

2. Sarychev G. A., Kosynkin V. D., Glebov V. A. Klyuchevye élementy modernizatsii [Key elements of modernization] / Tsvet. Met. 2011. N 4. P. 38 – 44 [in Russian].
3. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAÉS [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
4. Karyakin A. V., Anikina L. I., Laktionova N. V. Spektral'nyi analiz redkozemel'nykh okislov [Spectral analysis of rare-earth oxides]. — Moscow: Nauka, 1974. P. 38 – 45 [in Russian].
5. State Standard GOST 23862.2–79. Redkozemel'nye metally i ikh okisi. Pryamoi spektral'nyi metod opredeleniya primesei okisei redkozemel'nykh élementov [The rare earth metals and their oxides. Direct spectral method of determination of impurities of oxides of rare earth elements]. — Moscow: Standartinform, 2003 [in Russian].
6. State Standard GOST 23862.4–79. Redkozemel'nye metally i ikh okisi. Spektral'nyi metod opredeleniya vanadiya, zheleza, kobal'ta, kremniya, margantsa, medi, nikelya, svintsa, titana, khroma [The rare earth metals and their oxides. Spectral method of determination of vanadium, iron, cobalt, silicon, manganese, copper, nickel, lead, titanium, chromium]. — Moscow: Standartinform, 2003 [in Russian].

УДК 543.423,550.4,502.65(282.247.411.6)

## АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭКОЛОГО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА МАЭС<sup>1</sup>

© Н. С. Сафронова<sup>2</sup>, Е. С. Гришанцева<sup>2</sup>, В. Г. Гаранин<sup>3</sup>, Л. П. Федорова<sup>4</sup>

*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Разработана методика прямого одновременного определения редкоземельных (Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Sc), редких элементов (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb), а также Fe и Mn в эколого-геологических объектах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом переменного тока и регистрацией спектров многоканальным анализатором спектров (МАЭС) производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» при введении порошковых проб с потоком воздуха. Объекты исследования — донные отложения и водная растительность Ивановского водохранилища. МАЭС установлен на дифракционный спектрограф ДФС-13-2 высокого разрешения (0,003 нм). В выбранном спектральном диапазоне от 402,71 до 452,64 нм можно определять 11 из 17 РЗЭ с пределами обнаружения от 1 до 3 мг/кг в зависимости от элемента (спектральные наложения молекулярных полос CN на аналитические линии Pr, Eu, Dy, Tm, Lu делают невозможным определение этих элементов).

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальный анализатор спектров (МАЭС); редкоземельные элементы; редкие элементы; донные осадки; водная растительность.

В 2013 г. научно-производственное объединение ООО «ВМК-Оптоэлектроника» установило спектроаналитический комплекс с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) и программным пакетом «Атом 3.2» в спектральной лаборатории кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова [1, 2]. Компания «ВМК-Оптоэлектроника» является лидером в разработке и производстве многоканальных анализаторов оптиче-

ских спектров. Более чем за 20-летнее существование она оснастила своим оборудованием множество промышленных и научных лабораторий. Всестороннее рассмотрение возможностей оборудования «ВМК-Оптоэлектроника» представлено в специальных выпусках журналов «Заводская лаборатория» [3] и «Аналитика и контроль» [4].

Инструментальные методы анализа вещества занимают приоритетное положение в аналитической химии при исследовании различных объектов. В зависимости от поставленной задачи возможно либо прямое определение компонентов, либо с использованием предварительного концентрирования. Для прямого элементного анализа твердых проб используют методы атомно-эмиссионной, рентгеновской, электронной спектроскопии, а также методы искровой, лазерной масс-спектрометрии, масс-спектрометрии вторичных ионов и методы, основанные на радиоактивности [5 – 7].

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ грант 16-05-00542.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: natsaf2014@yandex.ru, shes99@mail.ru

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

<sup>4</sup> Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйств, Верхне-Волжское отделение, г. Конаково, Россия; e-mail: ludmila-54f@mail.ru

Атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС) широко используют для прямого многоэлементного анализа порошковых проб объектов окружающей среды при эколого-геохимических исследованиях, и геохимических поисках полезных ископаемых. Для атомизации пробы и получения возбужденных атомов и ионов применяют дуговой, искровой, тлеющий разряды и лазерные атомизаторы. Метод АЭС с дуговым разрядом в настоящее время по-прежнему широко распространен в научно-исследовательских и производственных лабораториях.

Целью исследования является разработка методики прямого одновременного определения редкоземельных (РЗЭ) и редких элементов в таких эколого-геологических образцах, как донные осадки и высшие водные растения, методом АЭС с дуговым разрядом. В качестве объектов исследования были выбраны донные осадки и водные растения Иваньковского водохранилища.

*Оборудование.* Для разработки методики использовали спектроаналитический комплекс, включающий:

дифракционный спектрограф ДФС-13-2 с плоской дифракционной решеткой 1200 штр/мм, обратной линейной дисперсией 0,3 нм/мм, позволяющий получить спектральное разрешение 0,003 нм. Спектрометр дает возможность работать в спектральном диапазоне от 190 до 1000 нм при одновременной регистрации детектором любого участка спектра шириной 50 нм;

компактный дуговой генератор, основанный на современной полупроводниковой элементной базе. Генератор является источником возбуждения эмиссионных спектров с вводом порошковых проб методом просыпки-вдувания. Используется установка «Поток» производства фирмы «ВМК Оптоэлектроника». Сила тока — до 40 ампер;

детектор — многоканальный анализатор эмиссионных спектров, включающий пять линеек фотодиодов типа БЛПП-369 производства компании «ВМК Оптоэлектроника». Шаг структуры фоточувствительных элементов — не более 12,5 мкм, высота — не менее 1 мм. Кассета включает пять линеек фотодиодов, каждая из них регистрирует оптический диапазон шириной 9,8 нм: 402,71 – 412,51 нм; 412,8 – 422,6 нм; 422,89 – 432,69 нм; 432,98 – 442,78 нм; 443,07 – 452,87 нм. Интервалы между линейками — 0,29 нм, в этих мертвых зонах регистрация сигнала невозможна. Полученные сигналы преобразовывались в цифровые значения и передавались в компьютер, где подвергались дальнейшей обработке как зарегистрированный спектр;

многофункциональный программный пакет «Атом 3.2», работающий в среде Windows XP, позволяющий автоматизировать измерительные процедуры и реализовать равные варианты статистической обработки и контроля результатов. Программа «Атом 3.2» обеспечивает управление всеми стадиями количе-

ственного спектрального анализа — выполнением измерений, обработкой аналитического сигнала, построением градуировочных графиков, статистической обработкой полученных результатов. Возможности «Атом 3.2» визуализируются в трех основных окнах программы: окне спектров, окне градуировочных графиков, окне результатов. На рисунке представлен спектр образца золы водных растений, градуировочный график для определения ванадия и таблица с результатами определения ряда элементов.

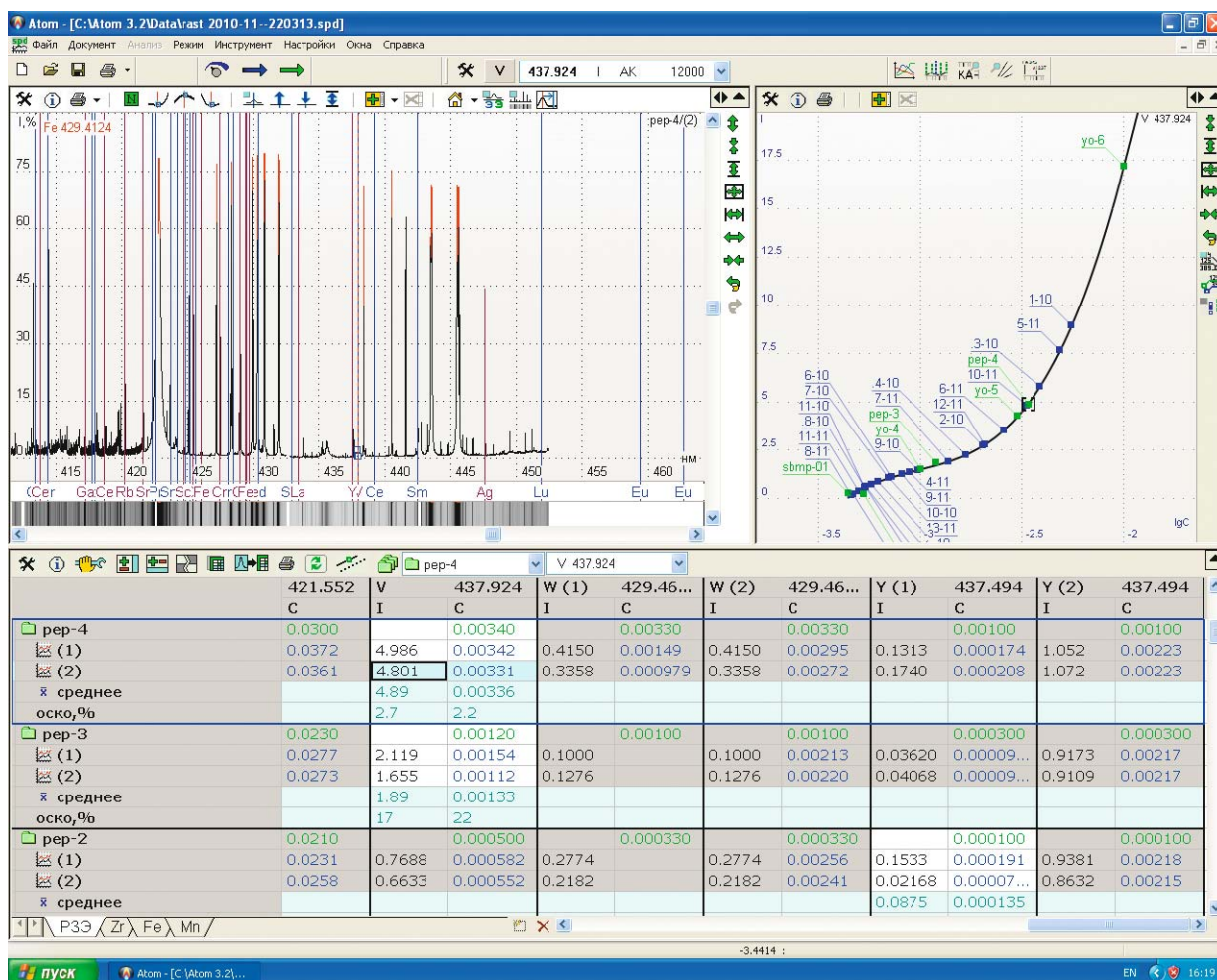
Рассмотрим функции окон программы «Атом 3.2» (рисунок).

Слева, в верхней части экрана — окно «спектральное». Устанавливаем выбранный оптический диапазон. Отображение спектра возможно в любом, удобном для пользователя масштабе: полный спектр, участок спектра, необходимый для решения поставленной задачи, или выбранная линия элемента. Расчет интенсивности спектральных линий проводится с учетом фона с двух сторон от контура рассматриваемой линии спектра. В этом окне регистрируется спектр анализируемого образца или образца сравнения. Используя спектральное окно, можно проводить предварительную калибровку спектра по длинам волн для каждого угла поворота дифракционной решетки. Для калибровки шкалы использовали лампу с полым катодом (Zn, Cu). Спектром-аналогом является спектр одного из используемых стандартных образцов. Динамический диапазон — не менее четырех порядков величины концентрации, спектральный диапазон чувствительности — от 160 до 1100 нм. При регистрации спектров проб проводится автоматическая коррекция спектра по длине волны.

В правом верхнем углу — окно градуировочных графиков. В этом окне мы строим градуировочный график по используемым образцам сравнения (ГСО, ОС) и определяем концентрации элементов в пробе. При построении градуировочного графика для каждой аналитической линии выбираем оптимальную зависимость интенсивности от концентрации, которая описывается линейной или квадратичной функцией. По оси концентраций обычно устанавливаем логарифмический масштаб.

В нижней части экрана находится окно результатов. Содержание определяемого элемента по сигналу на длине волны выбранной аналитической линии можно определять как в относительных, так и в абсолютных концентрациях. Результаты измерений в окне результатов сопровождаются значениями относительных стандартных отклонений, характеризующих величину случайной погрешности.

Кроме того, существуют две «общие» строчки опций и команд: вывод всех аналитических линий на спектр, отображение списка аналитических линий, условий сжигания образцов в дуговом разряде, а также параметров измерения фона.



Атомно-эмиссионный спектр образца золы водных растений, градуировочный график для определения ванадия и таблица с результатами определения V, W, Y

В основе рассматриваемого комплекса лежит метод атомно-эмиссионного спектрального анализа при использовании способа введения порошковых проб с потоком воздуха. Одно из важнейших преимуществ указанного способа введения пробы заключается в том, что при равномерном вдувании порошков в дуговой разряд состав облака дуги, определяемый исходным составом пробы, в основном макрокомпонентов, остается неизменным, а следовательно, остается постоянной и температура плазмы. Указанный способ введения проб долгое время был широко распространен в России. Теоретические и практические основы метода заложены в работах А. К. Русанова и В. Г. Хитрова [9, 10]. Ранее в научно-исследовательских лабораториях не использовали установки серийного производства, прошедшие промышленную аттестацию. Сотрудники лабораторий, обслуживающие установки, проводили метрологическую аттестацию полученных результатов. Лидером по производству серийного спектрального оборудования стала компания «ВМК-Оптоэлектроника». Более двадцати лет компания специализируется на создании и производстве оборудования для прямого атомно-эмиссион-

ного спектрального анализа порошковых проб как природных объектов, так и металлов и сплавов. Выпускаемое оборудование постоянно модернизируется.

Для решения поставленной задачи был выбран спектральный диапазон 402,71 – 452,64 нм. Аналитические линии определяемых редкоземельных элементов указаны в табл. 1. Помехой в выбранном спектральном диапазоне являются молекулярные полосы CN, проявляющиеся на второй фотодиодной линейке в диапазоне 415,22 – 452,64 нм; 418,10 нм; 419,10 нм; 421,60 нм и на пятой линейке в диапазоне 450,22 – 452,64 нм [8]. Таким образом, в выбранном спектральном диапазоне возможно определение не всех РЗЭ, а только одиннадцати из них по линиям, указанным в табл. 1.

Кроме аналитических линий РЗЭ, в выбранном спектральном диапазоне находятся аналитические линии редких элементов: Ag, V, W, Cr, Rb, Pb, Zr, Nb, Ga, Sr, In, а также Fe и Mn — элементов, значимых для донных осадков и водной растительности водохранилища. Аналитические линии редких элементов также указаны в табл. 1.

Благодаря высокой разрешающей способности спектрографа ДФС-13-2 детектор регистрирует без взаимных наложений указанные в табл. 1 аналитические линии РЗЭ, редких элементов, а также железа и марганца. Следовательно, возможно одновременное определение РЗЭ и редких элементов в геохимических объектах.

Исследование состава водной растительности и донных отложений является неотъемлемой частью работ по изучению эколого-геохимического состояния водной экосистемы. При этом данных о содержании РЗЭ и ряда редких элементов в исследуемых водных

объектах чрезвычайно мало [11]. Распределение лантаноидов в почвах, растениях подчиняется главной закономерности — их содержание убывает с возрастанием атомного номера. Ивановское водохранилище является источником питьевого водоснабжения г. Москвы, с чем связан большой интерес к изучению его экологического состояния. Водоохранилище — мелководное, большая роль в процессе самоочищения водной массы принадлежит высшей водной растительности [12, 13].

*Пробоподготовка и определение элементов.* Пробы образцов водной растительности отмывали от

**Таблица 1.** Аналитические линии элементов в диапазоне 402,71 – 452,64 нм и их характеристики

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность [8]	Нижняя граница определения, г/т [9]	Нижние границы, полученные с использованием МАЭС, г/т	Потенциал возбуждения атомов, эВ	Потенциал ионизации атомов, эВ
Y	II 437,494	150	10	1	3,24	6,51
La	II 433,3734	800	10	3	3,03	5,61
Ce	II 429,667	40	100	3	3,40	5,57
	II 418,66	80	1000	<C <sub>min</sub>	3,82	
Pr	II 417,942	200	100		3,17	5,42
	II 429,776	50	300	<C <sub>min</sub>	2,88	
Nd	II 430,357	100	60	<C <sub>min</sub>	2,88	5,45
Sm	II 425,640	150	100	<C <sub>min</sub>	3,29	5,6
	II 428,078	200	50	<C <sub>min</sub>	3,38	
Eu	II 443,560	400	30	<C <sub>min</sub>	3,00	5,64
	II 420,505	200	30	<C <sub>min</sub>	2,95	
Gd	II 425,173	300	300	<C <sub>min</sub>	3,29	6,16
Tb	I 432,648	150	300	<C <sub>min</sub>	3,2	5,98
	II 427,851	200	100		2,89	
	I 431,885	150	300		2,99	
Dy	I 404,598	150	40	<C <sub>min</sub>	3,65	5,93
	I 421,172	300	30		3,0	
Ho	I 416,303	100	300	<C <sub>min</sub>	3,02	6,02
	I 410,384	400	100			
Er	I 415,1109	20	300	<C <sub>min</sub>	3,09	6,20
	I 400,797	35	300			
Tm	I 418,762	300	100	<C <sub>min</sub>	2,96	6,20
Yb	II 369,420	500	10	<C <sub>min</sub>	3,35	6,22
	I 398,799	1000	8			
Lu	II 418,425	100	300	<C <sub>min</sub>	5,11	6,15
	I 412,473	200	100		3,94	
Sc	II 424,6829	80	10	1	3,23	6,54
V	I 437,924	200	10	4	3,13	6,74
Cr	I 427,4803	4000	3	10	2,91	6,764
	I 428,972	3000	10	10		
Mn	I 403,449	250	10	10	3,08	7,432
Fe	I 427,1764	1000	100	100	4,39	7,87
Ga	I 417,2056	2000	10	5	3,07	6,0
Rb	I 420,185	2000	1000	32	2,95	4,176
	I 421,5556	1000	3000	<C <sub>min</sub>		
Sr	II 421,552	300	10	10	2,94	5,692
Zr	I 424,169	100	1000	10	3,57	6,84
	II 429,479	40	1000	10		
Nb	I 405,8938	1000	30	3	4,33	6,88
Ag	I 447,6079	40	3000	300	6,44	7,574
In	I 410,177	2000	30	3	3,02	5,785
W	I 429,4614	50	300	1	3,25	7,98
Pb	I 405,782	2000	30	10	4,38	7,415



взвеси, измельчали, высушивали при комнатной температуре, отквартовывали, резали на мелкие части, затем помещали в сушильный шкаф при температуре 105 °С. Процедура озоления растений является необходимой при использовании способа введения пробы в дуговой разряд с потоком воздуха. Исходную высушенную при 105 °С растительность не удалось перевести в порошок, придав частицам растительности необходимый размер. Метод введения пробы в дуговой разряд с потоком воздуха требует измельчения порошковой пробы до размера частиц 40 – 60 мкм. Навеску усредненной исходной пробы массой 10 г озолляли при температуре 450 °С в муфельном шкафу. Зольность составляла от 4 до 45 % в зависимости от вида растения; среднее значение зольности — 12 %. Потери при прокаливании при температуре 450 °С составляют от 80 до 94 % в зависимости от вида растительности. Потери при озолении проб определяли весовым методом. Для получения однородной представительной пробы зола была перетерта в агатовой ступке. Пробу золы растительности массой 1 г перетирали до размера частиц 40 – 60 мкм, затем отбирали из нее от трех до пяти параллельных навесок по 30 мг. Образец смешивали со 120 мг угольного порошка квалификации осч 8-4. Идентичную процедуру проводили для ГСО, выбирая их таким образом, чтобы они по составу и соотношению концентраций макрокомпонентов соответствовали анализируемому образцу. Преобладание по массе в пробе угольного порошка, имеющего высокий потенциал возбуждения, позволяет стабилизировать процессы испарения пробы в дуговом разряде и поддерживать высокую температуру дугового разряда. Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы (ГСО) состава растительности: СБМТ-02 (клубни картофеля), СБМП-02 (зерно пшеницы), СБМК-02 (злаковая травосмесь) [14] и часть серии эталонов Бронницкой геолого-разведывательной экспедиции (БГРЭ): «пепел растений» и «ультраоснов-

ные породы» (от 3 до 5 значений по концентрации). Комплексные эталоны БГРЭ для полуквантитативного спектрального анализа включают 37 элементов с содержанием от 10<sup>-4</sup> до 1,0 %. По характеристикам эталоны БГРЭ можно отнести к образцам сравнения (ОС).

Донные отложения Иваньковского водохранилища представлены первичными трансформированными грунтами (почвы обнаженные, разбухшие, заболоченные) и вторичными грунтами (песок, илистый песок, ил песчаный серый, ил серый, ил переходный, ил торфянистый, ил макрофитный). Верхний слой донных отложений (0 – 5 см) отбирали в пластиковые емкости с помощью трубки ГОИН с борта катера. Масса влажной пробы составляла около 300 г. Отобранные для анализа образцы донных отложений были представлены темно-серыми илами, илом песчаным, серо-оливковым илом, черным макрофитным илом, песком илистым. Донные осадки высушивали при комнатной температуре, просеивали через сито  $d = 0,5$  см и перетирали до состояния пудры. Определение микрокомпонентов в донных осадках проводили по градуировочным графикам, построенным с использованием ГСО: СКР-1,2,3 (красноземная почва), ЦГХМ-2 (алюмосиликатные рыхлые отложения), СДПС-2 (почва дерново-подзолистая), СЧТ-2 (почва чернозем типичный) [14] и ОС БГРЭ серии «гранит-90».

В табл. 2 приведены результаты определения микрокомпонентов, полученные для растений и донных отложений Иваньковского водохранилища, отобранных в 10 створах: определены четыре РЗЭ (Ce, La, Y, Sc) и десять редких элементов (Ga, In, Rb, W, Zr, Cr, Nb, Pb, Sr, V), концентрации которых изменяются в широком диапазоне. Концентрации Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb и Ag в отобранных пробах ниже пределов обнаружения предлагаемой методики.

Величина относительного стандартного отклонения ( $n = 5$ ) изменялась от 0,05 до 0,12 в зависимости

**Таблица 2.** Результаты анализа растений и донных отложений Иваньковского водохранилища (г/т) 2010 г.

Элемент, аналитическая линия, нм	Донные отложения	Рдест пронзеннолистный (группа погруженных макрофитов)	Манник водяной (группа водно-болотных макрофитов)
Ce (429,667)	55,65 – 397,5 (114)	0,3 – 6,2 (2,14)	0,13 – 1,16 (1,15)
Ga (417,204)	4,9 – 7,91 (6,43)	6,6 – 44,8 (18,67)	0,005 – 5,65 (3,6)
In (410,176)	2,92 – 3,13 (2,97)	0,32 – 1,93 (0,85)	0,14 – 0,24 (0,19)
La (433,374)	2,63 – 38,5 (19,76)	0,2 – 3,97 (1,37)	<0,2
Rb (420,185)	27,8 – 178 (62,8)	<3 – 22,5 (5,8)	6,2 – 9 (7,84)
Sc (424,682)	1,6 – 14,7 (6,01)	< $C_{\min}$	< $C_{\min}$
W (429,460)	0,7 – 2 (1,07)	2,9 – 27 (10,4)	1,5 – 2,7 (2,04)
Y (437,494)	2,56 – 198 (44,05)	0,35 – 1,3 (0,73)	<0,06 – 0,08 (0,07)
Zr (429,479)	11,8 – 34,3 (16,5)	0,6 – 27 (8,96)	<0,6
Cr (425,435)	20,9 – 59,9 (36,4)	2,2 – 12 (5,48)	0,87 – 9,7 (4,5)
Nb (405,894)	< $C_{\min}$	55 – 245 (114)	16 – 27 (21,6)
Pb (405,780)	11,3 – 64 (25,8)	1,04 – 23 (7,16)	0,4 – 0,6 (0,5)
Sr (421,552)	56 – 429 (196,3)	164 – 692 (346)	16 – 22,3 (17,8)
V (437,924)	10,6 – 52,4 (26,3)	2,1 – 13 (5,4)	0,4 – 0,95 (0,6)

**Таблица 3.** Результаты анализа ГСО растительности методом ИСП-МС (г/т)

Элемент	ГСО элодеи канадской ЭК-1		ГСО лист березы ЛБ-1		ГСО травосмесь Тр-1	
	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано
La	1,92	2,05	0,79	0,82	0,24	0,26
Ce	3,41	3,40	1,45	1,50	0,46	0,50
Pr	0,41	0,42	0,18	0,19	0,05	0,06
Nd	1,56	1,59	0,71	0,69	0,21	0,22
Sm	0,27	0,31	0,12	0,13	0,03	0,04
Gd	0,31	0,35	0,15	0,15	0,04	0,05
Dy	0,24	0,36	0,12	0,12	0,03	0,04

**Примечание.** Содержания остальных РЗЭ в ГСО оказались ниже предела обнаружения метода ИСП-МС.

**Таблица 4.** Результаты анализа проб водной растительности методами АЭС-ДР и ИСП-МС (г/т)

Элемент, длина волны, нм	АЭС-ДР, среднее значение	ИСП-МС
<b>Рдест пронзеннолистный (группа погруженных макрофитов)</b>		
La (433,374)	1,37	1,2
Ce (429,667)	2,14	1,95
Y (437,494)	0,73	0,73
Sc (424,682)	<C <sub>min</sub>	0,24
<b>Манник водяной (группа водно-болотных макрофитов)</b>		
La (433,374)	<0,23	0,04
Ce (429,667)	0,15	0,12
Y (437,494)	0,07	0,04
Sc (424,682)	<C <sub>min</sub>	0,008
Rb (420,185)	<C <sub>min</sub>	10,53

от элемента и его концентрации. Для оценки правильности результатов использовали метод ИСП-МС (кафедра геохимии геологического факультета МГУ). В табл. 3 приведены результаты анализа ГСО растительности (элодеи канадской, листа березы и травосмеси) методом ИСП-МС.

Сравнение полученных результатов с аттестованными содержаниями элементов в ГСО свидетельствует о правильности результатов, оцененных методом ИСП-МС. В табл. 4 представлены сравнительные результаты анализа проб рдеста пронзеннолистного и манника водяного методами АЭС-ДР и ИСП-МС.

Из данных табл. 4 следует, что результаты, полученные обоими методами, удовлетворительно согласуются [15]. Расчет случайной и систематической погрешности подтверждает достаточно высокую точность разработанной методики, что позволяет рекомендовать ее для широкого использования.

Таким образом, разработана методика прямого одновременного определения большинства РЗЭ (Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Sc) и редких элементов (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb), а также Fe, Mn при использовании спектроаналитического комплекса МАЭС в таких геохимических объектах, как донные осадки и зола водных растений на уровне кларков. Методика разработана для работы в спектральном

диапазоне от 402,71 нм до 452,64 нм при регистрации спектра детектором высокого разрешения (0,003 нм). В образцах, отобранных на Ивановском водохранилище, по данной методике определено прямым способом четыре элемента группы РЗЭ — Y, La, Ce, Sc и все элементы группы редких, кроме серебра. Содержания остальных РЗЭ и серебра в исследуемых объектах ниже пределов обнаружения предлагаемой методики. Это связано с невысоким антропогенным поступлением исследуемых элементов в Ивановское водохранилище, а также низким природным геохимическим фоном.

Применение многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС компании «ВМК-Оптоэлектроника» позволяет повысить производительность работ и улучшить аналитические характеристики определения микроэлементов в исследуемых геохимических объектах. Определяющая роль в получении качественных результатов принадлежит пакету программ «Атом 3.2».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гарагин В. Г., Неклюдов О. А., Петренко Д. В., Смирнов А. В. «Атом» — программное обеспечение анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 125.
2. Лабусов В. А., Попов В. А., Пузьмаков А. Н. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 116.
3. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск.
4. Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2.
5. Третьяков Ю. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. Н., Цивадце А. Ю. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для вузов. В 2-х томах. Т. 1. — М.: МГУ и ИКЦ «Академкнига», 2007. — 537 с.
6. Kellner R., Mermet J. M., Otto M., et al. Analytical Chemistry (a modern approach to analytical science). 2 ed. — Weinheim: VCH, 2004. — 1209 p.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. — М.: Техносфера, 2003. Т. 1 — 416 с.; 2004. Т. 2 — 288 с.
8. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблица спектральных линий. — М.: Наука, 1977. — 798 с.
9. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 399 с.
10. Авторское свидетельство изобретения по спектральному анализу. Хитров В. Г., Белоусов Г. Е., Семенов Б. П. / Бюллетень по делам изобретений и открытий № 46(53). Опубликовано 18.12.1978.
11. Баренбойм Г. М., Авандеева О. П., Коркина Д. А. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты) / Вода: химия и экология. 2014. № 5. С. 42 – 55.

12. Абакумов В. А., Ахметьева В. П., Бреховских В. Ф. и др. Ивановское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. — М.: Наука, 2000. — 344 с.
13. Гришанцева Е. С., Сафронова Н. С., Кирпичникова Н. В., Федорова Н. В. Распределение микроэлементов в высшей водной растительности Ивановского водохранилища / Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 3. С. 223 – 231.
14. Лонщик С. В., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. — 273 с.
15. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 263 с.
6. Kellner R., Mermet J. M., Otto M., et al. Analytical Chemistry (a modern approach to analytical science). 2<sup>nd</sup> ed. — Weinheim: VCH, 2004. — 1209 p.
7. Otto M. Sovremennye metody analiticheskoi khimii [Modern methods of analytical chemistry]. In 2 volumes. — Moscow: Tekhnosfera, 2003. Vol. 1 — 416 p.; 2004. Vol. 2 — 288 p. [Russian translation].
8. Zaidel' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M., et al. Tablitsa spektral'nykh linii [Table of spectral lines]. — Moscow: Nauka, 1977. — 798 p. [in Russian].
9. Rusanov A. K. Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov [Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals]. — Moscow: Nedra, 1978. — 399 p. [in Russian].
10. USSR Inventor's certificate for the spectral analysis. Khitrov V. G., Belousov G. E., Semenov B. P. / Byull. Otkryt. Izobret. 1978. N 46(53) [in Russian].
11. Barenboim G. M., Avandeeva O. P., Korkina D. A. Redkozemel'nye élementy v vodnykh ob'ektakh (ékologicheskie aspekty) [Rare earth elements in water bodies (environmental aspects)] / Voda Khim. Ékol. 2014. N 5. P. 42 – 55 [in Russian].
12. Abakumov V. A., Akhmet'eva V. P., Brekhovskikh V. F., et al. Ivan'kovskoe vodokhranilishche. Sovremennoe sostoyanie i problemy okhrany [Ivan'kovo reservoir. State-of-the-art and problems of protection]. — Moscow: Nauka, 2000. — 344 p. [in Russian].
13. Grishantseva E. S., Safronova N. S., Kirpichnikova N. V., Fedorova N. V. Raspreделение mikroélementov v vysshei vodnoi rastitel'nosti Ivan'kovskogo vodokhranilishcha [The distribution of trace elements in higher aquatic vegetation of the Ivan'kovo reservoir] / Geoékol. Inzh. Geol. Hidrogeol. Geokriol. 2010. N 3. P. 223 – 231 [in Russian].
14. Lontsikh S. V., Petrov L. L. Standartnye obrabztsy sostava prirodnykh sred [Standard samples of natural environments]. — Novosibirsk: Nauka. Sib. branch, 1989. — 273 p. [in Russian].
15. Doerfel K. Statistik in der Analytischen Chemie. — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.

## REFERENCES

1. Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrenko D. V., Smirnov A. V. «Atom» — programmnoe obespechenie analizatora MAÉS [Atom — program software for MAES analyzer] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 116 – 125 [in Russian].
2. Labusov V. A., Popov V. A., Put'makov A. N., et al. Analizatory MAÉS i ikh ispol'zovanie v kachestve sistem registratsii i obrabotki atomno-émisionnykh spektrov [MAES analyzer and its usage as a atomic-emission registration system] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 110 – 116 [in Russian].
3. Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue [in Russian].
4. Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2 [in Russian].
5. Tret'yakov Yu. D., Martynenko L. I., Grigor'ev A. N., Tsivadtse A. Yu. Neorganicheskaya khimiya. Khimiya élementov [Inorganic chemistry. Chemistry of elements]: Textbook for high schools. In 2 volumes. Vol. 1. — Moscow: Izd. MGU – Akademkniga», 2007. — 537 p. [in Russian].

УДК 543.423.1

## АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

© А. И. Дробышев, Н. А. Рядчикова, С. С. Савинов<sup>1</sup>

*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Биомониторинг содержания эссенциальных и токсичных элементов в организме человека является актуальной задачей современной медицины, для чего перспективным объектом анализа являются волосы. В работе представлены результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа минерализатов образцов волос (полученных после кислотного разложения) с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока. Спектр регистрировали с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. По разработанной методике проведен анализ 42 различных образцов на содержание Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, P, Pb, Zn. На основании полученных данных выявлен закон распределения содержания элементов в массиве образцов, проведено сравнение экспериментальных данных с результатами других исследователей, показано статистически значимое влияние пола на содержание отдельных элементов в волосах человека.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия; сухой остаток; волосы; микроэлементы; субпопуляционные факторы.

Химические элементы, присутствующие в организме человека, разделяют на эссенциальные и неэссенци-

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

альные [1]. Эссенциальные элементы необходимы организму для нормального жизненного цикла; многие из этих элементов являются ключевыми компонентами металлоферментов или включены в критические