



ВЕСТНИК

Института биологии
Коми НЦ УрО РАН

№ 1
(171)

В номере

СТАТЬИ

Кондратенко Б. Экоаналитическая лаборатория «Экоаналит» – более 20 лет развития ...	2
Груздев И., Филиппова М., Кондратенко Б. Особенности идентификации бромзамещенных хлоранилинов методом газовой хроматографии	11
Кострова С. Контроль качества измерений содержания тяжелых металлов и микроэлементов в лаборатории «Экоаналит» ИБ Коми НЦ УрО РАН	14
Ванчикова Е., Кондратенко Б. Аттестация методик количественного химического анализа	19
Естафьева А., Туманова Е. Факторы, влияющие на качество результатов измерений массовой доли углерода и азота на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O)	24
Низовцев А. Определение ртути в волосах человека на анализаторе РА-915+ с приставкой ПИРО-915+	27
Кондратенко Б., Груздев И. Центр коллективного пользования сложным хроматографическим оборудованием «Хроматография»	30

С 2012 г. издается шесть раз в год.

Издается
с 1996 г.

Главный редактор: д.б.н. С.В. Дегтева
Зам. главного редактора: к.б.н. И.Ф. Чадин
Ответственный секретарь: И.В. Рапота
Редакционная коллегия: д.б.н. В.В. Володин, к.х.н. Б.М. Кондратенко,
к.б.н. Е.Г. Кузнецова, к.б.н. Е.Н. Мелехина, д.б.н. А.А. Москалев,
к.б.н. А.Н. Петров, к.с.-х.н. Н.В. Портнягина, д.б.н. Г.Н. Табаленкова,
к.с.-х.н. А.Л. Федорков, к.б.н. Т.П. Шубина

ЭКОАНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ «ЭКОАНАЛИТ» – БОЛЕЕ 20 ЛЕТ РАЗВИТИЯ

Лаборатория «Экоаналит» располагает на сегодняшний день современным измерительным оборудованием в различных областях физико-химического анализа – атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционной и рентгеновской спектроскопии, спектрофотометрии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях электромагнитного спектра, спектрофлуориметрии, высокоэффективной газовой и жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Эффективность процедур пробоподготовки в лаборатории обеспечивается использованием современного оборудования для размола и взвешивания образцов, наличием установки для получения ультрачистой воды, автоматизацией стадий фильтрации, экстракции, дозирования. В лаборатории созданы надлежащие условия эксплуатации оборудования (климат-контроль во всех лабораторных помещениях, принудительная вентиляция), своевременно проводится его техническое обслуживание и поверка средств измерений, все рабочие места аттестованы на соответствие нормам техники безопасности, все сотрудники имеют персональные компьютеры.

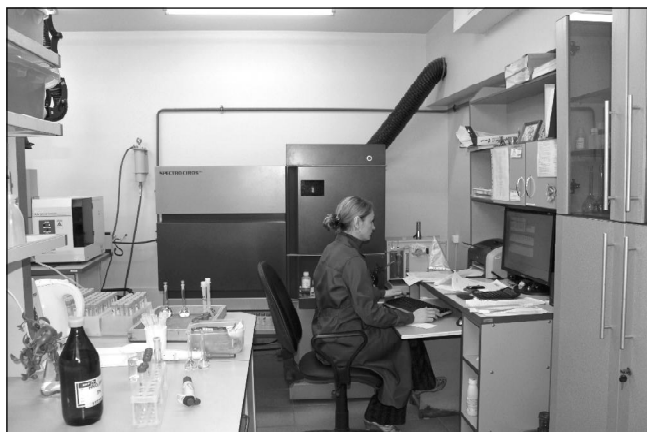
Достигнутые результаты опираются на традиции в области инструментального анализа, которые были созданы в Институте в предыдущие годы. Институт биологии Коми НЦ УрО РАН – одно из первых научных учреждений в системе Академии наук, внедривших в практику исследований метод атомной абсорбции (1973 г., Ю.В. Шумков). За истекший практически 40-летний период использования метода атомной абсорбции в биологических и экологических исследованиях накоплен богатейший фактический материал, послуживший основой для получения ряда фундаментальных выводов, становления и развития отдельных научных биологических направлений в Коми научном центре, проведения ретроспективного анализа при мониторинговых исследованиях, в том числе по проблеме глобального изменения климата. Эти результаты, главным образом, были получены с использованием атомно-абсорбционного спектрометра «Hitachi-180-60» (1982 г.). Необходимый уровень исследований в этой области в настоящее время удается поддерживать эксплуатацией таких современных приборов, как атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой «SPECTRO CIROS^{CCD}» (2003 г., Spectro Analytical Instruments GmbH, Германия), атомно-абсорбционные спектрометры AA-6800 (2006 г.), AA-6300 (2009 г.) (оба Shimadzu Corporation, Япония), ртутный анализатор PA-915+ с приставками для определения ртути в воде и твердых матрицах (2002 г., ООО «Люмэкс», Россия).



Б. Кондратенко

Точность атомно-абсорбционных и атомно-эмиссионных измерений во многом зависит от глубины деструкции исследуемого образца, степени переведения определяемых компонентов из исходной навески в растворенное состояние. Максимальная эффективность минерализации, исключение потерь легколетучих компонентов достигается при автоклавном вскрытии образцов в СВЧ-поле. Такой режим работы заложен в СВЧ-минерализаторах «Минотавр-1» (2001 г.) и «Минотавр-2» (2005 г.) (оба прибора ООО «Люмэкс», Россия), лабораторной микроволновой системе «Mars-5» (2007 г., СЕМ, США). Это автоматизированное оборудование для пробоподготовки оснащено системами контроля за температурой, давлением, процессом выпаривания раствора в автоклаве. Химическая природа разлагаемого образца, как правило, не имеет значения, что позволяет унифицировать методики количественного химического анализа и соответственно расширить методические возможности атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного определения содержания тяжелых металлов в различных по химическому составу образцах. Альтернативой классическим химическим методам исследования состава природных веществ и материалов служат физические методы анализа, в частности, рентгено-флуоресцентный (РФЛА). Использование спектрометра VRA-33 (Carl Zeiss, ГДР), функционирующего в Институте биологии с 1990 г., привело к вытеснению классического валового (силикатного) анализа почв. Основные достоинства РФЛА: минимальная пробоподготовка, не требующая деструкции образца, одновременное определение большого числа элементов, относительно небольшие временные затраты для получения конечных результатов. Расширение возможностей метода связано с улучшением метрологических характеристик измерений.

Инструментальные методы хроматографии в Институте биологии начали развиваться с начала 1980-х годов. К тому времени уже достаточно активно использовали газовые хроматографы серии ЛХМ отечественного производства, с помощью которых успешно решали задачи по изучению газообмена в системе растение–атмосфера. В дальнейшем этот парк оборудования расширился за счет газовых и жидкостных хроматографов производства Чехословакии, в частности, аминокислотных анализаторов Т-339 (1983 г.) и Т-339М (1988 г.), что позволило открыть в Институте биологии новое направление химико-аналитических измерений по определению содержания в биологических материалах аминокислот белкового происхождения. Целый ряд исследований ботанического профиля, изучения микробиологических процессов в почвах,



Группа атомно-эмиссионного (слева) и атомно-абсорбционного методов анализа.

альгологии, антропогенного воздействия на растительные сообщества и др. в определенной мере зависят от результатов аминокислотного анализа. Важным событием в области элементного анализа биологических материалов стало приобретение в 1982 г. С, N-анализатора ANA-1500 (Carlo Erba, Италия). В результате из практики химического анализа лабораторий Института почти полностью были исключены трудоемкие классические методики, реализация которых требовала весьма токсичных соединений. Применение анализатора ANA-1500 оказалось настолько успешным, что после физического и морального его износа был приобретен в 1997 г. новый С, Н, N, S, O-анализатор – EA-1110 (CE Instruments, Италия).

Качество и эффективность научных исследований во многом зависит от использования современного аналитического оборудования и экспрессных высокочувствительных методик измерения. В связи с этим Институт биологии в период с 2001 по 2009 г. за счет средств УрО РАН, выделяемых на приобретение импортного оборудования, собственных средств, а также при финансовой поддержке РФФИ, международных грантов значительно расширил парк аналитического оборудования. Кроме указанных выше единиц дорогостоящего оборудования, были приобретены газовый хроматограф «Кри-

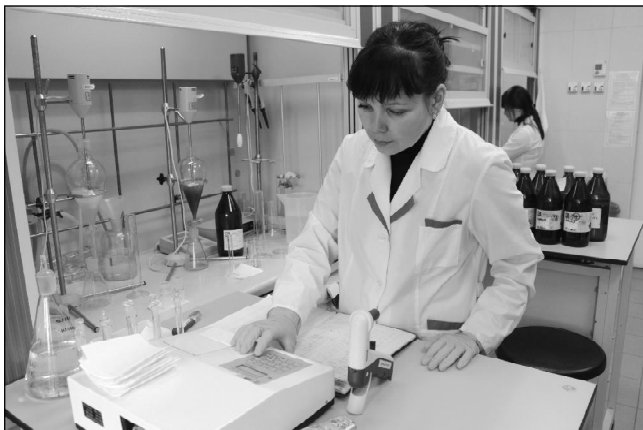
сталл-2000М» (2001 г., СКБ «Хроматэк», Россия), анализатор жидкости «Флюорат-02-3М» (2002 г., ООО «Люмэкс», Россия), ВЭЖХ-комплекс с градиентным элюированием и спектрофлуориметрическим детектированием «Люмахром» (2003 г., ООО «Люмэкс», Россия), инфракрасный фурье-спектрометр среднего ИК-диапазона (400/4000 см⁻¹) «Инфралюм ФТ-02» (2003 г., ООО «Люмэкс», Россия), спектрофотометр для работы в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного спектра UV-1700 (2004 г., Shimadzu Corporation, Япония), хромато-масс-спектрометр Trace DSQ (2005 г., Thermo Fisher Scientific, США), анализатор общего и органического углерода TOC-V CPN (2006 г., Shimadzu Corporation, Япония), газовый хроматограф «Кристалл-5000.2» (СКБ «Хроматэк», Россия) и другое оборудование. Стоимость оборудования лаборатории, приобретенного в течение 2001-2010 гг., составила 85 % его общей балансовой стоимости. Итог столь масштабного обновления парка аналитического оборудования – значительное увеличение (в 1.8-4.4 раза) количества выполненных измерений именно для тех видов количественного химического анализа, где было использовано новое оборудование (рис. 1). Необходимо отметить, что около 60 % общего количества тем НИР в Институте биологии



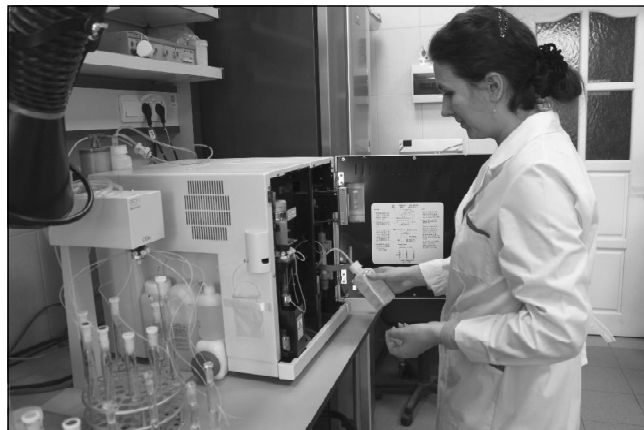
Современные методы пробоподготовки с использованием микроволновых минерализаторов.



Элементный С, Н, N, S, O-анализ – экспериментальная основа многих исследований в биологии.



Определение органических токсикантов в объектах окружающей среды – одна из главных задач при проведении мониторинговых исследований.



ТОС-анализатор незаменим при изучении потоков углерода в природных водах, атмосферных осадках.

были выполнены с использованием оборудования лаборатории «Экоаналит».

В 2003 г. начал активную работу созданный на базе лаборатории «Экоаналит» Центр коллективного пользования сложным хроматографическим оборудованием «Хроматография» (ЦКП «Хроматография»). Положение о ЦКП «Хроматография» было утверждено Э.С. Горкуновым, заместителем председателя Совета по научному оборудованию УрО РАН (письмо № 16205-9311/153 от 5.05.2003 г.), а затем при перерегистрации – акад. В.Н. Чарушиным, председателем УрО РАН (постановление президиума № 9-5 от 13.10.2010 г.). Оборудование ЦКП «Хроматография» было использовано при проведении фундаментальных и прикладных исследований его организациями-участниками: Институтом геологии Коми НЦ УрО РАН, Институтом химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарским государственным университетом (СыктГУ). За период с 2006 по 2011 г. для организаций – участников ЦКП «Хроматография» были выполнены 1428 измерений на хромато-масс-спектрометре, 19690 определений на элементном С, Н, N, S, O-анализаторе, 8630 измерений содержания полиароматических углеводородов в образцах природных вод, почв и растений. С использованием оборудования ЦКП студентами-химиками СыктГУ подготовлено 14 дипломных проектов и 25 курсовых работ, проведены семь спецпрактику-

мов по хроматографии и инструментальным методам анализа. В 2009-2011 гг. оборудование ЦКП было предоставлено аспирантам СыктГУ для проведения исследований – М.В. Алферовой по теме «Экстракционно-хроматографическое определение хлоранилинов в водных средах» и И.М. Кузиванову по теме «Дериватизация и экстракционно-хроматографическое определение метилфенолов в водных средах». Полученные результаты отражены в 24 статьях, опубликованных в журналах из списка ВАК. Сотрудниками СыктГУ и лаборатории «Экоаналит» были подготовлены восемь учебных пособий, которые были изданы в информационно-издательском отделе Института биологии [34-41].

Наличие высокотехнологичного аналитического оборудования, многообразие решаемых аналитических задач в рамках области аккредитации и научных исследований предъявляют особые требования к персоналу лаборатории. В составе лаборатории три научных сотрудника и 14 ведущих инженеров. Возрастная структура коллектива лаборатории сочетает молодость, стабильность и опыт. Большинство специалистов лаборатории – выпускники СыктГУ, которые свои квалификационные работы выполня-



Центр коллективного пользования «Хроматография» – успешный проект лаборатории «Экоаналит».

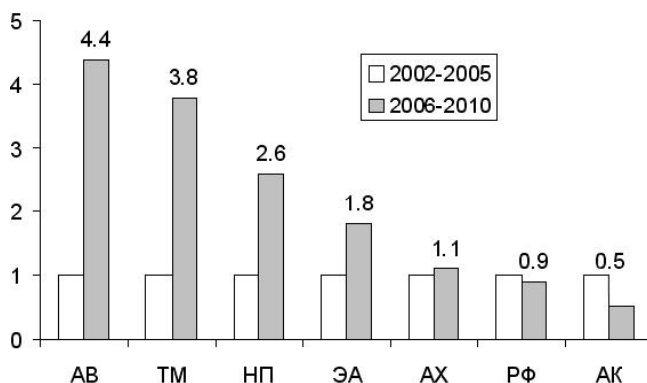


Рис. 1. Изменение объемов работ по различным видам количественного химического анализа за период с 2002 по 2010 г. (объемы работ, выполненных в 2002-2005 гг., приняты за единицу). По горизонтали: АВ – макро- и микроэлементный анализ воды, ТМ – определение тяжелых металлов в почвах, растениях, НП – определение нефтепродуктов и фенолов, ЭА – элементный С, Н, N, S, O-анализ, АХ – агрохимический анализ, РФ – рентгенофлуоресцентный анализ, АК – аминокислотный анализ. По вертикали: увеличение объемов работ в 2006-2010 гг. в n раз относительно периода 2002-2005 гг.

ли в лаборатории «Экоаналит» или других подразделениях Института биологии. Постоянное повышение квалификации – залог успешной работы любого специалиста. Все сотрудники лаборатории регулярно участвуют во внутренних семинарах лаборатории с докладами, проходят стажировки и обучение в ведущих аналитических центрах России и за рубежом. Качество химико-аналитических измерений во многом определяет корректность выводов научных исследований, объективность оценки состояния окружающей среды, технологических параметров производства и т.д. Управление качеством анализа – многогранный и сложный процесс. В лаборатории создана и действует система качества, управление качеством обеспечивается непосредственно в группах, а общий контроль осуществляют менеджер по качеству и заведующий лабораторией. Один из основных методов внешнего контроля качества работы для аккредитованной лаборатории – участие в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ), которые проводят организационно-координаторы с целью проверки качества проводимых лабораторией испытаний и оценки ее компетентности. Участие в этих программах обязательно, поскольку постановка вопроса о компетентности лаборатории неправомерна, если она не способна гарантировать и подтверждать качество получаемых результатов. Лаборатория «Экоаналит» имеет немалый и очень полезный опыт участия в российских и международных МСИ (рис. 2), которые охватывают все объекты области аккредитации (природные воды, атмосферные осадки, почвы, растения). Обобщенный перечень показателей, которые анализировали в сравнительных испытаниях:

– вода – рН, удельная электропроводность, углерод в составе растворенных органических соединений, HCO_3^- , NO_3^- , NH_4^+ , $\text{N}_{\text{общ}}$, Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Al, Cd, Pb, Cu, Ni, As, Hg, Se;

– почва – влажность, рН (CaCl_2), рН (H_2O), свободный H^+ , обменная кислотность, $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{общ}}$, подвижные: P, Ca, K, Mg, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn, Al, Fe, Cr, Ni, Na, Hg, S; обменные: Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn; общее содержание: Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na; химически активные: Fe, Al (по Тамму); кислото-растворимые соединения: Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Mn, Cr, Co; нефтепродукты;

– растения – N, C, S, P, B, K, Ca, Mg, Zn, Mn, Fe, Cu, Pb, Cd.

Для всех МСИ были получены удовлетворительные результаты, что свидетельствует о правильной политике, проводимой в лаборатории в области качества измерений. Научные исследования сотрудников лаборатории ориентированы на разработку надежных методик количественного химического анализа компонентов в объектах окружающей среды, их подготовку к метрологической аттестации.

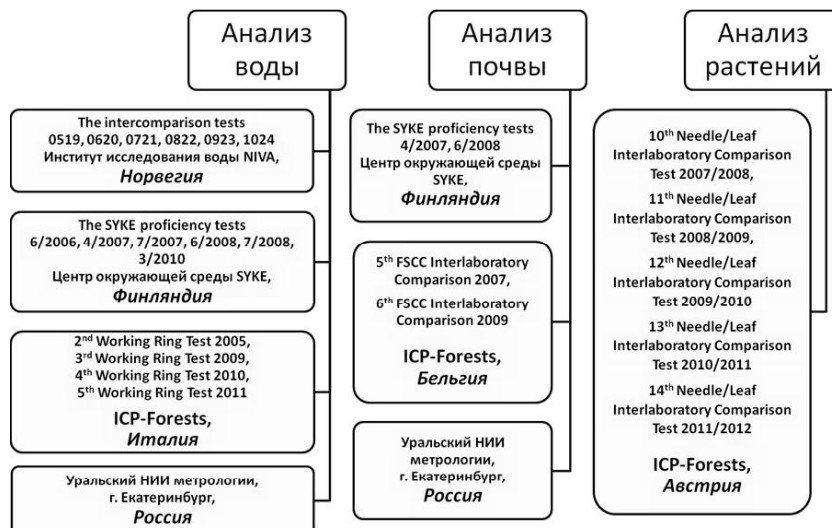
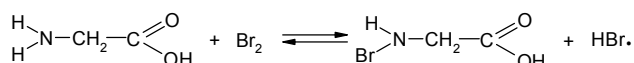


Рис. 2. Межлабораторные сравнительные испытания, в которых лаборатория «Экоаналит» принимала участие в 2005–2011 гг.

Значительные результаты достигнуты в области аналитической химии кислород- и азотсодержащих ароматических соединений – фенолов, анилинов. Актуальность исследований в этой области обусловлена широкой распространенностью и токсичностью этих соединений (в питьевой воде нормируется содержание 145 таких соединений), а также интересом к изучению механизмов трансформации природного органического вещества. Как известно, деструкция гумусовых веществ сопровождается образованием целого спектра низкомолекулярных кислород- и азотсодержащих ароматических соединений, по качественному и количественному составу которых можно судить о строении и свойствах этих природных полимеров. Для определения хлорфенолов, метилфенолов, нитрофенолов, хлоранилинов, метиланилинов и нитроанилинов в водных средах нами предложен новый алгоритм двухстадийной химической модификации, основанный на более эффективном использовании их реакционной способности (рис. 3). Такой подход предполагает получение гидрофобных галогенпроизводных аналитов непосредственно в воде, их жидкостную (микрожидкостную) экстракцию, проведение (при необходимости) второй стадии дериватизации в экстракте и определение дериватов с детектором электронного захвата (ДЭЗ) или масс-спектрометрически. Введение в молекулы фенолов и анилинов атомов галогенов (брома или йода) значительно повышает гидрофобность молекул [9, 12, 14], что обеспечивает при последующей жидкостной экстракции извлечение из воды в органический экстракт 75–95 % их галогенпроизводных. Кроме того, наличие атомов галогенов в молекулах позволяет использовать для их газохроматографического определения ДЭЗ, проявляющий высокую чувствительность и селективность к галогенсодержащим органическим соединениям [5, 12, 16]. Синтез эфирных производных галогензамещенных фенолов и анилинов на второй стадии химической модификации улучшает разделение и форму хроматографических пиков, а также повышает чувствительность измерений в два раза, если в качестве модифицирующего реагента использовать фторзамещенные ангидриды карбоновых кислот.

Широкое применение предлагаемого подхода было ограничено высокой окислительной активностью брома и йода в кислой и нейтральной водных средах ($E_{Ox/Red} = 1.3-1.5$ В) и, как следствие, уменьшением концентрации аналита в результате его окисления [1, 12, 29]. Для повышения устойчивости галогенпроизводных фенолов и анилинов нами был предложен ряд систем, в которых галогенирование проводят в присутствии соединений, обратимо реагирующих с галогенами, связывая их в продукты, которые не обладают столь высокой окислительной активностью, как галогены [31, 33]. Так, в присутствии аминокислот (глицин, аланин) окислительно-восстановительный потенциал водных растворов брома снижается до 0.6-0.7 В, что связано с образованием в реакционной среде бромзамещенных аминокислот:



Показано, что проведение бромирования фенолов и анилинов в подобных системах позволяет получить бромпроизводные с максимальным выходом и практически исключить их дальнейшее окисление [10, 12, 15, 16]. Для экстракционного концентрирования получаемых в воде галогенпроизводных фенолов и анилинов предложены микрожидкостный вариант экстракции (фазовое соотношение $r = 1000-2500$), а также жидкостная экстракция с реэкстракцией (для фенольных соединений), предполагающая промежуточное концентрирование аналита в щелочном растворе. Проведено теоретическое обоснование применения данных способов экстракционного концентрирования, установлены оптималь-

ные условия применения при газохроматографическом анализе гидрофильных токсикантов в различных водных объектах [8, 9, 12].

Предложен новый способ установления коэффициентов распределения органических соединений между органической и водной фазами, основанный на зависимости изменения концентрации вещества в экстракте от объемного соотношения фаз [27]. Впервые установлены коэффициенты распределения для 96 различнозамещенных галогенсодержащих (хлор-, бром- и йод-) фенолов и анилинов в экстракционных системах с растворителями разных классов: гексан/вода, толуол/вода, бутилацетат/вода, бензол/вода, октанол/вода. Получены корреляционные уравнения, связывающие число и характер заместителей с экстракционными характеристиками галогензамещенных фенолов в системах с полярными и неполярными растворителями. Показано, что общие закономерности экстракции нарушаются в системах с растворителями, способными к специфическим взаимодействиям (водородные связи) с распределяемыми галогенфенолами [4].

В качестве реагентов на второй стадии химической модификации нами были рекомендованы ацилирующие агенты (хлорангидрид перфторвалериановой кислоты, трифторуксусный и уксусный ангидриды), обеспечивающие приемлемую скорость реакции дериватизации, дополнительное введение атомов галогенов (фтор), высокую селективность разделения и устойчивость дериватов [5, 8, 13, 14, 16]. Оптимальные условия ацилирования, обеспечивающие количественный выход дериватов, оптимизированы методом математического планирования эксперимента по трем параметрам – природе растворителя, продолжительности реакции, концентрации катализатора. Установлено, что наибольшее влияние на выход бромпроизводных хлорфенолов оказывает концентрация катализатора (триэтиламин); минимальный дифференцирующий эффект растворителя отмечен для наиболее реакционноспособного хлорангидрида перфторвалериановой кислоты [5, 16]. Применение двухстадийной химической модификации требует проведения надежной идентификации продуктов дериватизации исходных аналитов. Наиболее сложно идентифицировать изомеры, поскольку они характеризуются близкими физико-химическими и, соответственно, хроматографическими свойствами [2, 7, 11, 13, 29]. Поэтому для идентификации продуктов галогенирования фенолов и анилинов наряду с масс-спектрометрическими данными были использованы хроматографические индексы удерживания (ИУ) этих соединений на стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазе. Впервые были определены ИУ для 248 различных галогенпроизводных. Установлены закономерности изме-

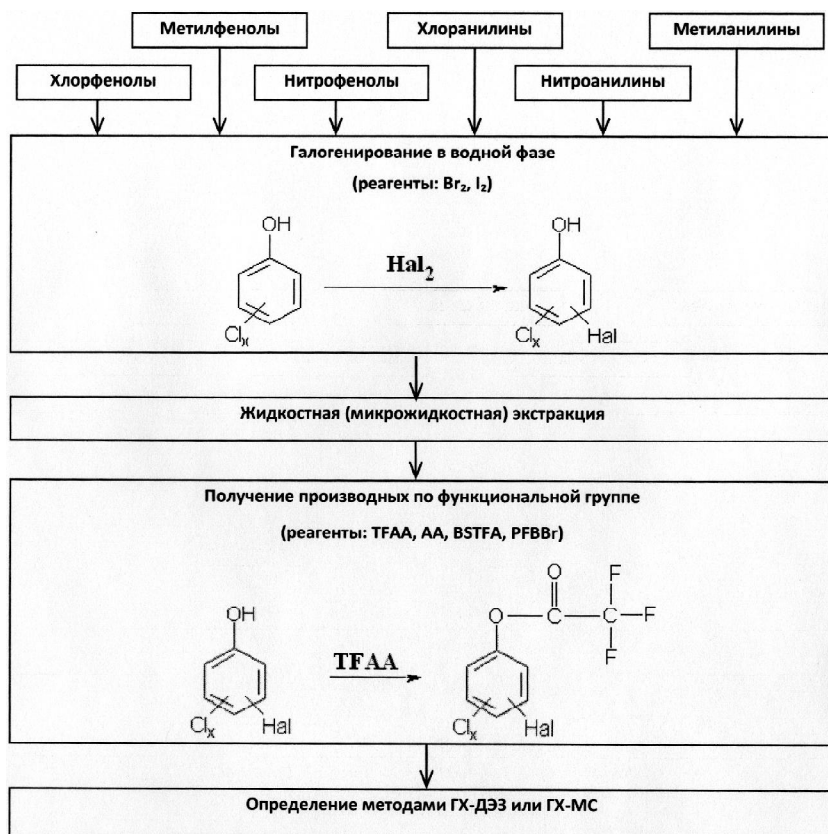


Рис. 3. Алгоритм двухстадийной химической модификации фенолов и анилинов.

нения ИУ в зависимости от числа и характера (типа) заместителей [13]. Показано, что для оценки ИУ практически любых галогензамещенных может быть использован модифицированный вариант аддитивных схем [11, 13]. Он предусматривает выбор максимально близких структурных аналогов целевых соединений с известными ИУ, к которым добавляют или вычитают недостающие структурные элементы, исключая дублирующие друг друга фрагменты структуры. Эффективное проведение галогенирования и экстракционного концентрирования позволяет достичь предела обнаружения органических токсикантов 5 нг/дм³, что соответствует или даже превосходит по чувствительности лучшие мировые разработки. Кроме того, данный подход может быть реализован на стандартном газовом хроматографе и не требует дополнительного дорогостоящего оборудования и реагентов. Высокая чувствительность и селективность предлагаемого способа снимают проблему адаптации методики к конкретным объектам исследования. В рамках одной стандартной схемы анализа можно определять фенолы и анилины как в сложных по составу образцах – почве [6], высокоцветных природных водах [28, 30], так и в атмосферных осадках и питьевых водах с предельно низким их содержанием [1, 3, 7, 10, 12, 26, 31, 33].

Значительное внимание специалисты лаборатории уделяют вопросам методического обеспечения научно-исследовательских работ, метрологического исследования методик измерений, а также оптимизации процедур пробоподготовки применительно к объектам сложного состава.

Методом рК-спектроскопии (построение функций распределения количества кислотных групп по значениям их констант ионизации (K_a), выраженных в виде $n(H^+) = f(pK)$; основой для математической обработки служат кривые потенциометрического титрования) в образцах минеральных горизонтов глееподзолистой почвы Республики Коми определено наличие пяти групп, участвующих в кислотно-основном равновесии. Рассчитано удельное количество кислотно-основных группировок в образцах почв. Оценена доля органических и минеральных кислотно-основных групп [20].

Исследовано комплексобразование ионов цинка (II), свинца (II), меди (II) и кадмия (II) с ксиленоловым оранжевым (R) в диапазоне значений pH 4.8-5.2. Выявлено наличие двух комплексных соединений состава MR и MR_{1.5} с ионами цинка (II), свинца (II), меди (II) и одного – состава MR с ионами кадмия (II). Установлено, что оба соединения меди (II) имеют близкие значения коэффициентов погашения, что не позволяет по результатам фотометрических измерений оценить устойчивость комплексного соединения CuR_{1.5}. Образование многоядерных комплексных соединений в системах, содержащих несколько видов ионов металлов, исключает возможность применения ксиленолового оранжевого в качестве фотометрического реагента в исследованном диапазоне значений pH [23].

Методом хромато-масс-спектроскопии проведен качественный анализ водных вытяжек из органических горизонтов подзолистых почв средней тайги Республики Коми. Идентифицировано более 40



Сотрудники лаборатории «Экоаналит», 2010 г.
 Нижний ряд слева направо: А.П. Давыдова, Т.С. Сытарь, Ж.А. Лыткина, А.Н. Низовцев, Н.В. Бадулина, С.Н. Кострова. Верхний ряд слева направо: С.В. Бакашкин, В.В. Ситникова, И.В. Груздев, Г.А. Забоева, Н.В. Злобина, Б.М. Кондратенко, Л.Р. Зубкова, Е.В. Ванчикова, О.М. Зуева, Л.И. Адамова, А.М. Естафьева, Е.В. Яковлева (отдел почвоведения).

индивидуальных органических соединений шести классов: кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, углеводы [25].

Проведен анализ снежного и почвенного покрова вблизи цементного завода в г. Воркута, находящегося в северо-восточной части России. В талых водах основными загрязняющими веществами являются карбонат кальция, сульфат магния, хлориды калия и натрия. Методом рК-спектроскопии в техногенном горизонте почвы выявлены группы соединений, обуславливающие кислотно-основные свойства [24].

Оценены характеристики погрешности измерения содержания аминокислот в растительных образцах и гидролизатах белков. Показано, что характеристики случайной составляющей погрешности измерений зависят от времени удерживания компонентов в хроматографической колонке и от чувствительности фотометрической реакции аминокислоты с нингидрином. Систематическая составляющая погрешности минимальна для значений количества кислоты, близких к середине исследуемого концентрационного диапазона, и возрастает при смещении к граничным значениям (для некоторых аминокислот более чем в 10 раз) [18].

Оценен вклад средств измерений, неоднородности образцов, коэффициентов градуировочной характеристики хроматографа в погрешность результатов анализа природных объектов (почв, растений, минералов) и органических соединений на валовое содержание углерода методом газовой хроматографии на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O) [21].

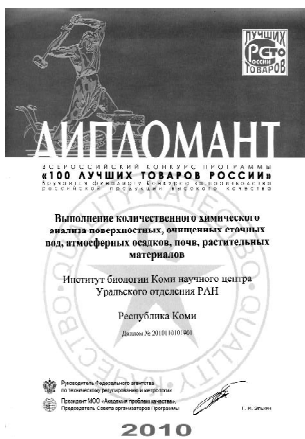
Показано, что при определении содержания гидрокарбонат-ионов в природных водах потенциометрическим методом причинами систематических погрешностей могут быть несоответствие значений pH конечной точки титрования и в точке эквивалентности, большая алиquotная часть пробы, взятая для анализа, разбавленный титрант, фоновые компоненты. Даны рекомендации, позволяющие снизить систематическую составляющую погрешности при анализе проб природной воды на содержание гидрокарбонат-ионов [19]. Модифицирована методика определения белка в растворах целлюлолитических ферментных препаратов по методу Лоури. Для повышения экспрессности и чувствительности анализа увеличена концентрация гидроксида натрия в щелочном медьсодержащем растворе и введена ста-

дия термоститирования проб при 50 °С в течение 15 мин, а общее время анализа сокращено до 25 мин. Чувствительность реакции увеличилась в 1.4 раза [22]. Проведена оптимизация процедуры осветления окрашенных и мутных проб поверхностной воды при фотометрическом определении в них содержания минеральных компонентов (катионов аммония, нитрат-, сульфат-, хлорид-ионов). Предложено осветление растворов проводить свежеприготовленной суспензией гидроксида алюминия, полученного осаждением из растворов алюмокалиевых квасцов гидроксидом калия при pH 7.0-7.8. Применимость данного варианта осветления проверена на стандартных растворах ионов аммония, а также на загрязненных образцах талых вод по процедуре внутрилабораторного оперативного контроля повторяемости, воспроизводимости и погрешности измерений [17].

Многие разработки, выполненные в лаборатории, оформлены в виде аттестованных методик измерений [42-47], защищены патентами [26-33], отмечены наградами на республиканском и российском уровнях. Цикл работ И.В. Груздева «Идентификация и определение хлорфенолов в водных средах методом реакционной газовой хроматографии» отмечен медалью РАН и премией для молодых ученых РАН (2002 г.). Изобретение «Способ определения и санитарно-эпидемиологического контроля содержания фенола и анилина в природных средах, а также в продукции на основе растительного сырья» стало победителем в номинации «Изобретение года» (2008 г.) конкурса «Золотой Меркурий», ежегодно проводимого торгово-промышленной палатой Республики Коми. Комплексная технология определения и контроля степени загрязнения природных сред, в основе которой два изобретения [30, 31], была отмечена серебряной медалью X Московского международного салона инноваций и инвестиций (2010 г.). В 2010 г. лаборатория стала лауреатом республиканского конкурса «Лучшие товары и услуги Республики Коми 2010 года» и дипломантом всероссийского конкурса «100 лучших товаров России».

ЛИТЕРАТУРА

1. Груздев И.В., Коренман Я.И., Кондратенко Б.М. Экстракционно-газохроматографическое определение хлорфенолов в питьевой воде с предварительным бромированием // Заводская лаборатория, 1999. Т. 65, № 5. С. 9-11.
2. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Идентификация хлорфенолов в водных средах методом капиллярной газожидкостной хроматографии // Журн. прикладной химии, 1999. Т. 72, № 10. С. 1641-1645.
3. (Коренман Я.И.) Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде / Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко и др. // Журн. аналит. химии, 1999. Т. 54, № 12. С. 1134-1138.
4. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Распределение галогенфенолов в экстракционных системах с бензолом и бутилацетатом // Журн. физ. химии, 2000. Т. 74, № 10. С. 1798-1801.
5. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Химическая модификация хлорфенолов при газохроматографическом определении их в воде // Журн. прикладной химии, 2000. Т. 73, № 9. С. 1451-1455.



6. *Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М.* Извлечение и газохроматографическое определение фенола и крезолов в почве // Журн. аналит. химии, 2001. Т. 56, № 2. С. 166-169.

7. *Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М.* Идентификация и определение хлорфенолов в питьевой воде кинетическим газохроматографическим методом // Журн. аналит. химии, 2001. Т. 56, № 6. С. 574-578.

8. (*Коренман Я.И.*) Определение хлорфенолов в питьевых водах – экстракционное концентрирование, дериватизация экстракта, хроматографический анализ деривата / *Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко* и др. // Журн. аналит. химии, 2003. Т. 58, № 7. С. 713-715.

9. *Груздев И.В., Кондратенко Б.М.* Экстракционное концентрирование галогензамещенных фенолов при их газохроматографическом определении в водных средах // Журн. прикладной химии, 2009. Т. 82, № 4. С. 594-598.

10. *Груздев И.В., Кондратенко Б.М.* Определение анилина в водных средах методом газовой хроматографии с применением реакции бромирования // Заводская лаборатория, 2009. Т. 75, № 7. С. 12-15.

11. (*Груздев И.В.*) Газохроматографическая идентификация хлор- и бромзамещенных анилинов по индексам удерживания / *И.В. Груздев, М.В. Алферова, Б.М. Кондратенко* и др. // Журн. аналит. химии, 2011. Т. 66, № 5. С. 519-524.

12. (*Груздев И.В.*) Определение хлоранилинов в питьевой воде методом газовой хроматографии в виде их бромпроизводных / *И.В. Груздев, М.В. Алферова, Б.М. Кондратенко* и др. // Журн. аналит. химии, 2011. Т. 66, № 10. С. 1073-1080.

13. (*Груздев И.В.*) Идентификация продуктов бромирования хлорзамещенных анилинов в водных средах методом газовой хроматографии / *И.В. Груздев, М.В. Филиппова, ..., Б.М. Кондратенко* // Журн. прикладной химии, 2011. Т. 84, № 10. С. 1656-1667.

14. *Груздев И.В., Кондратенко Б.М., Коренман Я.И.* Применение химической модификации при определении хлорзамещенных фенолов в водных средах // Аналитика и контроль, 2002. № 1. С. 91-97.

15. *Груздев И.В., Алферова М.В., Кондратенко Б.М.* Химическая модификация хлоранилинов при определении в воде методом газовой хроматографии // Изв. Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 4. С. 16-21.

16. *Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М.* Газохроматографическое определение хлорфенолов в питьевой воде с предварительной двухстадийной химической модификацией // Химия и технология воды, 2000. Т. 22, № 3. С. 290-297.

17. (*Ванчикова Е.В.*) Определение массовой концентрации ионов аммония в цветных и мутных водах / *Е.В. Ванчикова, Т.М. Малыгина, Б.М. Кондратенко* и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2001. Т. 67, № 4. С. 5-8.

18. (*Ванчикова Е.В.*) Метрологическое исследование методики количественного химического анализа растительных образцов и гидролизатов белков на содержание аминокислот методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах / *Е.В. Ванчикова, Б.М. Кондратенко, Л.Р. Зубкова* и др. // Аналитика и контроль, 2004. Т. 8, № 2. С. 179-183.

19. *Ванчикова Е.В., Кондратенко Б.М.* Систематические погрешности измерения содержания гидрокарбонат-ионов в природных водах потенциометрическим методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2006. Т. 72, № 5. С. 9-12.

20. *Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Рязанов М.А.* Исследование кислотно-основных свойств минеральных горизонтов почв методом рК-спектроскопии // Почвоведение, 2007. № 11. С. 1309-1315.

21. *Ванчикова Е.В., Естафьева А.М., Кондратенко Б.М.* Метрологическое исследование методики определения углерода и азота в твердых системах методом газовой хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008. Т. 74, № 2. С. 11-15.

22. *Донцов А.Г., Тарабукин Д.В., Ванчикова Е.В.* Оптимизация условий определения белка в ферментных растворах по методу Лоури // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2009. Т. 75, № 2. С. 18-20.

23. *Ванчикова Е.В., Кондратенко Б.М., Уляшева М.Д.* Изучение комплексных соединений цинка (II), кадмия (II), свинца (II), меди (II) с ксиленовым оранжевым // Химия и химическая технология, 2009. Т. 52, вып. 5. С. 18-20. – (Изв. ВУЗов).

24. (*Шамрикова Е.В.*) Состояние снежного и почвенного покрова вблизи цементного завода / *Е.В. Шамрикова, Е.В. Ванчикова, М.А. Рязанов, В.Г. Казаков* // Вода: химия и экология, 2010. № 10. С. 46-51.

25. (*Шамрикова Е.В.*) Качественный анализ водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание органических соединений хромато-масс-спектроскопическим методом / *Е.В. Шамрикова, И.В. Груздев, В.В. Пунегов, Е.В. Ванчикова* и др. // Вода: химия и экология, 2011. № 10. С. 58-63.

ИЗОБРЕТЕНИЯ

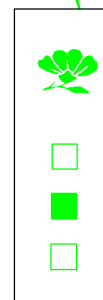
26. Патент № 2142627, Россия, МПК 6 G 01 N 30/00, 31/00, 33/18. Способ определения монохлорфенолов в водных средах / *Я.И. Коренман, И.В. Груздев, ..., Б.М. Кондратенко*; № 99101425/04; заявл. 26.01.99; опубл. 10.12.99. Бюл. № 34.

27. Патент № 2164682, Россия, МПК 7 G 01 N 30/00, 30/02. Способ установления коэффициентов распределения фенолов между органической фазой и водой / *Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко* и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2001. Т. 67, № 4. С. 5-8.

НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ

Алексею Александровичу Кудрину с успешной защитой диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук (03.02.08 – экология) «Разнообразие и экология почвенных нематод в пойменных экосистемах подзон средней и северной тайги Республики Коми» (диссертационный совет Д 004.007.01 при Институте биологии Коми НЦ УрО РАН)!

Желаем дальнейших творческих успехов!



ратенок и др.; № 99115900/28; заявл. 22.07.99; опубл. 27.03.01. Бюл. № 9.

28. Патент № 2170926, Россия, МПК 7 G 01 N 30/70. Способ определения фенола в почве / Я.И. Коренман, И.В. Груздев, ..., Б.М. Кондратенко; № 20001007113/28; заявл. 10.01.00; опубл. 20.07.01. Бюл. № 20.

29. Патент № 2183832, Россия, МПК 7 G 01 N 30/00. Способ идентификации фенолов в водных растворах / Я.И. Коренман, И.В. Груздев, ..., Б.М. Кондратенко; № 2000118380/28; заявл. 10.07.00; опубл. 20.06.02. Бюл. № 17.

30. Патент № 2344417, Россия, МПК 7 G01N 33/18, 30/14. Способ определения фенола в водных средах / И.В. Груздев, Т.Н. Шапчиц, Б.М. Кондратенко; № 2007145883/04; Заявлено 10.12.2007; Опубл. 20.01.2009. Бюл. № 2 // Изобретения. 2009. № 2. С. 316.

31. Патент № 2346274, Россия, С1 МПК 7 G01N 33/18, 30/00. Способ определения анилина в водных средах / И.В. Груздев, Г.Н. Пашнин, Б.М. Кондратенко; № 2007145884/04; заявл. 10.12.2007; опубл. 10.02.2009. Бюл. № 4.

32. Патент № 2402761, Россия, МПК 7 N 30/00, 31/00, 33/18. Способ определения гуминовых кислот в водных средах / И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко, Т.А. Бабкина; № 2009102569/04; заявл. 26.01.2009; опубл. 27.10.2010. Бюл. № 30.

33. Патент № 2407000, Россия, МПК 7 N 31/00, 30/00. Способ определения моонитрофенолов в водных средах / И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко, Г.Н. Пашнин; № 2009102563/15; заявл. 26.01.2009; опубл. 20.12.2010. Бюл. № 35.

УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ

34. Ванчикова Е.В., Сталюгин В.В., Кондратенко Б.М. Количественный фотометрический анализ. Сыктывкар, 1999. 36 с. – (Учебное пособие для студентов высших учебных заведений по специальности «химия»).

35. Ванчикова Е.В. Алгоритм оценки метрологических характеристик методики количественного химического анализа с использованием стандартных образцов (аттестованных образцов, аттестованных смесей). Сыктывкар, 2001. 64 с. – (Учебное пособие для студентов высших учебных заведений по специальности «химия»).

36. Ванчикова Е.В. Качественный анализ водных систем на присутствие катионов и анионов (кислотно-щелочной метод). Сыктывкар, 2006. 89 с. – (Учебное пособие для студентов высших учебных заведений по специальности «химия»).

37. Ванчикова Е.В., Рязанов М.А., Сталюгин В.В. Лабораторный практикум по физической химии. Сыктывкар, 2008. 116 с. – (Учебное пособие для студентов высших учебных заведений по специальности «химия»).

38. Ванчикова Е.В. Химическая метрология и обеспечение качества результатов количественного химического анализа. В 2-х частях. Ч. I. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Сыктывкар, 2010. 72 с. – (Учебное пособие для специалистов в области количественного химического анализа и студентов высших учебных заведений по специальности «химия»).

39. Ванчикова Е.В. Химическая метрология и обеспечение качества результатов количественного химического анализа. В 2-х частях. Ч. II. Представление результатов анализа и контроль качества измерений, полученных по аттестованной методике. Сыктывкар, 2010. 84 с. – (Учебное пособие для специалистов в области количественного химического анализа и студентов высших учебных заведений по специальности «химия»).

40. Познавательные и занимательные опыты по химии. Учебное пособие / Под ред. Е.В. Ванчиковой. Сыктывкар, 2010. 264 с.

41. Жук Н.А., Ванчикова Е.В., Кондратенко Б.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. Сыктывкар, 2011. 203 с. – (Учебное пособие для студентов высших учебных заведений по специальности «химия»).

АТТЕСТОВАННЫЕ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

42. МВИ № 88-17641-24-2001. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в природных, очищенных сточных водах, атмосферных осадках и снежном покрове методом фотометрического меркуриметрического титрования.

43. МВИ № 88-17641-94-2009. Методика выполнения измерений содержания углерода и азота в твердых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе ЕА 1110 (CHNS-O).

44. МВИ № 88-17641-97-2010. Методика выполнения измерений содержания аминокислот, входящих в состав белков растений, методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах.

45. Методика измерений № 88-17641-116-2011 (ФР.1.31.2011.10016). Методика выполнения измерений содержания водорода в твердых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе ЕА 1110 (CHNS-O).

46. Методика измерений № 88-17641-123-2011 (ФР.1.31.2011.10424). Методика выполнения измерений массовой доли кислорода в твердых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе ЕА 1110 (CHNS-O).

47. Методика измерений № 88-17641-133-2011. Методика измерений массовой доли хлорид-ионов в растительных материалах меркуриметрическим методом. ❖



НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ

Татьяне Николаевне Конаковой с успешной защитой диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук (03.02.08 – экология) «Разнообразие и экология герпетобионтных жесткокрылых (Coleoptera: Carabidae, Staphylinidae) в лесах подзоны средней тайги Республики Коми» (диссертационный совет Д 004.007.01 при Институте биологии Коми НЦ УрО РАН)!

Желаем дальнейших творческих успехов!

**ОСОБЕННОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ БРОМЗАМЕЩЕННЫХ ХЛОРАНИЛИНОВ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Анилин и его хлорзамещенные – широко распространенные органические токсиканты, загрязняющие различные объекты биосферы. Их отличает активное применение в промышленности и достаточно хорошая для органических соединений растворимость в воде (анилин 3.6 г/100 см³, 2-хлоранилин – 0.3, 4-хлоранилин – 0.5), причем при уменьшении значения рН водных растворов их растворимость еще более возрастает. Анилины всегда присутствуют в сточных водах предприятий по производству красителей, синтетических полимеров, каучуков, пестицидов, косметических и лекарственных препаратов [1].

Хлоранилины могут поступать в почвы и природные воды в результате гидролитической или биохимической деструкции широко применяемых пестицидов и антисептиков [2, 3]. При попадании анилина в источники питьевой воды на стадии ее обеззараживания активным хлором происходит образование более токсичных хлорзамещенных анилинов [4]. Высокая токсичность хлоранилинов (2-3 класс опасности) обуславливает их достаточно низкие предельно допустимые концентрации (ПДК), сравнимые с ПДК соединений свинца и ртути [5, 6]. Так, в питьевой воде концентрации хлоранилинов не должны превышать 50 мкг/дм³, а для водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение, ПДК еще ниже – 0.1 мкг/дм³.

Существующие методики определения ароматических аминов [7-11], включающие стадии экстракционного концентрирования и газохроматографического анализа экстракта с пламенно-ионизационным, термоионным

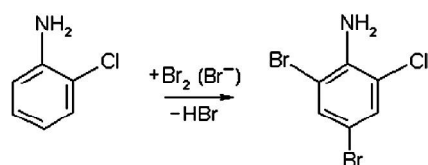


Рис. 1. Реакция получения дибромпроизводного 2-хлоранилина.



И. Груздев



М. Филиппова



Б. Кондратенко

или масс-спектрометрическим детекторами, непригодны для определения «следовых» количеств этих соединений, поскольку их пределы обнаружения не превышают 0.1 мкг/дм³.

Для высокочувствительного определения анилина и хлоранилинов (0.01-0.10 мкг/дм³) нами разработано несколько методик [12-15], предполагающих получение их бромпроизводных в воде, жидкостную экстракцию и хроматографическое определение методом капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного

захвата (ДЭЗ). Введение в молекулы хлоранилинов атомов брома значительно повышает гидрофобность производных [14], что обеспечивает при последующей жидкостной экстракции эффективное извлечение бромзамещенных из воды в органический экстракт (до 95 %). Кроме того, наличие

атомов хлора и брома в молекулах анилинов позволяет использовать для их газохроматографического определения ДЭЗ, обладающего высокой чувствительностью и селективностью к галогенсодержащим органическим соединениям [15].

Применение в анализе метода химической модификации требует повышения надежности идентификации бромпроизводных хлоранилинов для однозначного отнесения хроматографических пиков на получаемой хроматограмме конкретным соединениям.

Индекс удерживания (ИУ) хлоранилинов и их продуктов бромирования на неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазе (TR-1, DB-1, ZB-1, SE-30)

Заместитель в исходном анилине	ИУ	Промежуточный продукт бромирования	ИУ	Конечный продукт бромирования	ИУ
Нет	946	2-бром-4-бром-2,4-дибром-2,6-дибром-	1173 1248 1465 1370	2,4,6-трибром-	1646
2-хлор-	1093	4-бром-2-хлор-6-бром-2-хлор-	1377 1284	4,6-дибром-2-хлор-	1552
3-хлор-	1157	2-бром-3-хлор-4-бром-3-хлор-6-бром-3-хлор-2,4-дибром-3-хлор-2,6-дибром-3-хлор-4,6-дибром-3-хлор-	1388 1468 1370 1701 1570 1675	2,4,6-трибром-3-хлор-	1872
4-хлор-	1160	2-бром-4-хлор-	1371	2,6-дибром-4-хлор-	1546
2,3-дихлор-	1301	4-бром-2,3-дихлор-6-бром-2,3-дихлор-	1601 1474	4,6-дибром-2,3-дихлор-	1763
2,4-дихлор-	1286	нет		6-бром-2,4-дихлор-	1455
2,5-дихлор-	1284	4-бром-2,5-дихлор-6-бром-2,5-дихлор-	1576 1473	4,6-дибром-2,5-дихлор-	1762
2,6-дихлор-	1202	нет		4-бром-2,6-дихлор-	1461
3,4-дихлор-	1373	2-бром-3,4-дихлор-6-бром-3,4-дихлор-	1596 1571	2,6-дибром-3,4-дихлор-	1757
3,5-дихлор-	1349	2-бром-3,5-дихлор-4-бром-3,5-дихлор-2,4-дибром-3,5-дихлор-2,6-дибром-3,5-дихлор-	1563 1678 1899 1746	2,4,6-трибром-3,5-дихлор-	2089
2,4,5-трихлор-	1488	нет		6-бром-2,4,5-трихлор-	1671
2,4,6-трихлор-	1367	нет		нет	
3,4,5-трихлор-	1581	2-бром-3,4,5-трихлор-	1795	2,6-дибром-3,4,5-трихлор-	1977
пентахлор-	1782	нет		нет	

Груздев Иван Владимирович – к.х.н., с.н.с. экоаналитической лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН. E-mail: gruzdev@ib.komisc.ru.

Филиппова Мария Викторовна – аспирантка Сыктывкарского государственного университета, химико-биологический факультет.

Кондратенко Борис Михайлович – к.х.н., зав. экоаналитической лабораторией «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Область научных интересов: *аналитическая химия органических соединений, хроматографические методы анализа объектов окружающей среды, масс-спектрометрия.*

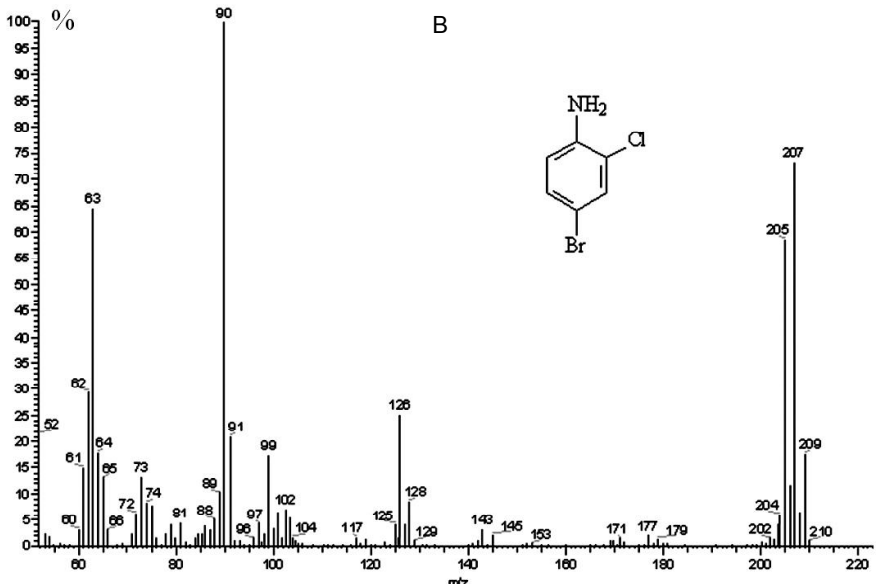
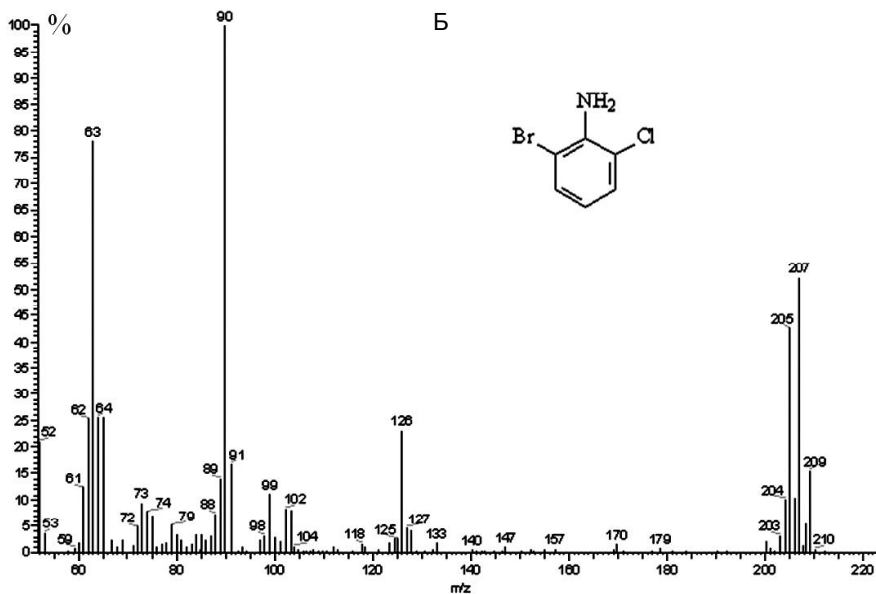
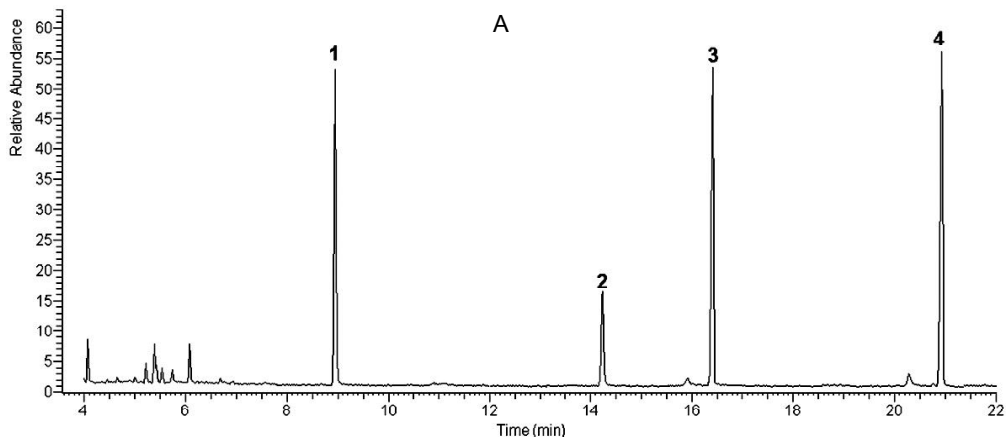


Рис. 2. Хроматограмма продуктов бромирования 2-хлоранилина (А): 1 – 2-хлоранилин, 2 – монобромпроизводное 2-хлоранилина (изомер 1), 3 – монобромпроизводное 2-хлоранилина (изомер 2), 4 – 4,6-дибром-2-хлоранилин. Масс-спектры монобромпроизводных 2-хлоранилина: изомер 1 (Б), изомер 2 (В).

При бромировании хлоранилинов бром замещает атомы водорода ароматического ядра в положениях 2, 4 и 6, не занятые атомами хлора (рис. 1).

Реакция хлоранилинов с избытком молекулярного брома в оптимальных условиях [14, 15] гарантирует получение конечных продуктов бромирования с

количественным выходом (см. таблицу). Однако при недостатке реагента наряду с конечными продуктами возможно образование ряда промежуточных соединений, что приводит к усложнению интерпретации результатов анализа, снижению чувствительности определения хлоранилинов, увеличению погрешности аналитических измерений и другим негативным последствиям. Такие условия могут сложиться, например, в результате частичного гидролиза брома в щелочной среде или при наличии в анализируемых водных пробах веществ-восстановителей. В связи с этим для оперативного контроля полноты протекания бромирования хлоранилинов были получены все возможные промежуточные продукты бромирования (см. таблицу) и проведена их идентификация. Для идентификации, наряду с масс-спектрометрическими данными, были применены хроматографические индексы удерживания (ИУ), поскольку масс-спектры изомерных продуктов бромирования хлоранилинов практически неотличимы друг от друга (рис. 2). Для определения ИУ, экстракты бромпроизводных хлоранилинов дозировали вместе со смесью реперных *n*-алканов C₈-C₂₄, которым последовательно присваиваются значения ИУ 800, 900, 1000 и т.д. В такой системе значение ИУ компонента, выходящего из хроматографической колонки, например, между *n*-октаном (C₈) и *n*-нонаном (C₉) будет находиться в диапазоне значений ИУ от 800 до 900. Точное значение ИУ рассчитывают по формуле [16]:

$$I = 100 \frac{\lg t_r^* - \lg t_{r_n}}{\lg t_{r_{n+1}} - \lg t_{r_n}} + 100n,$$

где $\lg t_r^*$ – логарифм времени удерживания определяемого компонента, $\lg t_r$, $\lg t_{r_{n+1}}$ – логарифм времени удерживания *n*-алкана с меньшим количеством атомов углерода в цепи и *n*-алкана с большим количеством атомов углерода, между которыми находится определяемый компонент.

Поскольку молекулы анилинов содержат только один активный центр (полярная NH₂-группа), то значения их ИУ будут определяться в основном двумя факторами – массой молекулы и активностью взаимодействия аминогруппы с хроматографической фазой. Так, увеличение массы молекулы в ряду соединений монохлоранилин–

дихлоранилин–трихлоранилин приводит к закономерному возрастанию значений ИУ (рис. 3). На активность взаимодействия NH₂-группы с хроматографической фазой влияет положение атома хлора в ароматическом ядре. Так, для изомерных хлоранилинов значение ИУ *орто*-замещенного всегда меньше (рис. 3). Атом хлора в *орто*-положении вызывает экранирование аминогруппы и ослабление ее взаимодействия с хроматографической фазой колонки. Результат этого влияния – закономерное снижение ИУ веществ по сравнению с их изомерами, не имеющими атомов хлора в *орто*-положении. Аналогично соединения с двумя атомами хлора в *орто*-положениях характеризуются меньшими значениями ИУ по сравнению с изомерами, содержащими в молекуле только один атом хлора в *орто*-положении (рис. 3). Подобный внутримолекулярный стерический эффект также проявляется при наличии атомов брома, на что указывает большая разница в значениях ИУ изомерных моно- и диброманилинов (рис. 3). Таким образом, учитывая «*орто*-эффект», на хроматограммах были однозначно идентифицированы вещества семи пар изомерных бромпроизводных хлоранилинов (см. таблицу): ИУ(2-броманилин) < ИУ(4-броманилин) < ИУ(2,6-диброманилин) < ИУ(2,4-диброманилин) < ИУ(6-бром-2-хлоранилин) < ИУ(4-бром-2-хлоранилин) < ИУ(6-бром-2,3-дихлоранилин) < ИУ(4-бром-2,3-дихлоранилин) < ИУ(6-бром-2,5-дихлоранилин) < ИУ(4-бром-2,5-дихлоранилин) < ИУ(2-бром-3,5-дихлоранилин) < ИУ(4-бром-3,5-дихлоранилин) < ИУ(2,6-дибром-3,5-дихлоранилин) < ИУ(2,4-дибром-3,5-дихлоранилин)

К такой паре изомеров, как 2-бром-3,4-дихлоранилин и 6-бром-3,4-дихлоранилин рассмотренное правило неприменимо, поскольку у обоих соединений в *орто*-положении к аминогруппе находится по одному атому брома. Однако ИУ этих изомеров достаточно сильно различаются – на 25 единиц (см. таблицу). Следовательно, их идентификация возможна с применением более сложных алгоритмов. Для оценки ИУ органических соединений на полидиметилсилоксановых неподвижных фазах хорошие результаты дает модифицированный вариант аддитивных схем [17-19]. Он предусматривает выбор максимально близких структурных аналогов целевых соединений, к которым добавляют или

вычитают недостающие структурные элементы, исключая дублирующие друг друга фрагменты структуры. Так, для формирования структуры ABCD могут быть выбраны предшественники ABC, BCD и BC: ABC + BCD – BC → ABCD. Учитывая аддитивный характер ИУ [20], можно записать следующее выражение: ИУ(ABCD) ≈ ИУ(ABC) + ИУ(BCD) – ИУ(BC), где ИУ(ABC), ИУ(BCD) и ИУ(BC) – известные индексы удерживания структурных аналогов характеризуемого аналита ABCD.

В соответствии с данной концепцией, для оценки ИУ 6-бром-3,4-дихлоранилина и 2-бром-3,4-дихлоранилина можно предложить следующие варианты «сборки» их структур из молекул других бром- и хлорсодержащих анилинов (рис. 4). Средние значения ИУ 6-бром-3,4-дихлоранилина и 2-бром-3,4-дихлоранилина, оцененные по трем разным структурным сборкам, равны 1566 и 1590 соответственно. Полученные расчетные (1566 и 1590) и экспериментальные (1571 и 1596) значения ИУ достаточно близки и, что особенно важно, значения ИУ для 6-бром-3,4-дихлоранилина во всех случаях меньше, чем для 2-бром-3,4-дихлоранилина. Это позволяет присвоить меньшее из двух значений ИУ изомерных соединений именно 6-бром-3,4-дихлоранилину, т.е. идентифицировать изомеры.

Такая же неопределенность с ИУ наблюдается и еще для двух пар изомеров: 2-бром-3-хлоранилина и 6-бром-3-хлоранилина, 2,4-дибром-3-хлоранилина и 4,6-дибром-3-хлоранилина, которые тоже имеют по одному *орто*-заместителю (см. таблицу). Применение аддитивных схем, например, для первой пары изомеров дает следующие резуль-

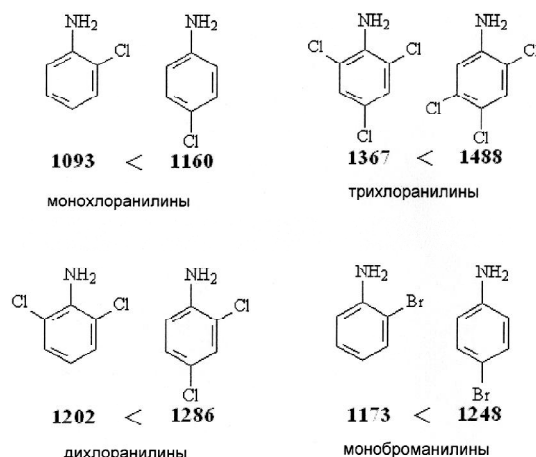


Рис. 3. Влияние «орто-эффекта» на хроматографический индекс удерживания изомерных хлор- и бромзамещенных анилинов.

таты (рис. 5): средние значения ИУ для 2-бром-3-хлоранилина и 6-бром-3-хлоранилина согласно трем вариантам оценок равны 1383 и 1355, что хорошо согласуется с экспериментально определенными значениями ИУ для этих продуктов бромирования (1388 и 1370). Как и в предыдущем случае, большим значением ИУ характеризуется изомер, заместители в котором расположены по одну сторону ароматического кольца – 2-бром-3-хлоранилин (1388). Изомер с менее

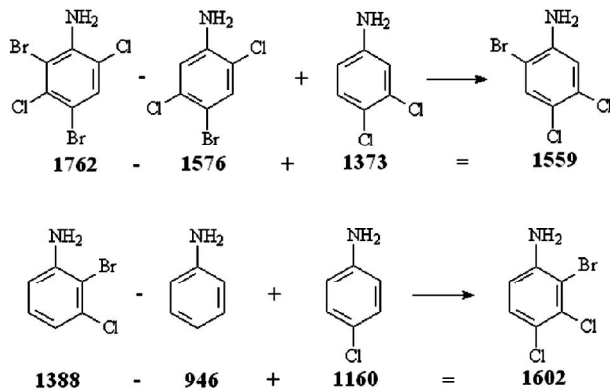


Рис. 4. Варианты «сборки» молекул 6-бром-3,4-дихлоранилина и 2-бром-3,4-дихлоранилина из их структурных аналогов с известными значениями индексов удерживания.

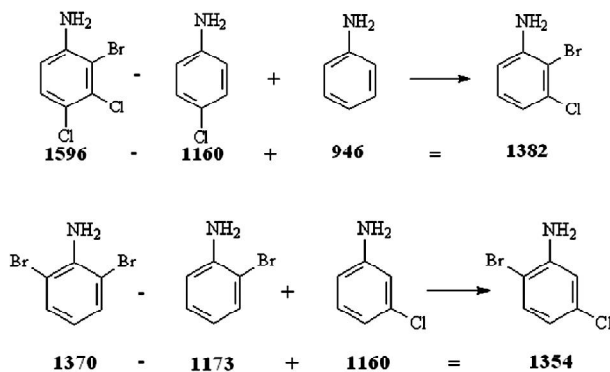


Рис. 5. Варианты «сборки» молекул 2-бром-3-хлоранилина и 6-бром-3-хлоранилина из их структурных аналогов с известными значениями индексов удерживания.

«компактным» размещением заместителей – 6-бром-3-хлоранилин – имеет меньшее значение ИУ (1370). Следует также отметить, что в одном из вариантов сборки целевых структур (рис. 5) использованы значения ИУ бромпроизводного, идентификация которого уже была проведена ранее с использованием аддитивных схем (2-бром-3,4-дихлоранилин). Полученные значения ИУ не нарушают выявленной закономерности изменения ИУ изомеров, что подтверждает правильность идентификации этих продуктов бромирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. (Груздев И.В.) Газохроматографическая идентификация хлор- и бромзамещенных анилинов по индексам удерживания / И.В. Груздев, М.В. Алферова, Б.М. Кондратенко и др. // Журн. аналит. химии, 2011. Т. 66, № 10. С. 1073-1080.
2. (Груздев И.В.) Патент № 2346274, Россия, С1 МПК 7 G01N 33/18, 30/00. Способ определения анилина в водных средах / И.В. Груздев, Г.Н. Пашнин, Б.М. Кондратенко; Институт биологии Коми НЦ УрО РАН; № 2007145884/04; заявл. 10.12.2007; опубл. 0.02.2009. Бюл. № 4.
3. Груздев И.В., Алферова М.В., Кондратенко Б.М. Химическая модификация хлоранилинов при определении в воде методом газовой хроматографии // Изв. Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 4. С. 16-21.
4. Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Определение анилина в водных средах методом газовой хроматографии с применением реакции бромирования // Заводская лаборатория, 2009. Т. 75, № 7. С. 12-15.

5. (Зенкевич И.Г.) Application of histograms in evaluation of large collections of gas chromatographic retention indices / I.G. Zenkevich, A.A. Makarov, S. Schrader et al. // J. Chromatography A, 2009. Vol. 1216. P. 4097-4106.
6. (Зенкевич И.Г.) Using new structurally related additive schemes in the precalculation of gas chromatographic retention indices of polychlorinated hydroxybiphenyls on HP-5 stationary phase / I.G. Zenkevich, M. Moeder, G. Koeller et al. // J. Chromatography A, 2004. Vol. 1025. P. 227-236.
7. (Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н.) Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N. Chromatographic Identification of Cyclohexane Chlorination Products by an Additive Scheme for the Prediction of Retention Indices // Chromatographia, 2009. Vol. 70. № 5/6. P. 839-849.
8. Козубова Л.И., Морозов С.В. Органические загрязнители питьевой воды. Новосибирск, 1993. Вып. 26. 167 с.
9. Перечень рыбохозяйственных нормативов. М., 1999. 304 с.
10. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии М.: Мир, 1987. 260 с.
11. СанПин 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. М., 2001. 111 с.
12. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды, 1991. Т. 13, № 11. С. 1013-1022.
13. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 254 с.

14. Barcelo D., Hennion M. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Amsterdam: Elsevier, 1997. 443 p.
15. Longo M., Cavallaro A. Determination of aromatic amines at trace levels by derivatization with heptaurobutyric anhydride and gas chromatography electron-capture negative-ion chemical ionization mass spectrometry // J. Chromatography A, 1996. Vol. 753. P. 91-100.
16. (Mishra S.) Simultaneous determination of ammonia, aliphatic amines, aromatic amines and phenols at µgL⁻¹ levels in environmental waters by solid-phase extraction of their benzoyl derivatives and gas chromatography-mass spectrometry / S. Mishra, V. Singh, A. Jain et al. // Analyst, 2001. Vol. 126. P. 1663-1668.
17. Rasmussen H., Omelczenko N., Friedman S. Determination of chloroanilines in antibacterial soaps using cation-exchange chromatography with UV detection // J. Chromatography A, 1996. Vol. 719. P. 434-437.
18. (Wang W.) Solid-phase microextraction of aromatic amines with an amide bridged calix[4]arene coated fiber / W. Wang, S.L. Gong, Q.H. Cao et al. // Chromatographia, 2005. Vol. 61. P. 75-80.
19. Weiss T., Angerer J. Simultaneous determination of various aromatic amines and metabolites of aromatic nitro compounds in urine for low level exposure using gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatography B, 2002. Vol. 778. P. 179-192.
20. Yan C.T., Jen J.F. Determination of aniline in water by microwave-assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography // Chromatographia, 2004. Vol. 59. P. 517-520. ❖

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЛАБОРАТОРИИ «ЭКОАНАЛИТ» ИБ КОМИ НЦ УрО РАН

Информация о количественном химическом составе природных объектов необходима для правильной оценки состояния окружающей среды, планирования и осуществления научных экспериментов по выявлению влияния различных компонентов на живые и растительные организмы. От качества полученных результатов зависит уровень достоверности полученной информации, а «борьба» за минимизирование погрешности результатов измерений открывает новые возможности для научного планирования.

Все объекты, анализируемые в лаборатории «Экоаналит», условно можно разделить на две группы: твердые образцы (почва, растения и биологические



С. Кострова

материалы) и образцы воды (все типы природных вод, атмосферные осадки и снежный покров). В зависимости от целей исследования устанавливают необходимый перечень определяемых показателей. Одной из важных характеристик природных объектов является содержание ионов тяжелых металлов и микроэлементов, оценку которого осуществляют методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), которая представлена в трех вариантах – пламенная атомизация, электротермическая атомизация (ААС-ЭТА) и так называемый метод «холодного пара», используемый при определении ртути. Качество результа-

Кострова Светлана Николаевна – ведущий инженер-химик, менеджер по качеству лаборатории «Экоаналит». E-mail: kostrova@ib.komisc.ru. Область научных интересов: контроль качества и метрологическое обеспечение количественного химического анализа.

тов анализа природных образцов этими методами обеспечивают ведущий инженер-химик Ж.А. Лыткина и ведущий инженер-электроник А.Н. Низовцев.

Основным средством измерений (СИ) в лаборатории является атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой SpectroCiros^{CD} (Spectro Analytical Instruments GmbH, Германия), который называют «сердцем лаборатории» за важность задач, которые решают с его помощью, а также за его почти непрерывную работу. Отличительными особенностями анализа, проводимого на ИСП-спектрометре, являются мультиэлементность (одновременное определение содержания многих элементов, таких как В, Р, S, Si, Cl, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Pb, Co, Ni, Cr, Al, Ba, Bi, Ti, V, Mo, Sr, Y, Nb, As, Se, Sb, Hg); экспрессность (в сравнении с другими методами); широкий диапазон измерений (широкий линейный диапазон градуировочной зависимости); чувствительность метода (определение низкого содержания элементов). Для определения общего содержания ртути в различных объектах лучшая альтернатива ИСП-спектрометру – анализатор ртути РА-915+ (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург, Россия), который позволяет анализировать без предварительной подготовки не только воздух, воду, почву, растения, но и различные биологические образцы. Более простые аналитические задачи, например, определение содержания Fe, Ca, Mg, K, Na в водных и солевых вытяжках из почв, решаются с помощью пламенного атомно-абсорбционного спектрометра AA-6300 (Shimadzu Corporation, Япония), который близок по чувствительности измерений с ИСП-спектрометром. В то же время для определения содержания некоторых тяжелых металлов чувствительность атомно-эмиссионного спектрометра часто недостаточна.

Образцы с низким содержанием Cd, Pb, Cu, Ni, Co возможно анализировать только методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией на спектрофотометре AA-6800G (Shimadzu Corporation, Япония). Из данных, представленных на рис. 1, следует, что основной вклад в погрешность измерений содержания Cd (II) в растворе методом ААС-ЭТА вносят случайная составляющая погрешности, методом АЭС-ИСП – случайная и погрешность СИ. Оценив пределы определения Cd (II) разными методами, можно сделать вывод – метод ААС-ЭТА для данного компонента на два порядка более чувствителен по сравнению с АЭС-ИСП. Для остальных четырех элементов преимущество метода ААС-ЭТА над АЭС-ИСП по чувствительности не так велико

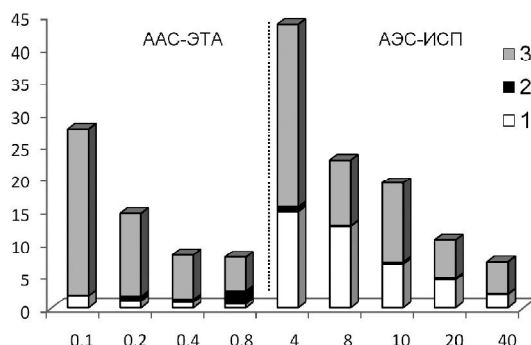


Рис. 1. Относительные погрешности измерений массовой доли кадмия (II) в природной воде методами ААС-ЭТА и АЭС-ИСП: погрешность СИ (1), систематическая (2) и случайная (3) составляющие погрешности. По горизонтали – массовая концентрация кадмия (II) в водном растворе – $\rho(\text{Cd}^{2+})$, мкг/дм³. По вертикали – относительная погрешность измерений – δ , %.

(табл. 1), но окупается лучшей селективностью атомной абсорбции для этих элементов по сравнению с атомной эмиссией.

Наряду со средствами измерений основой процесса измерения является методика измерений. Каждая аккредитованная лаборатория обязана использовать в работе только аттестованные методики, т.е. методики с установленными метрологическими характеристиками. Приписанные методике погрешности позволяют контролировать процесс измерения, так как устанавливают

нормативы контроля качества результатов анализа.

В лаборатории анализ объектов проводят по аттестованным отечественным и зарубежным методикам измерений. При отсутствии методик, удовлетворяющих требованиям заказчиков, разрабатывают новые методики, осуществляют набор экспериментальных данных для статистической обработки результатов и передают полученный материал для аттестации методики измерений в аккредитованную метрологическую службу. Разнообразие используемых методик необходимо для участия Института в международных проектах и для освоения новых объектов исследования. В этой связи следует отметить, что для воды и растений российские и зарубежные методики в основном совпадают (по способам пробоподготовки, разложения образцов, методам измерений). Для почв методики отличаются главным образом по способам перевода определяемых компонентов из образцов почв в раствор и химическим составом экстрагентов. Поэтому результаты анализа почвы, полученные по отечественным методикам, невозможно сравнить с результатами международных исследований. Таким образом, если при оценке результатов анализа образцов природной воды и растений российских и международных исследований достаточно, как правило, указывать метод измерения компонента, то для образцов почв необходимо четкое следование методикам анализа, указанным в соответствующих руководствах по отбору и анализу проб почв. Избежать разногласий

возможно только двумя способами: принять требования зарубежных методик, участвуя в международной научной деятельности, или пытаться внедрить аттестованные в России методики в международную практику.

Многолетнее участие лаборатории «Экоаналит» в международных проектах показало, что, в основном, международные требования к качеству результата анализа более жесткие, чем в отечественных методиках измерений. Естественно, необходимо стремиться достичь мирового уровня

Таблица 1
Пределы определения элементов методами ААС-ЭТА (верхняя строка) и АЭС-ИСП (нижняя строка)

Элемент	Массовая концентрация (ρ), мкг/дм ³
Cd	0.1
	5.0
Pb	2.0
	20.0
Ni	2.0
	10.0
Cu	0.8
	1.5
Co	2.0
	5.0

выполнения измерений. Действующая система качества в лаборатории позволяет разложить процесс измерения на отдельные процедуры, оценить погрешность измерения каждой стадии измерений и найти пути уменьшения погрешности. Кроме того, по современным требованиям лаборатории имеют право самостоятельно оценивать внутрилабораторную погрешность и использовать (приписывать аттестованным в других лабораториях методикам) свою более низкую погрешность измерения при выдаче результатов анализа заказчикам. Высокое качество результатов анализа невозможно без выполнения постоянного контроля погрешностей, вносимых каждой процедурой. Можно выделить следующие основные составляющие.

Контроль условий проведения анализа. К условиям проведения анализа относят качество реактивов (воды для лабораторного анализа, достигаемое своевременной заменой картриджей для очистки; использование реактивов только требуемой чистоты); использование высокоточных стандартных образцов (дорогостоящие мультиэлементные образцы производства США и Германии); качество мерной посуды (чаще всего это импортная продукция, так как отечественных аналогов либо не существует, либо, к сожалению, они уступают по качеству зарубежным); своевременная поверка средств измерений; климат-контроль помещений (оптимальная для работы оборудования температура – 20-25 °С, влажность – 40-60 %); чистота помещений; качество выполнения отдельных процедур методики. Большие материальные затраты на приобретение импортных реактивов и СИ оправданы уменьшением погрешности результата анализа. Погрешность определения компонента в природном объекте зависит от всех процедур, выполняемых при реализации методики. Перед градуировкой СИ следует контролировать интенсивность и прецизионность сигнала «холостого» опыта.

Предел определения компонента конкретным методом существенно зависит от загрязнения реактивов и атмосферы. Особенно негативно на результатах анализа сказывается ремонт в здании Института. При отсутствии функционирующей системы приточно-вытяжной вентиляции получают неудовлетворительные результаты по многим показателям. Например, при анализе объектов на содержание ртути ее концентрация в воздухе помещения не дол-

жна превышать 20 нг/м³. При соблюдении данного условия можно определить концентрацию ртути (II) в природной воде, близкую к ПДК. При превышении фоновых значений содержания ртути (II) в воздухе происходит поглощение ее водным раствором, причем скорость данного процесса зависит от многих факторов (например, температура и давление). Возрастает интенсивность аналитического сигнала ртути (II) в «холостом» опыте, ухудшается воспроизводимость и, как следствие, понижается чувствительность измерений.

Необходимо также учитывать попадание в воздух помещения летучих соединений из растворов, стоящих под тягой или используемых в других методиках. Например, для анализа природной воды на содержание тяжелых металлов образцы предварительно подкисляют раствором азотной кислоты. Кроме этого, перед мытьем использованной для этого анализа химической посуды ее предварительно замачивают также в растворе азотной кислоты. Данные процедуры являются мощным негативным фактором при анализе образцов природной воды на содержание азот-содержащих ионов (катионов аммония, нитрат- и нитрит-анионов). В связи с этим подготовку к анализу образцов природной воды на содержание тяжелых металлов и определение содержания азот-содержащих ионов необходимо проводить в разных помещениях. Следует подчеркнуть, что обнаружить и оценить подобные эффекты стало возможным только благодаря строгому фиксации всех данных начального этапа процесса измерения и систематизации полученного материала.

Таким образом, итогом всех усилий по надлежащему контролю условий проведения анализа является интенсивность «холостого» сигнала, низкое значение которого свидетельствует о готовности процесса измерения собственно к измерениям. Но и только. Далее – следующий этап контроля.

Контроль погрешности средств измерений. Слаженная работа оборудования, правильное приготовление аттестованных смесей и грамотный контроль градуировочных зависимостей уменьшают погрешность средств измерений. Для градуировки средств измерений аттестованные смеси должны быть приготовлены с использованием СИ, допускающих наименьшую погрешность – электронные дозаторы, мерные колбы, проверенные стандартные образцы и т.д. При градуировке СИ важно выбрать диапазон измерения. Корректный выбор диапазона градуировочной зависимости позволяет минимизировать погрешность измерения, особенно для образцов с низким содержанием определяемого компонента.

Для анализа кислоторастворимых соединений Zn (II) в почвах используют градуировочную зависимость $Y = K_0 + Kx$ интенсивности аналитического сигнала Y от массовой концентрации цинка (II) в азотнокислых растворах ($x = \rho(\text{Zn}^{2+})$, мг/дм³) в диапазоне значений x от 0 до 10 мг/ дм³ (табл. 2). Высокий коэффициент корреляции $r = 0.9998$ свидетельствует о сохранении линейной зависимости Y от x на всем рассматриваемом диапазоне значений x . Однако рассчитанное методом наименьших квадратов значение K_0 отличается от интенсивности сигнала для «холостого» раствора в два раза. Это включает использование коэффициентов данной гра-

Таблица 2

Метрологические характеристики градуировочной зависимости $Y = K_0 + Kx$ интенсивности аналитического сигнала Y от массовой концентрации Zn (II) в растворе ($x = \rho(\text{Zn}^{2+})$, мг/дм³)

Диапазон 1		Диапазон 2			
x_1	Y	x_2	Y	x_2^*	$\delta_{\text{ср}} \%$
0.00	5000	0.00	5000		
2.00	147413	0.20	19209	0.13	-36.0
5.00	354922	0.40	33290	0.34	-16.0
10.00	679269	2.00	147413	2.03	1.6
Уравнение 1		Уравнение 2			
$Y = 10600 + 67300x$		$Y = 4930 + 71230x$			
$r = 0.9998$		$r = 1.0000$			

* Рассчитано по уравнению 1, $\delta_{\text{ср}}$ – правильность измерения x_2 для градуировочной зависимости диапазона 1 массовых концентраций цинка (II).

дуировочной функции для расчета массовой концентрации Zn (II) в азотнокислых растворах для $x \leq 2$ мг/дм³. Для оценки содержания Zn (II) в образцах с малым содержанием данного компонента градуировочная зависимость должна соответствовать диапазону x от 0 до 2 мг/дм³ (табл. 2).

Для контроля правильности градуировочной характеристики используют стандартные образцы. Измеренное значение содержания компонента в стандартных образцах не должно отклоняться от опорного (аттестованного значения) более чем на $0.5\Delta_m$, где Δ_m – показатель точности, приписанный методике измерений. Чтобы погрешность градуировки СИ была незначимой по сравнению со случайной погрешностью измерений, критерий контроля правильности градуировочной функции не должен превышать $0.3\Delta_m$. Для большинства определяемых элементов в лаборатории установлены строгие нормативы контроля правильности градуировочной зависимости для метода АЭС-ИСП: при допустимом нормативе $0.5\Delta_m$ установлен норматив контроля $0.3\Delta_m$ для В, Р, S, Si, Ca, Mg, К, Na, Fe, Mn, Ba, Sr и $0.4\Delta_m$ для Cd, Co, Ni, Cu, Cr, Zn, Al. Однако при анализе образцов на содержание свинца снизить норматив контроля пока не удается ($0.7\Delta_m$). Это еще раз доказывает необходимость определения свинца другим методом – ААС-ЭТА.

Для расчета нормативов контроля стабильности градуировочной зависимости используют те же принципы, что и для контроля правильности. Отличие лишь в средстве контроля – для него используют градуировочные растворы. В течение дня отклонение результата измерения содержания компонента в градуировочном растворе, рассчитанного по первоначально установленной градуировочной зависимости, не должно превышать норматива контроля. В таком случае градуировочную характеристику признают стабильной в течение рабочего времени и вклад ее в погрешность результата анализа минимальный. В противном случае необходимо приостановить процесс анализа и выяснить причины, приведшие к неудовлетворительной воспроизводимости градуировочной функции. Выяснив причину и устранив ее, необходимо повторить оценку значений коэффициентов градуировочной зависимости.

Контроль процесса пробоподготовки (разложения) образцов. Для каждого объекта анализа пробоподготовку проводят в соответствии с методиками измерений. Для анализа образцов растений в лаборатории применяют разложение в микроволновом поле. При анализе образцов почв существуют два способа пробоподготовки: разложение в микроволновом поле (валовое содержание) и экстракция растворами кислот, солей или водой (кислоторастворимые, подвижные и водорастворимые соединения). Пробоподготовку образцов различных типов вод для последующего анализа на содержание тяжелых металлов и микроэлементов в лаборатории осуществляет ведущий инженер-химик Т.С. Сытарь. Пробоподготовку образцов растений, почв, биологических материалов для анализа на содержание тяжелых металлов и микроэлементов в лаборатории осуществляют ведущий инженер-химик Н.В. Бадулина и инженер-химик I категории Л.А. Антонец.

Для анализа образцов природной воды используют прямое измерение, а также измерение после

концентрирования образца. В образцах природных вод, атмосферных осадков содержание тяжелых металлов зачастую ниже предела определения, что вынуждает проводить процедуру микроволнового концентрирования образцов. Для оценки влияния указанной процедуры на результат анализа стандартный образец воды с низкими концентрациями 20 элементов был сконцентрирован в 10 раз. Оценена погрешность средства измерения, воспроизводимость и правильность измерений. Результаты исследования показали, что концентрирование вод не приводит к значимым погрешностям при определении В, Р, Cd, Pb, Co, Cu, Mn, V, Mo, Ti, Ba, но не применимо при оценке содержания Fe, Zn, Al, Ni, Ca, Mg, К, Na.

Процедура разложения твердого образца или концентрирования образца воды требует строгого рассмотрения состава материала, из которого сделано вспомогательное оборудование. Например, концентрирование образцов природной воды в микроволновом поле проводят на оборудовании разного технологического уровня. При анализе образцов природной воды на содержание Ti (IV) обнаружили резкое увеличение содержания Ti (IV) в «холостом» растворе (рис. 2, номера измерения 3 и 4, 33-42) при концентрировании проб с помощью микроволновой системы первого поколения «Минотавр-1» (ООО «Люмэкс», С.-Петербург, Россия). И хотя в системе нет прямого контакта образца с деталями из титана, пары кислоты способствуют попаданию его с крышки стакана в раствор. При использовании микроволновой системы «MARS-5» (SEM-Corporation, США) другой конструкции содержание Ti (IV) в «холостом» растворе значительно меньше (рис. 2, номера измерения 0-2, 5-32, 43-59), что привело к уменьшению предела его определения в четыре раза.

Внутрилабораторный контроль точности результатов анализа – это оперативный контроль. Статистический контроль точности – заключительный этап контроля внутри лаборатории. Данный вид контроля отражает общее состояние измерений в лаборатории в течение времени. В основном его проводят с использованием стандартных образцов, максимально близких по составу анализируемому. Для этого вида контроля также устанавливают нормативы. Графическим представлением результатов контро-

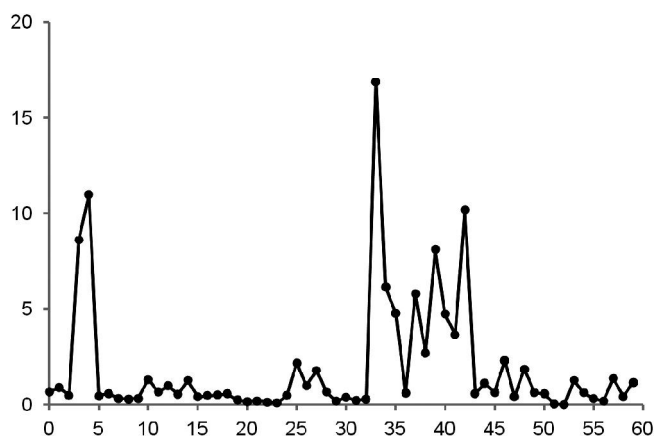


Рис. 2. Содержание титана (IV) в «холостом» растворе при анализе природной воды. По горизонтали – номер измерения. По вертикали – массовая концентрация титана (IV) – $\rho(\text{Ti}^{4+})$, мкг/дм³.

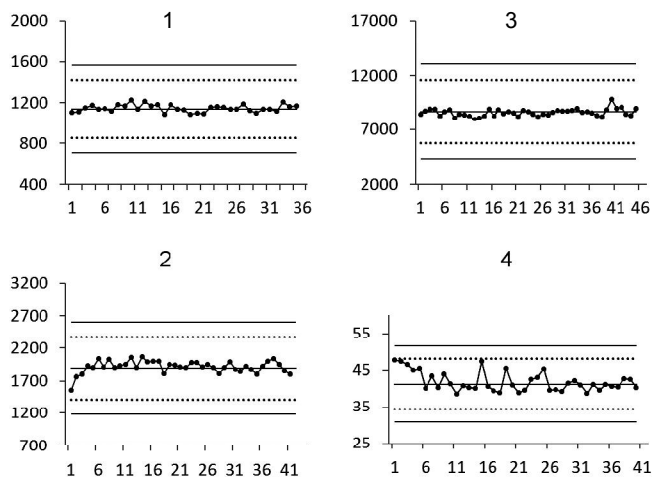


Рис. 3. Карты Шухарта контроля стабильности результатов анализа образца хвои ели (Spruce needles, Austria) на валовое содержание серы (1), фосфора (2), калия (3) и цинка (4). Сплошной и пунктирной линиями показаны границы приписанного методике и внутрилабораторного показателя точности. По горизонтали – номер измерения. По вертикали – измеренное значение массовой доли компонента – ω, млн⁻¹.

ля являются карты Шухарта. Во-первых, они наглядны, во-вторых, позволяют отслеживать состояние процесса измерений во времени, замечать тенденции к возможному ухудшению условий измерения и своевременно принимать меры.

Разложение растений осуществляют в микроволновом поле с применением микроволновых систем «Минотавр-2» (ООО «Льюмэкс», С.-Петербург, Россия) и «MARS-5». В почвах определяют в основном кислоторастворимые и подвижные соединения тяжелых металлов. Оценку качества пробоподготовок осуществляют контролем точности результатов анализа в течение длительного промежутка времени. Показано, что результаты всех контрольных измерений при анализе стандартного образца хвои ели (Spruce needles, Austria; образец № 2 в 8th Needle/Leaf Interlaboratory Test ICP-Forests) на содержание S, P, Zn, K укладываются в заданные нормативы (рис. 3). Следовательно, точность анализа стандартного образца, а также всех «рабочих» образцов растений в партии признается удовлетворительной. Только в этом случае результаты анализа могут быть выданы заказчику. Кроме того, для некоторых элементов (например, для S, P, K) достигнуты значения прецизионности результатов измерений, которые укладываются в более узкие, чем допустимые методикой, диапазоны. Таким образом, общая погрешность определения этих элементов в лаборатории «Экоаналит» меньше, чем установленная методикой.

Лаборатории удалось вплотную приблизиться к международному уровню (табл. 3). Это доказывают результаты участия лаборатории в российских, межгосударственных и международных межлаборатор-

ных сравнительных испытаниях (МСИ), которые являются высшим инструментом контроля качества измерений в лаборатории в целом. По результатам сравнительных испытаний каждый участник получает заключение о качестве результатов. В практике некоторых МСИ (в частности, организованных в рамках международного проекта ICP-Forests, в котором принимает участие и наш Институт) предусмотрена процедура переквалификации – своего рода «работа над ошибками». Участники МСИ, получившие неудовлетворительные результаты по отдельным показателям, повторно анализируют контрольные образцы и высылают новые результаты организатору испытаний. Причем все они обязательно должны быть документально подтверждены, а также обязательно должны быть проанализированы причины неудачи. По итогам переквалификации лаборатории выдают новый отчет о квалификации. Заключение о качестве полученных результатов делают на основании соответствия или несоответствия их установленным нормативам. Однако не всегда допустимые пределы являются логически оправданными. Оценивая погрешности всех промежуточных процедур методики, можно аргументировано обосновать соответствие или несоответствие установленных нормативов.

В 2009 г. на встрече глав лабораторий и ответственных за качество в рамках проекта ICP-Forests (Варшава, Польша) сотрудники лаборатории «Экоаналит» предложили корректировку допустимых пределов для отдельных элементов. На примере методики измерения содержания соединений железа в почвах нами было показано, что метрологические характеристики для оценки качества результатов, предложенные организаторами МСИ, недопустимо занижены. Эти расчеты были подтверждены результатами анализа почвы, предоставленными всеми лабораториями – участницами МСИ. С полученными выводами коллеги, ответственные за анализ почвы, согласились. По итогам этого совещания были изменены допустимые пределы для оценки качества результатов анализа почв на содержание железа и некоторых других элементов. В результате в исправленном отчете о квалификации результаты анализа лаборатории «Экоаналит» по двум показателям (Fe и Na) были признаны удовлетворительными (вместо ранее принятых относительных погрешностей $\delta = 5\%$ были установлены новые значения $\delta = 10\%$).

Таким образом, контроль качества результатов измерений необходим на всех этапах проведения количественного химического анализа. Любой процесс, любую проблему необходимо разложить на отдельные составляющие и искать решение более простых задач. Это поможет обнаружить источник неудовлетворительных результатов анализа. Часто решающее значение имеют факторы, которые рассматривают как второстепенные, незначимые. Практика показывает, что порой большую часть успеха в количественном химическом анализе составляет выполнение двух правил – не пренебрегать простым и очевидным и четко соблюдать требуемые правила.

Таблица 3
Допустимая относительная погрешность измерения (δ), %

Объект анализа	Российские методики измерений	Международные методики измерений	Установленная в лаборатории (метод АЭС-ИСП)
Вода	24 ÷ 42	20	10 ÷ 40
Растения	20 ÷ 50	10 ÷ 30	10 ÷ 40
Почва	20 ÷ 50	нет соответствия	10 ÷ 35

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В Российской Федерации правовые основы обеспечения единства измерений определяются Конституцией (в ведении РФ находятся стандарты, эталоны, метрическая система и исчисление времени), постановлениями правительства РФ, государственными стандартами. С 1 января 2009 г. вступил в действие федеральный закон Российской Федерации «Об обеспечении единства измерений» (№ 102-ФЗ от 26 июня 2008 г.). Цели настоящего федерального закона:

- установление правовых основ обеспечения единства измерений в Российской Федерации;

- защита прав и законных интересов граждан, общества и государства от отрицательных последствий недостоверных результатов измерений;

- обеспечение потребности граждан, общества и государства в получении объективных, достоверных и сопоставимых результатов измерений, используемых в целях защиты жизни и здоровья граждан, охраны окружающей среды, животного и растительного мира, обеспечения обороны и безопасности государства, в том числе экономической безопасности;

- содействие развитию экономики Российской Федерации и научно-техническому прогрессу.

Сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений распространяется на измерения, которые выполняют при осуществлении деятельности в различных сферах, в том числе в области здравоохранения, охраны окружающей среды, обороны и безопасности государства, геодезической и картографической деятельности, гидрометеорологии, обеспечения безопасности при чрезвычайных ситуациях, обеспечения безопасных условий и охраны труда, при выполнении поручений суда, органов прокуратуры, государственных органов исполнительной власти, при осуществлении мероприятий государственного надзора и т.д.

Статья 5 указанного закона гласит, что измерения, относящиеся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны выполняться по аттестованным методикам (методам) измерений,



Е. Ванчикова



Б. Кондратенко

за исключение методик (методов) измерений, предназначенных для выполнения прямых измерений, с применением средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку. Результаты измерений должны быть выражены в единицах, допущенных к применению в Российской Федерации. Аттестованная методика количественного химического анализа вещества – документированная совокупность процедур и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа объекта исследования с установленными характеристиками погрешности. По аттестованным методикам достаточно, как правило, выполнение одного-двух измерений, чтобы быть уверенным в качестве результата анализа, которое характеризуется прецизионностью, правильностью и точностью [1, 2].

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях. Прецизионность зависит только от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному значению измеряемой величины. Меру прецизионности обычно выражают стандартным отклонением результатов измерений. Меньшая прецизионность соответствует большему стандартному отклонению. Прецизионность существенно зависит от регламентированных условий – повторяемости и воспроизводимости.

Условия повторяемости (сходимости) – результаты измерений получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени. Символы физических величин, изучаемых

в условиях повторяемости, имеют нижний индекс – *r*.

Условия воспроизводимости – результаты измерений получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний в разных лабораториях, следовательно, разными операторами и с использованием различного оборудования. Символы физических величин, изучаемых в условиях воспроизводимости, имеют нижний индекс – *R*.

Условия внутрилабораторной воспроизводимости (промежуточные условия прецизионности) – анализ проводят в одной лаборатории, но с одним или несколькими изменяющимися факторами (например, время, партия реактивов).

Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании серии измерений, к принятому опорному. Оценить правильность результата измерений можно только с использованием стандартных образцов, для которых установлено значение измеряемой величины (опорное значение). Количественной оценкой правильности результата измерений является систематическая составляющая погрешности.

Точность – степень близости единичного результата измерений к принятому опорному значению. Количественная оценка точности результата измерений – значение погрешности (сочетание случайной и систематической составляющей погрешности).

Этапы аттестации методики [3]

Первый этап. Разработка методики измерений основывается на исходных данных, которые могут быть приведены в технических заданиях и других документах, результатах оптимизации всех стадий подготовки образца к анализу и измерения интенсивности аналитического сигнала определяемого компонента, а также на правильном выборе способа математической обработки значений физических величин, полученных прямыми измерениями и т.д. Результат разработки методики включает четкое формулирование измерительной задачи и описание измеряемых величин; выбор метода и средств измерений; установление последовательности и содержа-

Ванчикова Евгения Валентиновна – к.х.н., с.н.с. лаборатории «Экоаналит». E-mail: evanchikova@ib.komisc.ru. Область научных интересов: *метрологическое исследование методик количественного химического анализа объектов окружающей среды.*

Кондратенко Борис Михайлович – к.х.н., зав. лабораторией. Область научных интересов: *аналитическая химия, мониторинг объектов окружающей среды.*

ния процедур при подготовке и выполнении измерений; экспериментальное опробование методики (проведение измерений для их статистической обработки); пропись методики.

Второй этап. Метрологическое исследование методики предполагает вычисление результатов анализа по измерениям промежуточных физических величин; анализ выборок результатов измерений на присутствие выбросов, стохастическую независимость, нормальное распределение; оценку характеристик прецизионности, правильности и точности; оценку критериев контроля качества результатов измерений (прецизионности и точности).

Третий этап. Аттестацию методик измерений проводят аккредитованные в области обеспечения единства измерений организации, например, Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Центр метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург).

Первый этап аттестации – разработка методики измерений – является наиболее важным, так как от него зависит качество результатов анализа. На данном этапе необходимо особое внимание обратить на выбор средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов.

Согласно закону № 102-ФЗ в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, к применению допускаются средства измерений утвержденного типа, прошедшие поверку. При применении средств измерений должны соблюдаться обязательные требования к условиям эксплуатации. При покупке нового оборудования необходимо обращать особое внимание на наличие обязательного комплекта документов для всех средств измерений: паспорт, сертификат о внесении средства измерений в Госреестр РФ, сертификат об утверждении типа средств измерений и его описание, методика поверки, инструкция по эксплуатации на русском языке. Кроме основного прибора, регистрирующего аналитический сигнал, к средствам измерений относят весы, мерную посуду, стандартные образцы и т.д. (измерители всех физических величин, которые используются для градуировки средства измерения аналитического сигнала и расчета результата анализа).

Выбор весов зависит от массы образца, взятой для анализа. Для навесок выше 1 г достаточно использовать весы, имеющие погрешность $\Delta =$

± 0.001 г. Для навесок, например, от 2 до 20 мг требуются весы с погрешностью $\Delta = \pm 0.000002$ г.

К мерной посуде относят мерные пипетки, мерные колбы, мерные пробирки, цилиндры. В настоящее время вместо мерных пипеток широко используют механические и электронные дозаторы, например, механический дозатор Biohit mLine или электронный – Biohit eLine, применение которых исключает субъективный фактор при приготовлении растворов, уменьшает вероятность их контаминации при многократном разведении, значительно повышает экспрессность отбора аликвотных частей растворов. Кроме того, дозаторы, как правило, позволяют отмерить объемы с меньшей погрешностью, чем мерные пипетки. Относительная погрешность пипетки вместимостью $5 \text{ см}^3 - \delta_c = 1.0 \%$, а дозатора – $\delta_c = 0.6 \%$. При выборе мерной пипетки следует обращать внимание на соответствие необходимого объема и вместимости пипетки. Например, при отборе 0.5 см^3 раствора градуированными пипетками вместимостью 5 и 1 см^3 значения относительной погрешности составят 10 и 2 % соответственно. Последнее значение сопоставимо с погрешностью дозаторов. Разбавление растворов проводят с помощью мерных колб, градуированных пробирок, цилиндров, дозаторов путем смешивания аликвотной части концентрированного раствора и разбавителя. Допустим, необходимо приготовить 25 см^3 раствора. Относительное предельное отклонение объема раствора, помещенного в мерную колбу, пробирку, цилиндр вместимостью 25 см^3 составляет ± 0.3 , ± 0.8 , $\pm 2.0 \%$ соответственно, а при пятикратном дозировании 5 см^3 раствора электронным дозатором $\delta_c = \pm 0.3 \%$.

Образцами для оценки метрологических характеристик методики могут быть стандартные образцы с аттестованными значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества [4]. По составу и структуре стандартные образцы должны соответствовать всем объектам, включенным в область применения методики. Например, почвы разного типа; растительные материалы – травы, зерно, листья деревьев; воды – поверхностные, сточные, атмосферные осадки. Содержание определяемого компонента в стандартных образцах должно быть близким к нижней, верхней границам и середине выбранного диапазона измерений, который,

как правило, обусловлен диапазоном градуировки средства измерения аналитического сигнала. Однако часто допустимы процедуры концентрирования и разбавления растворов, что расширяет область применения методики. Для проведения метрологических исследований методики достаточно пяти образцов. При отсутствии такого количества достаточно иметь два стандартных образца – для оценки показателя правильности измерений. Значение показателя прецизионности в этом случае оценивают по результатам анализа образцов, отвечающих вышеописанным требованиям, но не аттестованных на содержание определяемого компонента. Это могут быть стандартные образцы других компонентов, но имеющие идентичную матрицу с объектами исследования, что позволяет быть уверенным в их однородности, или однородные внутрилабораторные образцы. Если нет ни одного стандартного образца, аттестованного на содержание определяемого компонента, оценку правильности измерений проводят методом добавок, при выполнении которого используют внутрилабораторные образцы и растворы или химические соединения, применяемые для градуировки средств измерений.

Вспомогательные устройства должны быть изготовлены из материала, не содержащего примеси определяемого компонента. Например, нельзя отбирать образцы снега металлическим пробоотборным устройством при последующем анализе талой воды на содержание тяжелых металлов; недопустимо при определении кремния (IV) в образцах растирать их в керамической или агатовой ступке; хранить образцы в бумажном пакете, а затем анализировать их на содержание углерода.

Чистота реактивов должна соответствовать поставленной задаче. При определении микроколичеств компонентов реактивы должны быть квалификации «особо чистые» («осч»). Например, массовая доля свинца (II) в концентрированном растворе «химически чистой» («хч») азотной кислоты может достигать $2 \cdot 10^{-4} \%$. Значительно меньше содержание свинца (II) в азотной кислоте квалификации «осч» – $5 \cdot 10^{-7} \%$. Использование в качестве экстрагента тяжелых металлов из почвы азотной кислоты квалификации «хч» может привести к увеличению результата анализа на 1.5-2.5 %.

От выбора метода математической обработки результатов измерений также зависит качество результатов анализа. Как правило, для градуировки средства измерения используют линейную зависимость интенсивности аналитического сигнала от содержания определяемого компонента в градуировочных системах.

Градуировку средства измерений с использованием одной градуировочной системы проводят только в том случае, когда однократное измерение занимает длительный промежуток времени. Например, стадия хроматографического разделения 15 аминокислот для одного раствора, полученного соответствующей обработкой растительного материала, продолжается в течение 2.5 ч. Поэтому градуировку проводят по одному градуировочному раствору, в котором содержание компонентов соответствует середине концентрационного диапазона.

В этом случае значение случайной составляющей погрешности результата анализа образцов, которые по содержанию аминокислот близки к градуировочной системе минимально. К границам диапазона определяемого количества аминокислот погрешность измерений увеличивается, особенно в области малых значений. Так, например, для аргинина случайная составляющая погрешности, обусловленная только градуировкой хроматографа, достигает 24 %, если его содержание в растворе соответствует нижней границе концентрационного диапазона, а в середине – не превышает 10 % [5, 6]. При аттестации методики содержание аминокислот в образцах для оценки метрологических характеристик соответствовало всему диапазону измерений и, следовательно, была учтена погрешность градуировки. Приписанная методике абсолютная погрешность для всех кислот мультипликативная.

Градуировку СИ с использованием трех градуировочных систем часто применяют при анализе твердых объектов, когда проводят прямые измерения интенсивности аналитического сигнала компонента в образце без предварительной его деструкции (например, в рентгено-флуоресцентном анализе, при определении ртути в твердых матрицах методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии, при С, Н, N, S, O-анализе на анализаторе EA-1110 и др.). Если коэффициент линейной зависимости постоянный для всего диапазона измерений содержа-

ния компонента в твердых образцах, то допустима одновременная градуировка СИ для анализа образцов с малым и большим содержанием определяемого компонента. Однако чаще всего изменения коэффициента линейной регрессии наблюдают вблизи нижней границы диапазона. Например, при определении общего азота в твердых образцах на CHNSO-анализаторе EA-1110 коэффициент K в зависимости интенсивности хроматографического сигнала от массовой доли азота в образцах ($J = K\omega(N)$) уменьшается вблизи предела определения азота (рис. 1). В этом случае содержание азота в трех стандартных образцах, выбранных для градуировки анализатора, должно быть близким к измеряемым значениям массовой доли азота в исследуемых образцах [7, 8].

Градуировку средства измерений аналитического сигнала с использованием пяти и более градуировочных систем проводят, как правило, по градуировочным растворам, полученным разбавлением одного концентрированного раствора стандартного образца. В этом случае погрешности содержания компонента во всех градуировочных растворах зависят от качества приготовления исходного раствора и выбранных средств измерений для его разбавления. Поэтому контроль правильности необходим как для проверки качества исходного стандартного образца, так и для градуировочных растворов. Так, при фотометрическом определении в природных водах содержания кремния (IV) в виде гетерополисини замена закончившегося раствора стандартного образца кремния (IV) другим привело к уменьшению в 1.7 раза коэффициента K градуировочной функции $A = Km(\text{Si})$ ($m(\text{Si})$ – масса кремния (IV) в 100 см³ раствора, $\lambda = 700$ нм, $l = 5.0$ см). Причина столь резкого снижения чувствительности измерений – несоответствующие температурные условия транс-

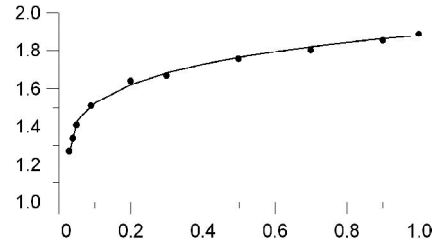


Рис. 1. Зависимость коэффициента градуировочной функции $J = K\omega(N)$ от массовой доли азота в твердых образцах ($\omega(N)_{\text{max}} = 0.015$ %). По оси абсцисс – массовая доля азота в образце, $\omega(N)$, %. По оси ординат – значение коэффициента градуировочной функции, $K \cdot 10^{-5}$, мВ·с/(мг·%).

портировки стандартного образца. Строгое соблюдение условий хранения стандартных образцов – залог правильной градуировки средств измерений.

Следует еще раз отметить, что не всегда градуировочная функция линейна. В методике определения кремния (IV) изменение оптической плотности градуировочных растворов от содержания определяемого компонента характеризуется двумя линейными участками (рис. 2а): $A = 0.016 + 17.2m(\text{Si})$ и $A = 0.160 + 9.67m(\text{Si})$. Удовлетворительная воспроизводимость результатов анализа наблюдается только для первого диапазона. В методике измерений массовой концентрации фторид-ионов в водах фотометрическим методом [9] предлагают использовать градуировочную функцию, описываемую полиномиальным уравнением (рис. 2б).

Относительная погрешность результата анализа, обусловленная использованием линейных градуировочных зависимостей при математической обработке их методом наименьших квадратов, резко возрастает вблизи нижней границы диапазона измерений [10]. Например, при анализе растворов фотометрическим методом даже при высоком коэффициенте корреляции линейной функции ($R = 0.9995$) погрешность измерения опти-

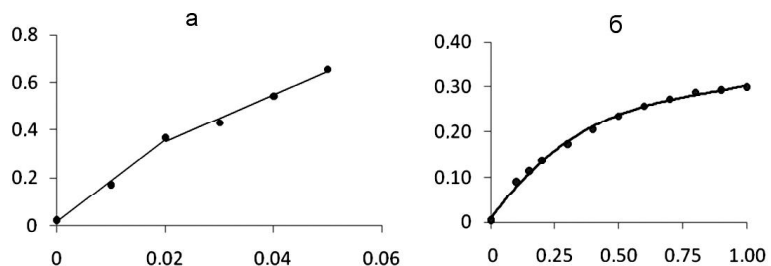


Рис. 2. Зависимость оптической плотности градуировочных растворов от массы кремния (IV) в 100.00 см³ раствора гетерополисини (а); массовой концентрации фторид-ионов (б). По оси абсцисс – показатель состава градуировочного раствора, $m(\text{Si})$, мг (а); $\rho(\text{F}^-)$, мг/дм³ (б). По оси ординат – оптическая плотность, A.

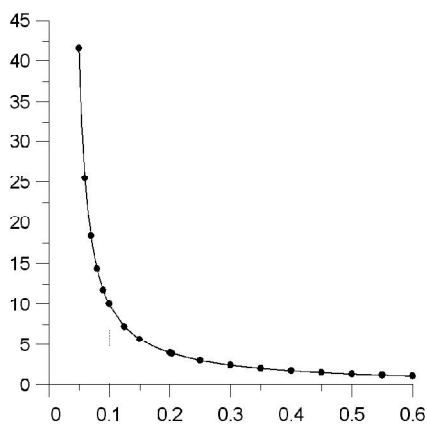


Рис. 3. Зависимость относительной погрешности измерения массы кремния (IV) в растворах гетерополисини от оптической плотности растворов ($R = 0.9995$). По оси абсцисс – оптическая плотность (A). По оси ординат – относительная погрешность измерений (δ), %.

ческой плотности при $A \leq 0.1$ достигает 50 % (рис. 3). Это требует изменения условий подготовки образца, содержащего микроколичества определяемого компонента, к анализу. Оптимизация процедуры анализа образцов заключается в таком подборе аликвотных частей аналита для синтеза окрашенных соединений, толщины поглощающего слоя, чтобы интенсивность аналитического сигнала соответствовала участку градуировочного диапазона с минимально возможной погрешностью.

Экспериментальное опробование методики – это проведение измерений содержания компонента в образцах, выбранных для оценки метрологических характеристик методики при строгом выполнении всех прописанных в ней процедур. Измерение содержания определяемого компонента в каждом образце необходимо провести минимум 16 раз в условиях внутрилабораторной воспроизводимости.

Второй этап аттестации методики – метрологическое исследование методики. Анализ выборок результатов измерений на присутствие выбросов проводят согласно критерию Граб-

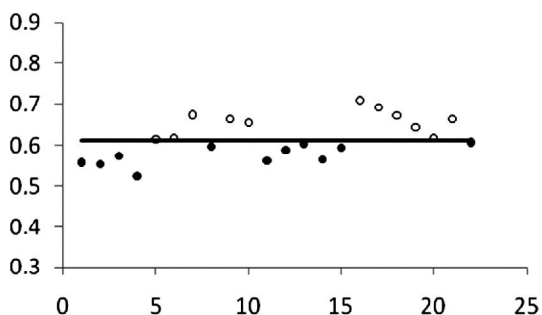


Рис. 4. Распределение результатов измерений относительно медианы.

бса [2]. Результат измерения считают удовлетворительным, если он попадает в допустимые границы размаха результатов измерений. В противном случае его отбрасывают. Оставшиеся элементы выборки вновь подвергают анализу. Если в выборке осталось менее 15 значений, проводят дополнительные измерения и повторяют проверку результатов измерений на присутствие выбросов.

Только при отсутствии выбросов в выборке результатов измерений приступают к анализу на стохастическую зависимость. Результаты измерений могут зависеть от внешних условий, состояния средств измерений, устойчивости определяемого компонента. Для выяснения наличия или отсутствия стохастической зависимости результаты анализа располагают относительно медианы в последовательности их получения (рис. 4). Число переходов от большего, чем медиана, к меньшему значению и наоборот должно быть больше критического. Число значений, постоянно находящихся с одной стороны медианы, должно быть меньше критического. Например, получено 15 результатов анализа. Значения не менее четырех раз должны менять расположение относительно медианы и оставаться последовательно с одной стороны не более семи раз.

Проверка гипотезы о нормальном распределении результатов измерений [11] обязательна, так как показатель прецизионности – характеристика нормального распределения случайных значений физических величин. Например, результаты анализа на содержание кремния (IV) в образцах листьев березы (ГСО 8923-2007) соответствуют нормальному распределению, а в образцах хвои – асимметричному (рис. 5). Если совокупность результатов анализа для какого-либо образца отклоняется от нормального распределения, увеличивают число

измерений. Чем больше измерений, тем вероятнее соответствие распределения результатов анализа нормальному.

По выборкам результатов измерений, удовлетворяющим всем требованиям статистики, оценивают показатели прецизионности, правильности и точности методики. Кроме того, устанавливают критерии качества результатов измерений.

Количественная оценка прецизионности результатов измерений – стандартное отклонение, которое рассчитывают для результатов анализа каждого образца и выводят общую зависимость данного показателя от содержания компонента. Показатель правильности результатов анализа – сумма отклонений измеренного значения содержания компонента в стандартном образце от опорного и погрешностей средств измерений. Показатель точности результатов анализа учитывает характеристики прецизионности и правильности измерений.

Цель внутрилабораторного контроля качества результатов измерений [12] – обеспечение необходимой точности результатов текущего анализа и экспериментальное подтверждение лабораторией своей технической компетентности. Внутренний контроль качества результатов анализа проводят при реализации методик с установленными нормативным документом показателями качества. Он основан на реализации контрольных процедур оценок погрешности или ее составляющих, выполненных с применением образцов для контроля. Образцами для контроля прецизионности служат рабочие образцы, правильности и точности – стандартные образцы, аттестованные смеси, рабочие образцы с известной добавкой определяемого компонента.

Контроль качества результатов измерений выявляет применимость ме-

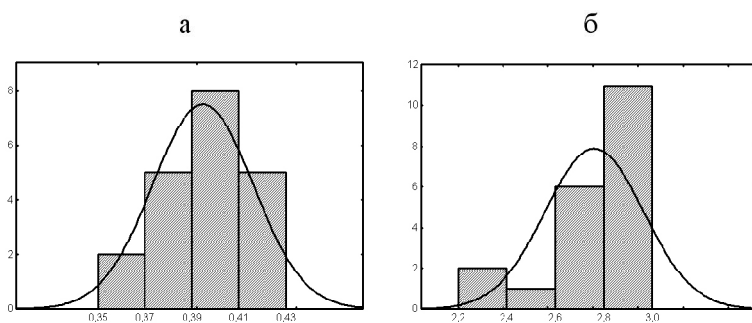


Рис. 5. Гистограммы результатов анализа на содержание кремния (IV) в образцах листьев березы (а) и хвои (б). По горизонтали – диапазон измеренных значений массовой доли определяемого компонента в образце, используемом для оценки характеристик погрешности методики. По вертикали – число результатов измерений, попавших в данный диапазон.

тодики к конкретному объекту исследования. Например, в методике определения содержания хлорид-ионов в растительных материалах [13] для удаления органических соединений, обуславливающих цветность водных вытяжек из золы, предложено проводить неполное озоление образца при $T \approx 250-300 \text{ }^\circ\text{C}$, извлечение хлорид-ионов из золы водой и титриметрическое определение в полученном растворе концентрации хлорид-ионов. С использованием стандартного образца состава растительных материалов (ГСО 8242-2003 РМ4) был проведен контроль качества измерений содержания хлорид-ионов в растворах, полученных по рекомендациям [13]. Водные вытяжки из золы растительного материала оказались темно-окрашенными, что исключило возможность меркуриметрического определения хлорид-ионов в присутствии индикатора. Определение содержания хлорид-ионов в водных вытяжках было проведено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Было установлено, что в раствор переходит от 50 до 80 % хлорид-ионов, содержащихся в образцах растений. Разброс значений составил от 10 до 30 %, а точность измерений, $\pm\delta(\omega)$ – 50-90 %. Такие метрологические характеристики не соответствуют требованиям, предъявляемым к методикам количественного химического анализа. Выбор другого способа перевода хлорид-ионов в раствор, основанный на прокаливании образца при температуре $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии гидроксида натрия, исключил потери хлорид-ионов, обеспечил получение бесцветных водных вытяжек и, как следствие, правильных результатов анализа (табл. 1). Данная методика измерений содержания хлорид-ионов в растительных материалах прошла в 2011 г. метрологическую аттестацию (свидетельство № 88-133-01.00076-2011).

Второй пример – измерение массовой доли железа (III, II) и алюминия (III), извлекаемых из почвы раствором оксалата аммония (по Тамму), проводят фотометрическим методом с ферроном [14]. Спектр поглощения ферроната железа (III) имеет две полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 375$ и 600 нм . Полоса поглощения ферроната железа (III) в ближней ультрафиолетовой области спектра ($\lambda_{\text{макс.}} = 375 \text{ нм}$) перекрывается с полосой поглощения ферроната алюминия (III) и феррона, вторая полоса поглощения в видимой области ($\lambda_{\text{макс.}} = 600 \text{ нм}$) специфична для

Таблица 1
Результаты анализа стандартного образца растительного материала (РМ4) на содержание хлорид-ионов
(аттестованные характеристики стандартного образца $\omega(\text{Cl}^-) \pm \Delta$: $0.111 \pm 0.019 \%$)

Прокаливание при температуре, T , $^\circ\text{C}$	Массовая доля хлорид-ионов, $(\omega(\text{Cl}^-) \pm \Delta)$, %	Показатель точности измерений ($P = 0.95$), $\pm\delta$, %
250÷300	0.09 ± 0.08	70
550 (в присутствии гидроксида натрия)	0.111 ± 0.025	25

ферроната железа (III) (рис. 6). Поэтому определение содержания железа (III) проводят по поглощению его комплексного соединения при длине волны 600 нм , а алюминия (III) – при $\lambda = 375 \text{ нм}$. Оптическую плотность ферроната алюминия (III) рассчитывают, вычитая из суммарной для трех поглощающих соединений две, обусловленные ферроном железа (III) и ферроном. Таким образом, погрешность определения содержания алюминия суммируется из погрешностей измерения значений оптической плотности как смеси в целом, так и каждого из трех ее компонентов. Необходимо отметить, что воспроизводимость результатов измерения оптической плотности однокомпонентных растворов феррона, ферроната железа (III) и ферроната алюминия (III) неудовлетворительна уже при контроле стабильности градуировочных функций, особенно для ферроната железа (III) (табл. 2). В результате погрешность фотометрического определения алюминия (III) с ферроном в присутствии железа (III) достигает 100 %. Таким образом, методика фотометрического определения содержания алюминия (III) с ферроном в оксалатных вытяжках из почв (по Тамму) непригодна для целей количественного химического анализа. Для получения удовлетворительных результатов измерений необходима замена фотометрического окончания методики на более селективные атомно-абсорбционный или атомно-эмиссионный варианты.

Третий этап – аттестация методики измерений, для которой представляют документы [3]: исходные данные на разработку методики измерений; проект документа, регламентирующий методику измерений – пропись методики; программу и результат оценки показателей прецизионности, правильности и точности методики, включая материалы теоретических и экспериментальных исследова-

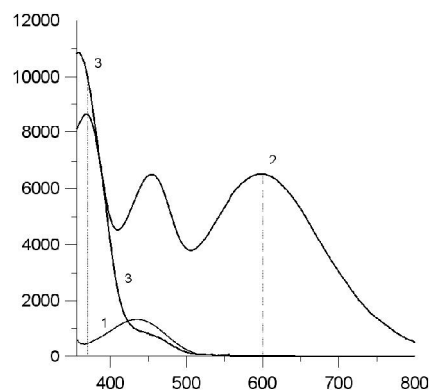


Рис. 6. Спектры поглощения водных растворов при pH 5.0: феррон (1), ферронат железа (III) (2) и ферронат алюминия (III) (3). По оси абсцисс – молярный коэффициент погашения ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). По оси ординат – длина волны (λ), нм.

ований методики – отчет. Пропись методики включает следующие разделы:

- 1) сведения о разработке – учреждение-разработчик;
- 2) сведения об аттестации – аккредитованная метрологическая служба;
- 3) список исполнителей;
- 4) назначение и область применения методики – объект исследования, метод, определяемый компонент и диапазон измерений его содержания;
- 5) ссылки на нормативные документы, используемые при разработке и оформлении прописи методики;
- 6) определения, обозначения и сокращения – расшифровка сокращений, используемых в прописи методики;
- 7) требования к показателям качества измерений – численные значения

Таблица 2
Показатели стабильности градуировочных функций определения содержания железа (III) и алюминия (III) фотометрическим методом, $\lambda = 370 (600) \text{ нм}$

Масса металла (III), m , мг	Границы доверительного интервала относительной погрешности ($P = 0.95$), $\pm\delta$, %	
	Fe (III)	Al (III)
0.020	70 (60)	21
0.050	50 (25)	13
0.070	40 (25)	11
0.100	19 (20)	7

показателей прецизионности, правильности и точности для установленных диапазонов содержания компонента;

8) средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы – названия, тип и нормативные документы, в соответствии с которыми их выпускают;

9) метод измерения – краткое описание физико-химического метода анализа;

10) требования к условиям измерений – температура, относительная влажность воздуха, атмосферное давление окружающей среды;

11) требования безопасности – нормативные документы и класс опасности используемых реактивов;

12) приготовление растворов – подробное описание с указанием навесок веществ, вместимости мерной посуды, растворителей, условий приготовления;

13) градуировка средств измерений – описание выбора и приготовления градуировочных систем, процедур измерения интенсивности аналитического сигнала, уравнения градуировочной функции и метода оценки ее метрологических характеристик, контроля правильности, стабильности и воспроизводимости градуировочной зависимости;

14) анализ объекта – описание процедур проведения подготовки объекта к анализу (например, разложение твердых образцов, экстракция компонентов) и методики анализа;

15) вычисление результатов измерений – формулы расчета содержания компонента в объекте с указанием названий физических величин и приведением их единиц выражения;

16) оформление результатов измерений – запись результата измерений с указанием показателя точности;

17) контроль качества и стабильности результатов измерений – описание процедур и критериев контроля качества и стабильности результатов измерений;

18) приложение – технические и метрологические характеристики основных средств измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. РМГ 61-2003. – (Введен 1 января 2005 г.).

2. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. ГОСТ Р ИСО 5725 -2002. Ч. 1-6. – (Введен 23 апреля 2002 г.).

3. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. ГОСТ Р 8.563-2009. – (Введен 15 декабря 2009 г.).

4. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения. ГОСТ 8.315-97 ГСИ. – (Введен 1 июля 1998 г.).

5. Ванчикова Е.В. Метрологическое исследование методики количественного химического анализа растительных образцов и гидролизатов белков на содержание аминокислот методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах / Е.В. Ванчикова, Б.М. Кондратенко, Л.Р. Зубкова, Н.А. Жук // Аналитика и контроль, 2004. Т. 8, № 2. С. 179-183.

6. МВИ № 88-17641-97-2010. Методика выполнения измерений содержания аминокислот, входящих в состав белков растений, методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах / Б.М. Кондратенко, Е.В. Ванчикова, Л.Р. Зубкова.

7. МВИ № 88-17641-94-2009. Методика выполнения измерений содержания углерода и азота в твердых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе ЕА 1110 (CHNS-O) / Б.М. Кондратенко, Е.В. Ванчикова, А.М. Естафьева.

8. Ванчикова Е.В., Естафьева А.М., Кондратенко Б.М. Метрологическое исследование методики определения углерода и азота в твердых системах методом газовой хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008. Т. 74, № 2. С. 11-15.

9. Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-ионов в водах фотометрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.179-02. – (Введен 12 апреля 2007 г.).

10. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов. Р 50.2.028-2003. – (Введен 1 января 2001 г.).

11. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. ГОСТ 8.207-76. – (Введен 1 января 1977 г.).

12. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. РМГ 76-2004. – (Введен 1 сентября 2006 г.).

13. Поповцева А.А. Методическое руководство по ускоренному анализу золь растений. Сыктывкар, 1974. 82 с.

14. Поповцева А.А., Бушуева Е.Н., Лютеева М.Н. Спектрофотометрическое определение железа и алюминия в вытяжке Тамма и вытяжке Джексона-Мера. Сыктывкар, 1974. 90 с. ❖

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ УГЛЕРОДА И АЗОТА НА ЭЛЕМЕНТНОМ АНАЛИЗАТОРЕ ЕА 1110 (CHNS-O)

Содержание углерода и азота в различных объектах окружающей среды и биологических материалах – важнейший показатель при исследованиях живых систем и в области рационального природопользования. Данные направления научных исследований отнесены к приоритетным. Измерение массовой доли углерода и азота в образцах почв, растений, тканей животных, природных минералов и органических соединений прово-



А. Естафьева



Е. Туманова

дят на элементном анализаторе ЕА 1110 (CHNS-O). Методика [1] предполагает сжигание образца в присутствии особо чистого кислорода при температуре 1000 °С. Горение протекает быстро со вспышкой в окислительном реакторе, при этом температура повышается до 1700 °С. Органические соединения окисляются с образованием оксидов углерода (II, IV), а карбонаты кальция и магния разлагаются с выделением CO₂. Вместе с газом-носителем – гелием –

Естафьева Алевтина Михайловна – ведущий инженер-химик лаборатории «Экоаналит».

Туманова Евгения Алексеевна – ведущий инженер-химик этой же лаборатории. E-mail: tumanova@ib.komisc.ru.

Область научных интересов: анализ природных объектов на содержание углерода, азота, водорода, серы.

смесь газообразных продуктов сгорания (CO, CO₂, H₂O, NO, NO₂) проходит последовательно через слой катализатора в окислительном реакторе и слой металлической меди в восстановительном реакторе. В первом оксид углерода (II) каталитически окисляется до оксида углерода (IV), во втором происходит поглощение избытка кислорода и восстановление оксидов азота до молекулярного азота. Далее смесь газов (CO₂, N₂ и H₂O) проходит через адсорбционную ловушку для поглощения влаги и поступает в насадочную газохроматографическую колонку, заполненную адсорбентом Porapak QS. Хроматографирование осуществляют при температуре 60 °С, скорости газа-носителя – 120 см³/мин, детектор – катарометр.

Качество результатов анализа характеризует *погрешность измерений*. Значения характеристики погрешности измерения содержания углерода и азота, приписанные методике, выше значений, приведенных в сертификате на СИ [2]. Данное расхождение можно объяснить тем, что производители хроматографа оценивали только случайную составляющую погрешности при использовании стандартных образцов, представляющих собой чистые органические соединения, и не учитывали специфику природных объектов. На практике в качестве стандартных образцов используют не только химические соединения, но и образцы почв, растений, аттестованные смеси, представляющие собой гетерогенные системы.

Интенсивность «холостого» сигнала оказывает существенное влияние на качество анализа и зависит от чистоты газов, материалов, состояния системы. Например, для молекулярного азота интенсивность «холостого» сигнала в основном зависит от чистоты используемых газов, а для оксида углерода (IV) – от чистоты олова, из которого изготовлены контейнеры, и постоянства их массы. До 2007 г. в лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН использовали оловянные контейнеры, которые изготавливали из олова марки «ч» непосредственно в лаборатории. Непостоянное значение массы данных контейнеров, а также использование кислорода недостаточной чистоты («ч») приводило к высокому значению интенсивности «холостого» сигнала, плохой его стабильности, уменьшению чувствительности метода и высокой погрешности измерений. При использовании кислорода и гелия квалификации «осч» (объемная доля основного компонента не менее 99.995 %), а также фирменных контейнеров для сжигания образцов, изготовленных из олова квалификации «осч» и имеющих постоянную массу, были получены стабильные значения интенсивности «холостого» сигнала: для азота не выше 300 мВ·с, для оксида углерода (IV) – не выше 850 мВ·с.

Градуировка средств измерений (СИ) с использованием стандартных образцов. Для градуировки анализатора использовали как стандартные образцы, так и аттестованные смеси, необходимость в приготовлении которых была обусловлена недостаточным количеством стандартных образцов с аттестованным значением массовой доли углерода для диапазона $w(C) \leq 5$ % и высоким значением относительной погрешности δ (табл. 1). Из данных следу-

Таблица 1
Относительная погрешность массовой доли углерода в образцах для градуировки, обусловленная неоднородностью, %

Образец для градуировки	Массовая доля углерода, $w(C)$	Относительная погрешность, δ
Стандартный образец почв		
СП1	3.600	6
СП3	1.470	13
СП2	0.500	13
Аттестованная смесь		
циклогексанона	5.000	4
	2.500	6
с оксидом кремния (IV)	1.250	7
	0.625	5
	0.156	9

ет, что, во-первых, неоднородность приготовленных в лаборатории «Экоаналит» аттестованных смесей не хуже, чем для стандартных образцов, во-вторых, погрешность измерения, приведенная в сертификате на СИ [2], ниже погрешности, обусловленной только неоднородностью образца (и это без учета случайной составляющей погрешности). Таким образом, одна из основных причин завышения реальной погрешности измерений – это неоднородность исследуемых образцов.

Выбор метода обработки результатов прямых измерений

Градуировку анализатора, основанную на линейной зависимости интенсивности аналитического сигнала от содержания компонента в образце, проводили перед анализом каждой партии исследуемых образцов по трем стандартным образцам. Коэффициент градуировочной зависимости имеет постоянное значение в диапазоне значений массовой доли углерода от 10 до 100 %, азота – от 5 до 20 %. Следовательно, для анализа образцов с содержанием компонентов, соответствующим данным диапазонам, градуировку анализатора можно проводить по стандартным образцам, охватывающим весь указанный диапазон.

Коэффициент градуировочной зависимости линейно изменяется в диапазоне значений массовой доли углерода от 0.15 до 10 % и имеет малую прецизионность вблизи предела определения (рис. 1а). Градуировочный коэффициент для азота имеет логарифмическую зависимость в диапазоне значений его массовой доли от 0.03 до 5 % (рис. 1б). Нелинейный характер зависимости интенсивности хроматографического сигнала от содержания азота был отмечен и в работе [3]. В связи с этим перед анализом образцов с низким содержанием углерода или азота градуировку анализатора необходимо проводить только для узкого диапазона значений массовой доли компонента. Например, градуировку анализатора провели по трем стандартным образцам, в которых массовая доля азота равна 1.944, 6.51 и 10.36 %. Значение коэффициента градуировочной зависимости: $1.93 \cdot 10^6$ мВ·с/(мг·%). При использовании стандартных образцов, в которых массовая доля азота равна 0.888, 1.261 и 1.69 %, значение коэффициента градуировочной зависимости: $1.87 \cdot 10^6$ мВ·с/(мг·%). Расхождение результатов анализа при использовании первого и второго градуировочных коэффициентов составляет от 3 до 4 %.

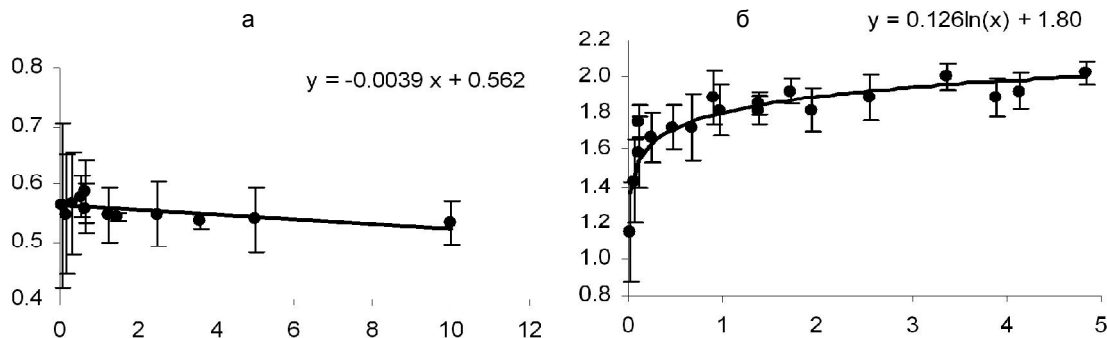


Рис. 1. Значение коэффициентов линейной зависимости – $J_{\text{ва}} = \bar{K} \omega(X)$. По оси абсцисс: а – $K \cdot 10^{-5}$, б – $K \cdot 10^{-6}$, мВ·с/(мг.%) в нижних диапазонах определяемых значений массовой доли углерода (а) и азота (б). По оси ординат: а – $\omega(C)$, б – $\omega(N)$, %.

Подготовка образцов к анализу

Подготовка образцов также влияет на качество результата анализа. Образцы почвы, растений, тканей животных перед анализом высушивают при определенных условиях – при комнатной или заданной температуре. Например, для растений результат анализа должен соответствовать образцу, высушенному при температуре $T = 105^\circ\text{C}$. Однако предварительное высушивание растения при данной температуре может привести к потере азота. Поэтому подготовку образцов к анализу можно осуществить двумя способами. Первый способ, широко используемый в практике лабораторий, включает следующие стадии: анализ воздушно-сухого образца; определение влажности образца высушиванием его при температуре $T = 105^\circ\text{C}$; расчет результата анализа образца с учетом влажности. Второй способ включает следующие стадии: высушивание образца при температуре $T = 80^\circ\text{C}$ (сухой образец); анализ сухого образца на содержание углерода и азота; высушивание сухого образца при температуре $T = 105^\circ\text{C}$ (абсолютно сухой образец); определение влажности сухого образца; расчет ре-

зультата анализа образца с учетом влажности. Теоретически результаты анализа образцов, подготовленных первым и вторым способами, должны быть одинаковыми.

Проведены определения содержания азота в образце хвои ели, предоставленном в рамках межлабораторных сравнительных испытаний (13th Needle/Leaf Interlaboratory Comparison Test 2010/2011 ICP-Forests) и подготовленном для анализа двумя вышеуказанными способами. Характеристика правильности измерения содержания углерода (относительное значение разности измеренной и аттестованной массовой доли углерода) в образце, подготовленном первым и вторым способами, составляет 2.70 и 0.25 % (рис. 2.1), азота – 6.0 и 0.6 % (рис. 2.2) соответственно. Учет факторов, влияющих на качество результатов анализа, позволил лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН успешно участвовать в международных сравнительных испытаниях ICP-Forests (табл. 3).

Таким образом, при проведении анализа твердых образцов на содержание углерода и азота большую роль в получении достоверных результатов ана-

Таблица 2

Результаты анализа образцов растений на содержание углерода и азота

Год	Растительный материал	Массовая доля углерода, %		Характеристика правильности измерений* (δ_c), %	Массовая доля азота, %		Характеристика правильности измерений (δ_n), %
		А	Б		А	Б	
2007	Хвоя ели	51.37	51.42	0.1	14.02	14.10	0.6
		51.57	51.83	0.5	13.56	13.75	1.5
	Листья ясеня	47.74	47.24	-1.1	21.03	20.56	-2.2
2008	Листья клена	46.74	47.03	0.6	23.95	22.80	-6.0
		52.01	52.42	0.8	3.23	3.66	13.0
	Сосна турецкая	51.67	52.36	1.3	12.60	13.20	5.0
	Хвоя ели	48.30	48.56	0.5	21.13	21.48	1.6
	Хвоя ели	51.38	51.57	0.4	11.73	11.97	2.0
2009	Хвоя ели	52.30	53.93	3.0	12.82	13.39	4.0
		50.74	50.92	0.4	11.85	11.90	0.4
	Листья дуба	49.36	50.08	1.5	9.56	9.66	1.0
2010	Черемша	47.73	49.16	3.0	49.64	51.14	3.0
	Опад лиственной	47.10	47.37	0.6	8.55	8.49	-0.7
	Листья дуба	50.51	50.71	0.4	26.39	27.00	2.3
	Хвоя ели	51.15	51.05	0.2	14.87	14.57	-2.0
	Хвоя сосны	50.82	50.34	-0.6	12.76	12.74	-0.16

*Характеристику правильности измерений (относительное расхождение измеренного и аттестованного значений массовой доли компонента) рассчитывали по формуле: $\delta_c = (\omega - \omega_a)100/\omega_a$. Предельное значение допустимой погрешности результата анализа на содержание углерода $\pm\delta = 5\%$, азота $\pm\delta = 15\%$ для $\omega(N) \leq 5\%$; $\pm\delta = 10\%$ для $\omega(N) > 5\%$. Условные обозначения: А – аттестованная (ω_a), Б – измеренная (ω) массовые доли.

лиза имеют чистота оловянных контейнеров, вспомогательных реагентов и материалов, выбор способа пробоподготовки. Показано, что большой вклад в погрешность измерений вносит неоднородность образцов. Учет всех отмеченных факторов приводит к снижению предела обнаружения азота в два раза, углерода – в 30 раз. Для диапазонов содержания углерода и азота, в которых градуировочная функция нелинейна, требуется необходимое увеличение количества стандартных образцов и корректная обработка результатов измерений, что позволяет минимизировать систематическую погрешность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванчикова Е.В., Естафьева А.М., Кондратенко Б.М. Метрологическое исследование методики определения углерода и азота в твердых системах методом газовой хроматографии // Заводская лабо-

ратория. Диагностика материалов, 2008. Т. 74, № 2. С. 11-15.
 2. МКХА № 88-17641-94-2009. Методика выполнения измерений содержания углерода и азота в твердых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O). Сыктывкар, 2006. 12 с.
 3. Фадеева В.П., Тихонов В.Д., Никуличева О.Н. Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // Журн. аналит. химии, 2008. Т. 63, № 11. С. 1197-1210. ❖

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА НА АНАЛИЗАТОРЕ РА-915+ С ПРИСТАВКОЙ ПИРО-915+

Присутствие ртути в окружающей среде связано с развитием различных отраслей промышленности, применением удобрений, содержащих этот элемент. Продукты питания, воздух, вода, случайные контакты с металлической ртутью или ее соединениями играют главную роль в отравлении организма человека данным элементом [1]. Содержание ртути в волосах человека – индикатор уровня загрязнения окружающей среды. При постоянном нахождении человека в помещении, загрязненном ртутью, содержание ее в организме, в том числе и в волосах, быстро возрастает, достигая половины максимального значения через один период полувыведения (60 дней), а после прекращения воздействия экспоненциально снижается. Волосы – более удобный аналит для оценки содержания ртути в организме человека, чем требующие дополнительной консервации при хранении образцы мочи или крови. Кроме того, более высокая степень аккумуляции ртути в волосах, чем в биологических жидкостях (в волосах содержание ртути в 300 раз выше, чем в моче), облегчает аналитический про-

цесс, поскольку для его проведения требуется небольшая навеска.

В лаборатории «Экоаналит» определение общего содержания ртути в образцах почв проводят с 2003 г. [2] на анализаторе ртути РА-915+ (НПФ АП «Люмэкс», Россия, Санкт-Петербург) с приставкой РП-91– переносном атомно-абсорбционном спектрометре с зеемановской коррекцией неселективного фонового поглощения. Анализатор с чувствительностью 5 нг/м³ предназначен для определения ртути в воздухе, что соответствует фоновому содержанию ртути в атмосферном воздухе. Зеемановская коррекция неселективного поглощения (рис. 1) обеспечивает высокую точность измерений независимо от мешающих факторов (пыль, аэрозоли, поглощающие пары и газы).

Источник излучения (ртутная лампа) помещен в постоянное магнитное поле. Линия ртути $\lambda = 253.7$ нм расщепляется на три поляризованные зеемановские линии (π -, σ^+ и σ^- компоненты). При отсутствии паров ртути в



А. Низовцев

аналитической кювете интенсивности излучения обеих σ -компонент равны. При появлении поглощающих атомов разность интенсивностей σ -компонент будет тем больше, чем больше концентрация паров ртути. Разделение σ -компонент во времени происходит с помощью поляризационного

модулятора. Спектральное смещение σ -компонент значительно меньше ширины молекулярных полос поглощения и спектров рассеяния, поэтому неселективное ослабление мешающими компонентами не оказывает влияния на показания анализатора. Для повышения чувствительности анализа используют многоходовую кювету, эффективная длина которой составляет 9.6 м.

Приобретение в 2010 г. пиролитической приставки нового поколения ПИРО-915+ позволило существенно повысить точность результатов анализа образцов с высоким содержанием углерода органических соединений (органогенные горизонты почв, нефтяная корка, растения и другие биоло-

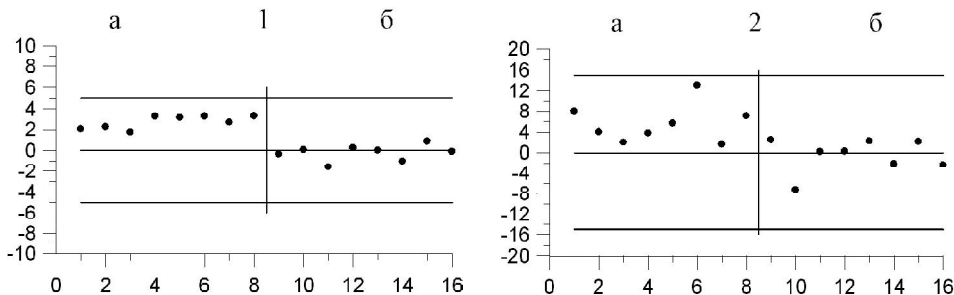


Рис. 2. Контроль правильности результатов измерений содержания углерода и азота в образцах растений: а – проведен анализ воздушно-сухого образца, б – высушенного при $T = 80$ °С (все результаты анализа рассчитаны для образца, высушенного при температуре $T = 105$ °С). По горизонтали – номер измерения (а – $\omega_0(C) = 52.30$ %; б – $\omega_0(N) = 1.28$ %). По вертикали – δ , %.

Низовцев Андрей Николаевич – ведущий инженер-электроник. E-mail: nan@ib.komisc.ru. Область научных интересов: атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный методы в химическом анализе.

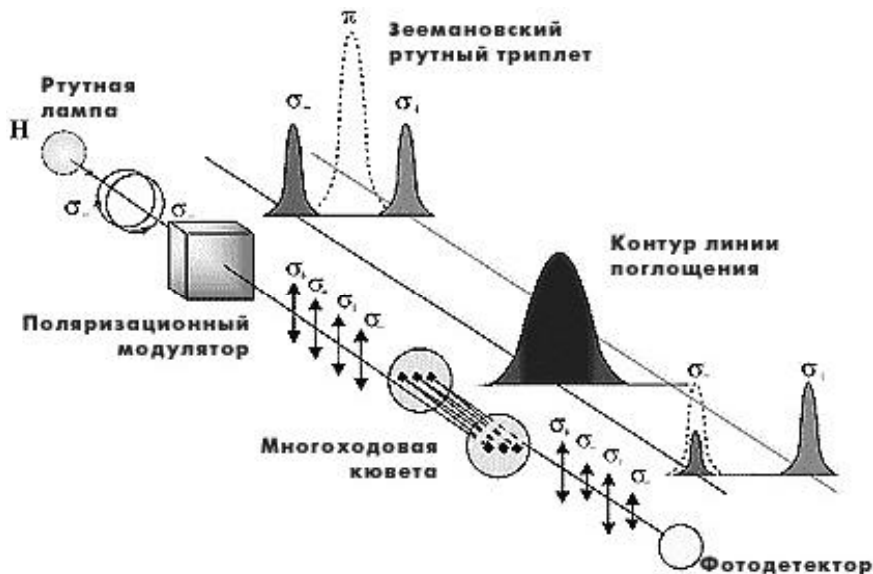


Рис. 1. Принципиальная схема работы анализатора ртути PA 915+.



Рис. 2. Анализатор ртути PA-915+ с пиролитической приставкой ПИРО-915+.

гические объекты), а также производительность выполнения измерений (рис. 2). Данные преимуществ были достигнуты за счет увеличения размеров выносной аналитической кюветы, регулируемого высокоточного контроля скорости подачи газа-окислителя и более удобной для оператора схемы контроля неселективного поглощения. Измерение общего содержания ртути в образцах с высоким содержанием углерода органических соединений проводятся в соответствии с методикой [3].

Градуировку средств измерений и контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляли с использованием стандартных образцов –

были использованы стандартные образцы и сертифицированные рефе-

Контроль правильности измерений массовой доли общей ртути

Шифр	Среднее значение массовой доли ртути, мкг/кг		Расхождение, мкг/кг	
	А	Б	В	Г
Стандартный образец				
СОРт-2	101 ± 13	124 ± 22	23	26
СОРт-3	301 ± 18	350 ± 60	49	60
СОРт-4	1000 ± 50	1040 ± 180	40	190
Референтный материал				
САЗП-98	23 ± 11	41 ± 10	18	15
СДПС-2	110 ± 20	116 ± 13	6	24
СДПС-3	290 ± 20	290 ± 30	0	40
Dorm-3	410 ± 30	446 ± 25	36	40
Dorm-2	4640 ± 260	4820 ± 240	180	400
Сертифицированный референтный материал волос человека				
NCS DC73347a (GSH-1a)	670 ± 100	760 ± 150	90	180
ZC81002b	1060 ± 280	1027 ± 210	33	347

Примечание: А – аттестованное $\omega_0(\text{Hg})$ и Б – измеренное $\omega(\text{Hg})$ значения, В – фактическое, $|\omega(\text{Hg}) - \omega_0(\text{Hg})|$ и Г – допустимое, Δ , расхождения.

рентные материалы со сложной матрицей: ГСО 2498-83-2500-83 на основе дерново-подзолистой почвы с различным содержанием ртути (комплект СДПС), ОСО 39804 на основе засоленной почвы (САЗП-98), dogfish muscle and liver certified reference material for trace metals (Dorm-2), fish protein certified reference material for trace metals (Dorm-3) (см. таблицу). Удовлетворительные результаты, полученные на более простой (почва) и более сложной (рыба) матрицах, позволили с достаточной долей уверенности приступить к разработке методики определения ртути в волосах человека, матрица которых занимает по сложности промежуточное положение.

Одна из трудностей в проведении анализа состояла в закреплении навески волос (10/40 мг) внутри кварцевого дозатора ввиду развеивания пробы от малейшего движения воздуха. В качестве фиксирующего материала был выбран канцелярский скотч, в котором содержание ртути не превышало 7 ± 4 мкг/кг (предел определения ртути – 5 мкг/кг). Были получены удовлетворительные показатели повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости. Отсутствие «эффекта памяти» и матричных помех были основными критериями при выборе.

С использованием сертифицированных референтных материалов волос человека NCS DC73347a (GSH-1a) и ZC81002b (China) показана применимость методики для определения ртути в волосах человека (см. таблицу). Значение показателя прецизионности результатов анализа методики определения содержания общей ртути

в образцах волос человека ($P = 0.95$) в диапазоне измерений от 2.5 до 5000 мкг/кг не превышает 3 %, показателя правильности результатов анализа – 13 %, точности результатов в условиях внутрилабораторной воспроизводимости – 15 % при показателе точности результатов анализа, приписанном методике [3], в 20 %. Полученные результаты признаны удовлетворительными. Характеристики погрешности методики определения общей ртути в волосах человека (см. таблицу) не превышают показателей, приписанных методике [3], и, следова-

тельно, можно включить данный объект исследования в область ее применения. Для апробации методики в качестве референтного материала были выбраны неокрашенные волосы. Каждый раз перед анализом волос проверку правильности измерений проводили с использованием стандартных образцов. Среднее значение массовой доли ртути в образце = 194 мкг/кг при показателе внутрилабораторной прецизионности результатов анализа $S = 7$ мкг/кг. Для человека средняя предельно допустимая массовая доля ртути в волосах составляет $\omega(\text{Hg}) = 700$ мкг/кг [4, 5].

Таким образом, применение атомно-абсорбционного анализатора ртути

ти РА-915+ с пиролитической приставкой ПИРО-915 допустимо для анализа волос.

ЛИТЕРАТУРА

1. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. М., 1998. 53 с. – (Методика утверждена Министерством природных ресурсов РФ 30 ноября 1992 г.).

2. М 04-46-2007. Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах пищевых продуктов, продовольственного сырья, кормов, комбикормов и сырья для их производства атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути

РА-915+с приставкой ПИРО-915+ с использованием программного обеспечения RAP. СПб., 2008. 15 с.

3. ПНДФ 16.1:2.23-2000. Методика выполнения измерений массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91С. М., 2005. 13 с.

4. Скрининговые методы для выявления групп повышенного риска среди рабочих, контактирующих с токсичными химическими элементами. М., 1989. 22 с. – (Методические рекомендации МЗ РСФСР; утверждено 21.11.1988 г.).

5. Kowalski R., Wiercinski J. Determination of total mercury concentration in hair of lubartow-area citizens // Polish J. Environm. Studies, 2007. Vol. 16, № 1. P. 75-79. ❖

НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ

победителям конкурса научных проектов Президиума УрО РАН для молодых ученых и аспирантов УрО РАН в 2012 году

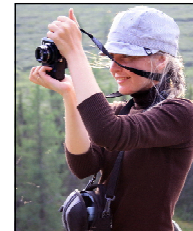
1. «Популяционная биология и экология опыления морозники (*Rubus chamaemorus* L.) в разных природных зонах на европейском северо-востоке России».

Руководитель проекта — к.б.н. **Ольга Евгеньевна Валуйских**



2. «Генетические механизмы стресс-ответа *Drosophila melanogaster* на действие экзогенных факторов среды».

Руководитель проекта — к.б.н. **Ольга Андреевна Шосталь**



3. «Выявление видов-двойников и решение проблем систематики беляночек рода *Leptidea* (Lepidoptera, Pieridae) на европейском северо-востоке России с применением методов анализа изменчивости митохондриальной ДНК».

Руководитель проекта — к.б.н. **Оксана Ивановна Кулакова**



4. «Эмиссия парниковых газов в экосистеме мезо-олиготрофного болота средней тайги».

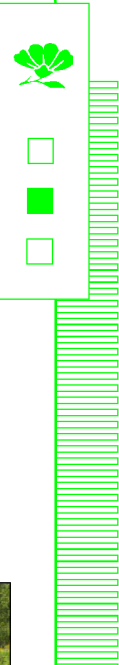
Руководитель проекта — асп. **Олег Алексеевич Михайлов**

5. «Макрокомплексы на основе биополимеров в качестве лекарственной формы пролонгированного действия биологически активных веществ».

Руководитель проекта — к.б.н. **Дмитрий Валерьянович Тарабукин**



Желаем дальнейших творческих успехов!



ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ СЛОЖНЫМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ОБОРУДОВАНИЕМ «ХРОМАТОГРАФИЯ»

Основные сведения. Центр коллективного пользования сложным хроматографическим оборудованием «Хроматография» (далее – ЦКП «Хроматография») был создан на базе Института биологии Коми НЦ УрО РАН, аккредитованной лаборатории «Экоаналит» (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511257. Действителен до 16 апреля 2014 г.).

Руководитель ЦКП «Хроматография» заведующий лабораторией «Экоаналит» канд. хим. наук Б.М. Кондратенко.

Заместитель руководителя канд. хим. наук, доцент И.В. Груздев.

ЦКП «Хроматография» создан согласно постановлению Президиума УрО РАН № 8-6 от 02.10.2001. Положение о ЦКП «Хроматография» утверждено председателем УрО РАН академиком РАН В.Н. Чарушиным (постановление Президиума № 9-5 от 13.10.2010).

Центр коллективного пользования сложным хроматографическим оборудованием «Хроматография» создан на базе Учреждения Российской академии наук Института биологии Коми НЦ УрО РАН с участием на договорной основе Учреждения Российской академии наук Института химии Коми НЦ УрО РАН, Учреждения Российской академии наук Института геологии Коми НЦ УрО РАН, а также ГОУ ВПО «Сыктывкарский государственный университет» для повышения эффективности фундаментальных и прикладных исследований, а также использования дорогостоящего хроматографического оборудования.

Деятельность ЦКП «Хроматография» направлена на исследование химического состава объектов, строения органических соединений методами хромато-масс-спектрометрии низкого разрешения, высокоэффективной газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, элементного С, Н, N, S, O-анализа.

Задачи ЦКП «Хроматография».

– проведение фундаментальных и прикладных исследований по проблемам антропогенного влияния на экосистемы Севера на клеточном, организменном и ценоотическом уровнях;

– проведение фундаментальных исследований в области химии природных соединений, физиологически активных соединений, проблемам почво- и гумусообразования;

– организация и проведение экохимического мониторинга на фоновых территориях и в районах с активной техногенной деятельностью;

– организация учебного процесса в виде спецпрактикумов для студентов высших учебных заве-



Б. Кондратенко



И. Груздев

дений, использование оборудования центра при выполнении дипломных проектов и аспирантских исследований, проведение семинаров, школ по обмену опытом.

Структура. Организации, входящие в состав ЦКП «Хроматография»

– Институт геологии Коми НЦ УрО РАН (директор член-корр. РАН А.М. Асхабов);

– Институт химии Коми НЦ УрО РАН (директор член-корр. РАН А.В. Кучин);

– Сыктывкарский государственный университет (ректор профессор В.Н. Задорожный).

Материальная база. Основные направления деятельности ЦКП «Хроматография» реализуются в следующих областях физико-химических методов анализа:

– хромато-масс-спектрометрия;

– высокоэффективная газовая хроматография;

– высокоэффективная жидкостная хроматография;

– элементный С, Н, N, S, O-анализ.

Все оборудование для центра предоставлено аккредитованной экоаналитической лабораторией «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511257. Действителен до 16 апреля 2014 г.).

Приборная база.

1. Хромато-масс-спектрометр «Finnigan Trace DSQ» (2005, США, «Thermo Electron», газохроматографическое разделение сложных смесей органических соединений с последующей их идентификацией в режиме электронного удара или химической ионизации, подтверждение структуры чистых органических соединений).



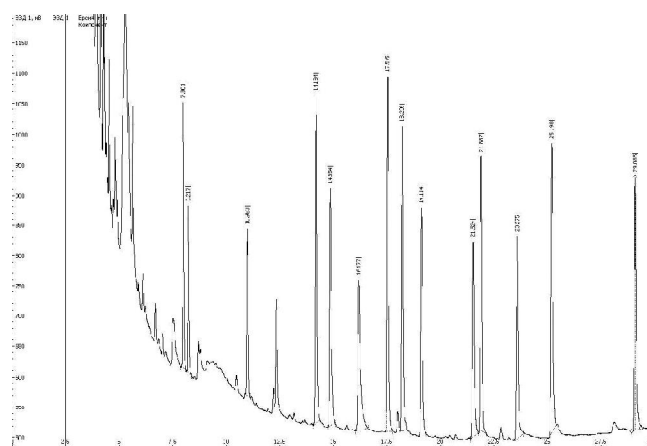
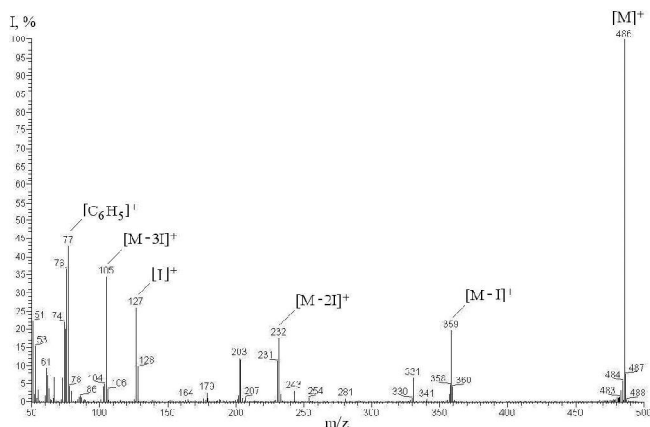
Характеристики:

– энергия электронов от 0 до 130 эВ, ток эмиссии до 850 мкА;

Кондратенко Борис Михайлович – к.х.н., зав. экоаналитической лабораторией «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Груздев Иван Владимирович – к.х.н., с.н.с. экоаналитической лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН. E-mail: grudev@ib.komisc.ru.

Область научных интересов: *аналитическая химия органических соединений, хроматографические методы анализа объектов окружающей среды, масс-спектрометрия.*



- единичное разрешение по массам в диапазоне 1-1050 Да;
- скорость сканирования до 10000 Да/с;
- режимы ионизации: электронный удар, химическая ионизация (CI);
- режимы сканирования: полное, сегментное, SIM, одновременно полное и SIM, попеременная регистрация положительных и отрицательных ионов при CI;
- устройство прямого ввода в источник ионизации (Direct Probe);
- библиотека масс-спектров NIST (210000 соединений);
- чувствительность при EI – 1 пг для октафторнафталина при сканировании от 200 до 300 Да;
- чувствительность при CI с регистрацией положительных ионов – 10 пг бензофенона при сканировании от 80 до 230 Да;
- чувствительность при CI с регистрацией отрицательных ионов – 1 пг октафторнафталина при сканировании от 200 до 300 Да.

2. Аппаратно-программный комплекс на базе хроматографа «Кристалл-5000.2» (2007 г., ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», Россия) – высокоэффективная газовая хроматография органических соединений.

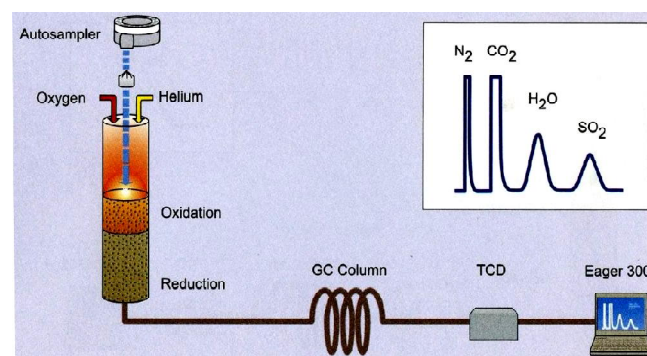


- Характеристики:
- детекторы: ПИД, ТИД, ЭЗД, ПФД;
 - программирование давления газа-носителя (до 100 кПа/мин) и нагрева термостата колонок (до 120 °С/мин.);
 - электронные регуляторы расхода и давления;
 - режимы работы капиллярного испарителя – с делением потока (split) и без деления потока (splitless).

3. Элементный анализатор «ЕА-1110» (1997 г., «CE Instruments», Италия). Анализатор предназначен для одновременного определения массовой доли углерода, водорода, азота, серы и кислорода, содержащихся в органических и неорганических химических соединениях и веществах различной природы.



- Характеристики:
- определяемые элементы – С, N, H, S в одновременном анализе, O;
 - масса образца, помещаемого в капсулу, от 2 до 20 мг;
 - диапазон измерений массовой доли компонентов от 100 млн.⁻¹ до 100%;
 - время анализа 600 с (С, Н, N, S), 400 с (O);
 - детектор TCD (по теплопроводности);
 - максимальная рабочая температура 1100 °С;
 - максимальная температура термостата 190 °С;
 - минимальная температура термостата 50 °С.

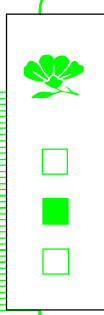
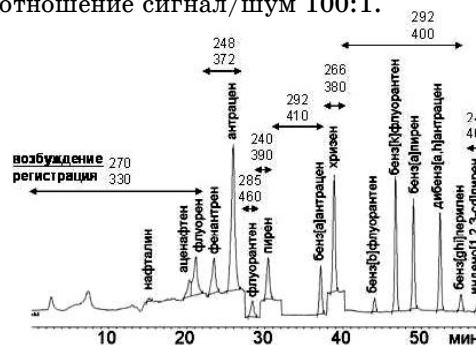
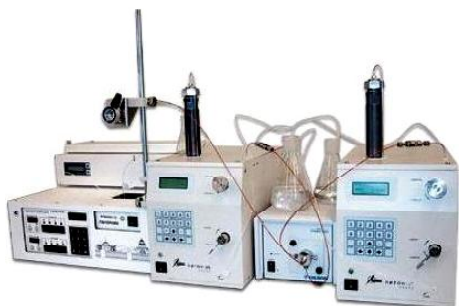


4. Градиентный ВЭЖХ-комплекс со спектрофлуориметрическим детектированием (2003 г., НПФ АП «Люмэкс», Россия). Предназначен для одновременного определения различных полициклических ароматических углеводородов, включая бенз[а]пирен, в объектах окружающей среды.

Характеристики:

– спектральный диапазон в канале возбуждения 210-840 нм;

– спектральный диапазон в канале пропускания 210-840 нм;
 – спектральный диапазон в канале люминесценции 210-840 нм;
 – спектральное разрешение монохроматоров не более 8 нм;
 – погрешность установки монохроматоров не более 3 нм;
 – отношение сигнал/шум 100:1.



ЮБИЛЕЙ

5 марта отметила свой юбилей доктор биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории биологии почв и проблем природовосстановления отдела почвоведения Института биологии Коми НЦ УрО РАН **Флюза Мубараквна Хабибуллина**.

Флюза Мубараквна пришла в Институт биологии в 1996 г. уже сложившимся специалистом, работающим в области микологии и фитопатологии. Она сразу же включилась в исследования, направленные на выявление закономерностей формирования комплекса микроскопических грибов в почвах таежной и тундровой зоны. За годы работы в Институте Флюза Мубараквна получила уникальный материал, характеризующий разнообразие почвенной микобиоты на европейском северо-востоке России. В 2009 г. она защитила докторскую диссертацию по теме: «Почвенная микобиота естественных и антропогенно нарушенных экосистем северо-востока европейской части России». Работа вошла в десятку лучших докторских диссертаций по специальности «экология» за период 2005-2010 гг. (Бюллетень ВАК, № 1 2011 г.).

Ф.М. Хабибуллина является руководителем инициативного проекта УрО РАН по теме «Закономерности ландшафтно-зонального распределения почвенных микромицетов в природных экосистемах северо-востока европейской части России».

Результаты исследований Ф.М. Хабибуллиной представлены в 130 работах, в том числе семи коллективных монографиях, трех патентах, 30 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах.

Значительное место в научной работе Ф.М. Хабибуллиной занимают микробиологические исследования, связанные с разработкой приемов биологической рекультивации нарушенных, в том числе нефтезагрязненных земель. Коллективом авторов при непосредственном участии Ф.М. Хабибуллиной был разработан биосорбент для очистки и рекультивации нефтезагрязненных почв на Севере. В 2007 г. авторы данной разработки были награждены серебряной медалью на VII Московском международном салоне инноваций и инвестиций.

Свои обширные знания Флюза Мубараквна передает студентам Сыктывкарского лесного института, где уже несколько лет читает курсы лекций по дисциплинам «Микробиология», «Основы микробиологии и биотехнологии» и «Фитопатология». Под ее руководством выполнены 24 дипломные работы, большинство которых были оценены на «отлично», а доклады по дипломным проектам неоднократно отмечались грамотами и призовыми местами на конференциях для молодых ученых.

Ф.М. Хабибуллина награждена Почетной грамотой Коми научного центра УрО РАН, Грамотой Уральского отделения РАН, Грамотой Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии.

Флюза Мубараквна — общительный, доброжелательный и ответственный человек, она всегда готова помочь словом и делом. Обладая богатым жизненным опытом, она с радостью делится им с молодыми коллегами. Мы знаем ее как заботливую мать, воспитавшую замечательных детей — сына и дочь.

Дорогая Флюза Мубараквна!

Мы искренне поздравляем Вас с юбилеем и от всего сердца желаем крепкого здоровья, бодрости, удачи, счастья, дальнейших творческих успехов!

Коллеги