЕЛОВЕКА	
Ломовский И.О., Политов А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ	86
РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГИПЕРИЦИНА В СОСТАВЕ ТРАВЫ ЗВЕРБОБА СПЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ	
Лубенцова К. И., Пастухов А. В., Даванков В. А. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ	94
ФОСФАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ С ОКСИГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	
Мазанова Н.Н., Горелова Ж.Ю., Баканов М.И, Легучая Т.А.,	97
Плац-Колдобенко А.Н. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОДУКТА У ШКОЛЬНИКОВ	

Медведев Н.С., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Путьмаков А.Н.,	101
Сапрыкин А.И. АНАЛИЗ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ИСП АЭС С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ ПРОБ	
Морозов И.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ	104
ЭЛЕМЕНТОВ В КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ АТОМНОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА	
Плетнев О.Н., Бухтиярова Г.А., Шуваева М.А., Баюков О.А.	109
МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОКАЛИВАНИЯ	
Рощупкин В.П., Рощупкина О.С. ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ	111
СПЕКТРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
Савельев А.Г., Молчанова С.И., Соколов В.И., Хайдуков Е.В.	119
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ РЕФРАКТОМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН	
Савельев А.Г., Марусин Н.В., Молчанова С.И., Соколов В.И., Хайдуков Е.В.	122
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРИЗМЕННОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК	
Санников Д.П., Зенин А.Ю., Татаринкова С.В.	125
ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС РЕГИСТРАЦИИ И ОБРАБОТКИ ПОТОКА ИМПУЛЬСОВ ИЗЛУЧЕНИЯ	
Силакова Е.Л., Шилова А.С. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ	133
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ПЛАСТИЛИНА	
Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Арсенкин А.М., Плихунов В.В., Петров	137
Л.М., Иванчук С.Б., Дормидонтов Д.М. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛЯХ ПОСЛЕ ИОННО-ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	
Столярова О.О., Загорский Д.Л., Муравьева Т.И., Белов Н.А.	139
ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НОВЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	
Суховой В.В., Николенко Ю.М., Салдин В.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ	148
ЭЛЕМЕНТНОГО БОРА В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА СМЕСИ	

НАВН4-КВФ4 МЕТОДОМ РФЭС

Телеш Е.В., Ващуров А.Ю. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	154
СОСТАВА ПУЧКОВ ИОНОВ ИЗ МОНОСИЛАНА, КИСЛОРОДА И АЗОТА	
Торопов Л.И., Лыскова Т.М. КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ	158
ПЕРМИ	
Уланова Т.С., Гилева О.В., Стенно Е.В., Вейхман Г.А., Недошитова А.В.	161
ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ МОЧИ МЕТОДОМ ИСП - МС С ОКТОПОЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ ЯЧЕЙКОЙ	
Фатеенков В.Н., Гайнуллина Э.Т., Гуликова Д.К., Рыжиков С.Б.,	165
Фатеенкова О.В. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ХОЛИНЭСТЕРАЗАМИ - ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СОЗДАНИЯ БИОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ, ОТВЕЧАЮЩЕГО СОВРЕМЕННЫМ ТРЕБОВАНИЯМ	
Фролов В.П. ПРИЧИНА ВЛИЯНИЯ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ	170
НА ЧАСТОТУ ПРЕЦЕССИИ ИХ ЯДЕР В МАГНИТНОМ ПОЛЕ	
Фролов В.П. ОТКУДА БЕРУТСЯ ФОТОНЫ	172
Хлытин Н.В., Блохин И.В., Атрошенко Ю.М., Никишина М.Б.	174
МАСС-СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ПИПЕРИДИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	
Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И.	176
АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Чибышева В.Д., Реформатская И.И., Константинов А.Г. КОРРОЗИОННАЯ	178
СТОЙКОСТЬ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	
Чуканов А.Н., Яковенко А.А., Леонтьев И.М. МЕХАНИЧЕСКАЯ	182
СПЕКТРОСКОПИЯ В ОЦЕНКЕ ДЕГРАДАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ ЖЕЛЕЗО - УГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.	
Шепа И.Ю., Базель Я.Р. НОВЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ IN SITU	189
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИГАЛОГЕНИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ЗОНДА	
Шепелев В.А., Алтухов А.А., Фещенко В.С. АЛМАЗНЫЙ ФОТОДЕТЕКТОР	191
ДЛЯ УФ-СПЕКТРОМЕТРИИ	
Широков А.А., Гринёв В.С., Шелудько А.В., Буданова А.А., Матора Л.Ю.	198
УФ И ИК СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	

КОНГО КРАСНОГО С ПОВЕРХНОСТЬЮ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК	
Шиц Е.Ю., Корякина В.В. СТРУКТУРА ПТФЭ И СВМПЭ В	200
АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТАХ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	
Штенберг М.В., Королева О.Н. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ	206
КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУППИРОВОК В КВАРЦЕ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ	
Шёктова А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	209
АНАЛИЗА ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ДОБАВКИ	
Kurin S.Y. LUMINESCENCE ANALYSIS OF ALGAN-BASED UV LED	212
HETEROSTRUCTURES	
Nefedova L.N., Baikcev R.F. MONITORING OF THE TREATMENT EFFICACY	215
OF FEMALE GENITAL TUBERCULOSIS	

Спектрометрические методы анализа

II Всероссийская научная Интернет-конференция
с международным участием

Казань, 23 сентября 2014 года.

Материалы конференции

Подписано в печать 14.10.2014.

Составитель ИП Синяев Д.Н.

Бумага офсетная. Печать ризографическая.

Формат 60x84^{1/16}. Гарнитура «Times New Roman».

Печатных листов 12.63. Тираж 80 экз. Заказ 360.

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии Альянс. ИП Зубков В.Л.
тел. +7(843) 267-14-16, 510-97-57