Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра аналитической химии (КАХ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
_____ В. В. Шелковников
«13» ____06____ 2019г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ВОЛОС МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

по основной общеобразовательной программе специалистов
Специальность
04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия
Ондар Сайлык Андреевна

Зав. каф. аналитической химии,
профессор, док. хим. наук,
_____ А. И. Мамаев
«13» ____06____ 2019г.

Руководитель ВКР
док. техн. наук, профессор
_____ В. И. Отмахов

Автор работы
Студент группы №08402
_____ С. А. Ондар

Томск 2019

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП В.В. Шелковников

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель ООП, к.х.н., доцент

уч. степень, звание

В.В. Шелковников

подпись инициалы, фамилия

«16» 02 2019 г.

ЗАДАНИЕ НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ

студенту Ондар Сайлык Андреевна, группа 08402

фамилия, имя, отчество, группа

1. Тема дипломной работы Оценка достоверности проведения анализа волос методом дуговой атомно-эмисионой спектроскопии

2. Цели и задачи исследования

Цель: С учетом правильности проведения текущих анализов, по составу волос, оценка экологической безопасности жителей различных регионах Сибири

Задачи: Оценка внутри лабораторной прецизионности при проведении спектрального анализа (не менее 10 параллельных определений); Оценка правильности проведения спектрального анализа в рамках сличительных испытаний в сравнении с другими методами в разных лабораториях; Оценка правильности проведения спектрального анализа в сравнении со специализированными лабораториями РФ; Практические аспекты проведения спектрального анализа волос в г. Кызыл.

3. Объекты, методы исследования и оценка достоверности результатов

Волосы. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Достоверность обеспечивается выбором метрологических алгоритмов и проведением сличительных испытаний альтернативными методами: ИСП-МС, ННА, ИВ, ААС, ПФ, МП АЭС.

4. Перечень основных этапов работы (сроки выполнения), ожидаемые результаты

1. Литературный обзор (15.02.19-15.05.19 г.). 2. Экспериментальная часть включает в проверку правильности проведения анализов. Разработку стандартов волос на графитовой основе и проведение текущих анализов для жителей сибирских регионов. (15.02.19-1.05.19 г.). 3. Представление результатов исследования в виде таблиц и графиков. Обсуждение и формулировка выводов. (1.03.19.-10.06.19). Ожидаемые результаты: оптимизация условий проведения спектрального анализа волос жителей г. Кызыл.

5. Предприятие, организация, по заданию которого выполняется работа Центр семейной медицины

Зав. кафедрой аналитической химии, д.х.н., профессор — подпись — А.И. Мамаев (инициалы, фамилия)

Руководитель дипломной работы, профессор кафедры аналитической химии (должность, место работы) — подпись — В.И. Отмахов (инициалы, фамилия)

Задание принял к исполнению «15» февраля 2019 г. (дата) — подпись — С.А. Ондар (инициалы, фамилия)

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 6

1.1 Биоэлементология 6

1.2 Волос как объект исследования 8

1.3 Методы исследования 11

1.3.1 Метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров 11

1.3.2 Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой 13

1.3.3 Инфракрасная спектроскопия 15

1.3.4 Рентгенофазовый анализ 16

1.3.5 Дифференциально – термический анализ 17

1.3.6 Инверсионная вольтамперометрия 19

1.3.4 Спектрофотометрия 20

1.3.5 Нейтронно-активационный анализ 21

1.4 Статистическая обработка результатов 22

ГЛАВА 2. ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ 25

2.1 Отбор пробы 25

2.2 Подготовка пробы к анализу 25

2.3 Определение фазового и молекулярного состава зольного остатка волос 26

2.4 Выбор степени разбавления 29

2.5 Проверка правильности количественного определения элементов в рамках межлабораторных испытаний. 33

2.6 Проверка правильности определения цинка и свинца в рамках межлабораторных сличительных испытаний 40

2.7 Поверка правильности определения фосфора 41

ГЛАВА 3. СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПРЕДПРИЯТИЯ. 43

ГЛАВА 4. КОНТРОЛЬ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....44

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОВЕДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВОЛОС.....53

ВЫВОДЫ.....56

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....57

ВВЕДЕНИЕ

Для организма человека некоторые химические элементы играют важную роль, без которых он не может нормально функционировать. Такие элементы называются жизненно необходимыми [1]. Также кроме них существуют элементы, которые в малых содержаниях не влияют на жизнедеятельность организма, но при определенном количестве являются ядами. Для нормального функционирования организма важным условием является постоянство его химического состава, и любое отклонение может привести к образованию серьезных заболеваний [2].

Оценку протекания физиологических процессов и метаболической активности можно проводить при помощи изучения химических элементов в биологических субстратах человека (моча, кровь, волосы, ногти и др.). Для своевременной диагностики ряда болезней и для контроля эффективности предпринятого лечения актуальны исследования на содержания химических элементов в волосах человека [3]. Многочисленные исследования [4,5,6] показали, что химический состав волос вступает в качестве индикаторов изменения среды под влиянием урбанизации и хозяйственной деятельности человека, а также позволяет определить техногенные зоны загрязнения и оценить уровень нагрузки антропогенных факторов на организм человека [6].

Прежде чем проводить оценку уровня экологической безопасности территории, особый интерес вызывает вопрос о надежности и достоверности полученных результатов. Данный вопрос имеет первостепенное значение, так как именно достоверные результаты являются ключевым источником принятия решений. Любая лаборатория, которая занимается анализом объектов, должна располагать процедурами управления качеством, которые необходимы для оценки достоверности полученных результатов, так как ненадежность результатов может привести к тяжелым последствиям [8]. Именно поэтому оценка достоверности проведения испытаний приобретает актуальный характер.

Целью данной работы: применение метрологических алгоритмов оценивания достоверности выполнения спектрального анализа волос и практическое использование данного метода для оценки уровня загрязнения

окружающей среды города Кызыл Республики Тыва. Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- установить молекулярный и фазовый состав зольных остатков на стадии пробоподготовки для оптимизации проведения спектрального анализа волос;
- провести оценку достоверности атомно-эмиссионного спектрального анализа волос в сравнении методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
- провести оценку достоверности атомно-эмиссионного спектрального анализа волос в сравнении с другими методиками в разных специализированных лабораториях;
- Построить карты Шухарта для оценки внутрилабораторной прецизионности при выполнении спектрального анализа волос;
- создать стандартные образцы для осуществления внутрилабораторного оперативного и статистического контроля при выполнении текущих анализов;
- организовать и провести экологические обследования жителей проживающих в городе Кызыл республики Тыва.

Объекты исследований: образцы волос, предоставленные людьми, добровольно согласившимися на проведение исследования.

Методы исследований: рентгенофазовый, ИК спектроскопия, дифференциально-термический, спектрофотометрия, дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия, инверсионная вольтамперметрия, нейтронно-активационный анализ.

Практическая значимость разработанные стандарты волос могут быть использованы при проведении процедуры контроля качества в специализированных лабораториях, а результаты спектрального анализа для оценки уровня загрязнения окружающей среды в республики Тыва.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Биоэлементология

Знания о химическом составе человеческого тела и значении химических элементов в жизни человека набирает большие обороты в их развитии и в результате этого появляется новая область знания, которая получила название *биоэлементология,* наука, изучающая *биоэлементы* [9]. Данный термин сформулирован А. В. Скальным следующим образом. Биоэлементами называют элементы, которые постоянно входят в состав организма, необходимые для функционирования организма, проявляя биологические свойства. Следовательно, определение термина биоэлементологии можно представить в более подробном виде. Биоэлементология – научно-практическое направление, которое изучает состав, содержание и взаимодействие элементов в живых организмах [10]

В качестве основного направления биоэлементологии выделяют медицинскую элементологию, а также ветеринарную и экологическую элементологию. *Медицинской элементологией* называют раздел биоэлементологии, которая занимается изучением состава, содержания, связи и взаимодействия элементов в организме человека при нормальном и патологическом состояниях. Задачей данного направления является разработка профилактических способов при нарушении биоэлементного состава организма человека и их корректировка при патологии [10]. Второй раздел, занимающийся изучением состава, содержания и взаимоотношений биоэлементов в организме животных, получил название *ветеринарной элементологии*, задачей которого является разработка способов профилактики биоэлементного состава организма животных и их коррекция при патологических состояниях. Данный раздел биоэлементологии изучает состав, содержание и взаимодействие связей биоэлементов в организме в нормальном и патологическом состояниях [10]. Наконец, экологическую элементологию выделяют как направление, изучающее связь и взаимодействия элементного состава живых организмов с окружающей средой [9,10].

В настоящее время предложено несколько классификаций биоэлементов, но не одна из них не является общепринятой. Одной из них является классификация,

для которой используется наиболее практически аргументированный критерий состава и соотношения биоэлемента в организме. В зависимости от содержания различают [10,11]:

- макроэлементы – биоэлементы, содержание которых в организме существенно, а именно превышающее 0,1% от массы тела. К ним относятся такие элементы как кислород (O), углерод (C), водород (H), азот (N), кальций (Ca), фосфор (P), калий (K), натрий (Na), сера (S), хлор (Cl), магний (Mg);
- микроэлементы – элементы, доля которых в организме человека допустимо в пределах от 0,01—10^{-5} % или все элементы, содержание которых в организме меньше 0,1% от массы тела;
- ультрамикроэлементы – элементы, содержащиеся в организме меньше 10^{-5}%. К ним относятся молибден (Mo), селен (Se), титан (Ti), и т.д.;

По своей биологической значимости микроэлементы в организме подразделяются на [2,10]:

- эссенциальные (жизненно необходимые) – элементы, при отсутствии или недостаточном поступлении которых нарушается нормальная жизнедеятельность организма. К ним относятся железо (Fe), цинк (Zn), медь (Cu), магний (Mg), молибден (Mo), кобальт (Co), хром (Cr), селен (Se), йод (I);
- условно эссенциальные (условно жизненно необходимые) – элементы, важность которых в жизнедеятельности организма накапливается с течением времени. Представителями данной группы являются такие элементы, как фтор (F), бор (B), кремний (Si), никель (Ni), бром (Br), мышьяк (As), литий (Li);
- токсичные – микроэлементы, которые постоянно присутствуют в организме, но их биологическая роль недостаточно изучена. К ним относят такие элементы, как рубидий (Rb), цинк (Zn), олово (Sn), серебро (Ag), золото (Au), вольфрам (W), гелий (Ge), галий (Ga), стронций (Sr), титан (Ti), алюминий (Al), свинец (Pb), барий (Ba),

висмут (Bi), кадмий (Cd), ртуть (Hg), талий (Tl), берилий (Be), стибиум (Sb).

Потенциально токсичные – элементы, повышенное содержание от допустимого значения которых может привести к патологическим последствиям. В эту группу входят следующие элементы: рубидий (Rb), цинк (Zn), олово (Sn), серебро (Ag), золото (Au), вольфрам (W), германий (Ge), галий (Ga), стронций (Sr), титан (Ti), тантал (Ta) [10].

1.2 Волос как объект исследования

Теоретически определение элементов можно проводить в биоптатах, однако проводить анализ нежелательно, причиной этому является небезопасное для здоровья вторжение во внутреннюю среду организма. Исследования биоптатов проводится только в целях диагностики при наличии весомых показаний. В настоящее время для исследования в качестве биосубстратов используют биологические жидкости и ткани органов [11].

Наиболее предпочтительным материалом для исследования являются волосы, которые представляют собой нитевидные придатки кожи, состоящие в основном из белка кератина. Волосы состоят из надкожной части, которая называется стержнем и подкожной части – корня, заканчивающийся волосной луковицей (рис. 1). В луковице идёт процесс роста волос, который из соединительной ткани вдается волосяной сосочек, несущие сосуду, благодаря которым обеспечивается питание луковицы [12].

Стержень – это видимая часть волоса, который находится над поверхностью кожи. Он состоит из трех слоев. Кутикула – наружный слой, состоящий из ороговевших клеток, которые налегают друг на друга как черепица. Выполняют защитную функцию, обеспечивает блески шекловистость волос благодаря жирной кислоте, содержащийся в клетке кутикулы. Кортекс – корковый слой, который придает волосу прочность и эластичность, состоит на 90% из кератина, а на остальные 10% из меланина –пигмента, который обеспечивает волос натуральным цветом. Разнообразный цвет волос дают пузырьки воздуха, которые

перемешиваются с пигментом. Медула или мозговой слой – центральный слой стержня, который полностью не кератинизировался [11,13]. В мозговом слое присутствуют пустоты воздуха, благодаря которым волосы имеют определённую теплопроводность. Данный слой не влияет на химические и физические свойства волоса.

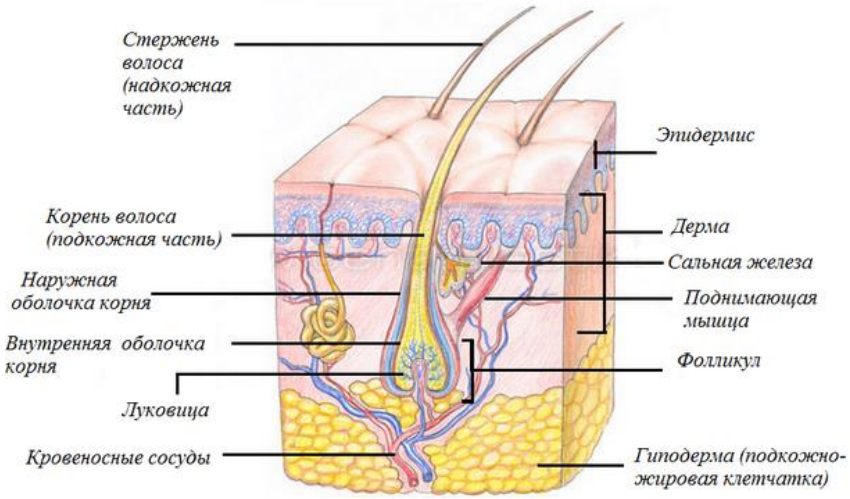


Рисунок 1 – Строение волоса

Волосы являются клеточным материалом, и имеет метаболически активный характер, но быстрый обмен в них не происходит. Однако стержень не является живой субстанцией и он не снабжается кровью. При этом в корне волос, которые залегают в глубине дермы, имеются живые клетки, размножающиеся с большой скоростью [12].

В настоящее время анализ волос становится более актуальным и проводится для оценки уровня загрязнения окружающей среды, которые подвергаются различным антропогенным воздействиям. Среди других биологических субстратов, волосы, как объект исследования обладают рядом преимуществ. Волосы – биологический субстрат, характеризующий элементный статус, который формируется в течение длительного времени. Наружная оболочка, состоящая из кератина, препятствует внешним загрязнениям и внутренним потерям, что обеспечивает постоянство химического состава [11]. Процедура отбора волос имеет нетравматичный характер, волосы, как биологический материал, являются стабильными, благодаря чему облегчают условия транспортировки и хранения;

достаточно маленькая масса, необходимая для исследования, приблизительно равная 1-3 г. По сравнению с кровью и мочой, волосы обладают депонирующим свойством, благодаря которому содержат высокую концентрацию микроэлементов [11,12]. Также волосы характеризуются определенной динамикой роста (0,2-0,4 мм в день) и накапливают в себе информацию об обменных процессах в прошлом. Данный биосубстрат имеет малую зависимость от систем, регулирующих гомеостаз. Благодаря этой особенности можно получить информацию о дефиците веществ, прежде чем возникнет заболевание [14]. Концентрация микроэлементов в волосах примерно в 50 раз больше, чем в других биосубстратах, благодаря наличию тиоловой группы, которая хелатизирует свойствами по отношению к элементам переходных металлов; обладает накопительным свойством в течение долгого времени [13].

В целом химический состав волос можно определить как эндогенными, так и экзогенными факторами. К эндогенным факторам относятся: особенности кровоснабжения и метаболизма, генетические факторы, работа сальных и потовых желез и т.д. А к экзогенным факторам: прилипающие механические частицы, косметика, аэрозоли воздуха, моющие средства и т.д [11].

Для оценки содержания химических элементов пользуются референтными значениями, которые имеют верхний и нижний предел. Наличие этих пределов объясняется тем, что концентрация химических элементов волосах зависит от возраста, пола, цвета волос, питания, употребления табачных изделий и т.д[1,14].

1.3 Методы исследования

1.3.1 Метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров

Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия – метод исследования элементного состава исследуемого вещества по спектру излучения атомов. Наличие или отсутствие спектральных линий показывает качественный состав пробы, а сравнение их интенсивностей с интенсивностью тех же линий в спектрах стандартных образцов – количественный состав [15]. Метод отличается своей простотой, доступностью и способностью одновременно определить большое число элементов. При анализе пробы количественно можно определить 20—30 элементов [16].

В основу количественного атомно-эмиссионного анализа положено уравнение Больцмана[12]:

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot N_0 \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\vartheta_{mn} \qquad (1),$$

где I_{mn}– интенсивность линии при переходе электрона с уровня m на уровень n;

N_0– количество атомов в основном состоянии;

q_m, q_n – статистические веса, характеризующие степень вырождения соответствующих уровней;

E_m, E_n – энергии уровней m и n;

A_{mn} – вероятность спонтанно испускания при переходе с уровня m на уровень n;

$h\vartheta_{mn}$ – энергия кванта;

T – равновесная температура, К;

k – постоянная Больцмана $1{,}3807 \cdot 10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$.

С учетом того, что в стационарном состоянии количество атомов является функцией концентрации:

$$N_0 = a \cdot c, \qquad (2)$$

то уравнение (1) примет вид:

$$I_{mn} = a \cdot c \cdot A_{mn} \cdot N_0 \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\vartheta_{mn} \quad (3)$$

При постоянстве температуры и других условий возбуждения уравнение (3) принимает вид:

$$I_{mn} = a' \cdot c, \quad (4)$$

где a’ – коэффициент, зависящий от параметров разряда, условий поступления вещества в плазму и констант, характеризующих возбуждение при последующем переходе [15]. Но приемника света достигают не все кванты, испускаемые возбужденными частицами. Часть из них может быть поглощена невозбужденными атомами. Этот процесс получил название самопоглощение [16]. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает и это учитывается в уравнении Ламакина-Шайбе:

$$I_{mn} = a' \cdot c^b \quad (5),$$

где b – коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами.

Прологорифмирова, получим основное уравнение спектрального анализа:

$$lgI_{mn} = lga' \cdot b \cdot lgc \quad (6)$$

Для получения воспроизводимых результатов в качестве источника атомизации применяется дуговой разряд, который представляет собой стационарный электрический разряд между электродами, обусловленный переносом ионов и электронов в плазме. Приемником излучения является многоканальный анализатор, который способен одновременно измерять интенсивности во всей области спектра от 190 до 1100 нм. Анализатор включает в себя многокристальную сборку, блок электронной регистрации, блок питания и компьютер. Изображение спектра, получаемое на выходе, формируется на фоточувствительной поверхности многокристальной сборки [17].

1.3.2 Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – современный метод, в основе которого лежит использование аргоновой индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для разделения и последующего детектирования этих ионов. Данный метод отличается высокой чувствительностью и способностью одновременного определения большого количества элементов в концентрациях до 10^{-9}% [18].

Индуктивно-связанная плазма (ИСП) представляет собой газ, содержащий существенные концентрации ионов и электронов, что делает его электропроводным. В электрохимическом анализе плазма, которая используется, практически электронейтральна, так как положительный ионный заряд компенсируется отрицательным зарядом свободных электронов [19].

В ИСП исследуемый объект поступает в жидком виде, поэтому твердые пробы должны быть переведены в растворы [18]. Исследуемый раствор засасывается с помощью перистальтического насоса (маленький насос с набором маленьких вращающихся цилиндров) со скоростью 0,1 мл в минуту (рис. 3). Из раствора образца получают аэрозоль, проходящий через двухпроходную распылительную камеру, которая охлаждается элементом Пельтье (термоэлектронным устройством). Это способствует удалению из аэрозоля некоторого количества воды и обеспечивает возможность постоянного регулирования и контроля температуры в камере, что обеспечивает стабильный сигнал. Вышедший из распылительной камеры мелкодисперсный аэрозоль непосредственно попадает в трубку, подводящую к плазменной горелке. На конец горелки надета четырехвитковая катушка (индуктор), к которой подводится высокочастотный сигнал. После обогащения плазмы электронами, в сильном высокочастотном поле обеспечиваются столкновения атомов аргона, то есть поддерживается «горение» плазмы. Под действием высокой температуры (8000—10000 К) превращенный в аэрозоль образец мгновенно избавляется от растворителя и ионизируется. Далее происходит формирование пучка ионов анализируемого образца, экстракция для анализа в масс-спектрометр путем прохождения системы конусов и линз. Линзы играют двойную роль – фокусирование пучка ионов,

предотвращение попадания в регистратор фотонов и нейтральных частиц, которые возникают в плазме. Хотя электронные умножители очень чувствительны к ионам, они способны регистрировать и фотоны[18,19].

Квадрупольный анализатор масс представляет собой 4 металлических стержня с гиперболическим поперечным сечением. Стержни размещены параллельно друг другу. К ним подведены высокочастотное и постоянное напряжение, благодаря изменению которого, стержни действуют в качестве фильтра для масс. После прохождения через квадруполь, ионы регистрируются электронным умножителем [20]. Электронный умножитель оснащен многими динодами. При попадании иона в электронный умножитель, этот ион соударяется с первым динодом, что приводит к «выбиванию» из динода целого ряда электронов. Попадание этих электронов на второй динод приводит к «выбиванию» еще большего количества электронов (т.е. наблюдается лавинообразный процесс). На выходе получается масс-спектр, отображающий зависимость аналитического сигнала от отношения массы к заряду[20].

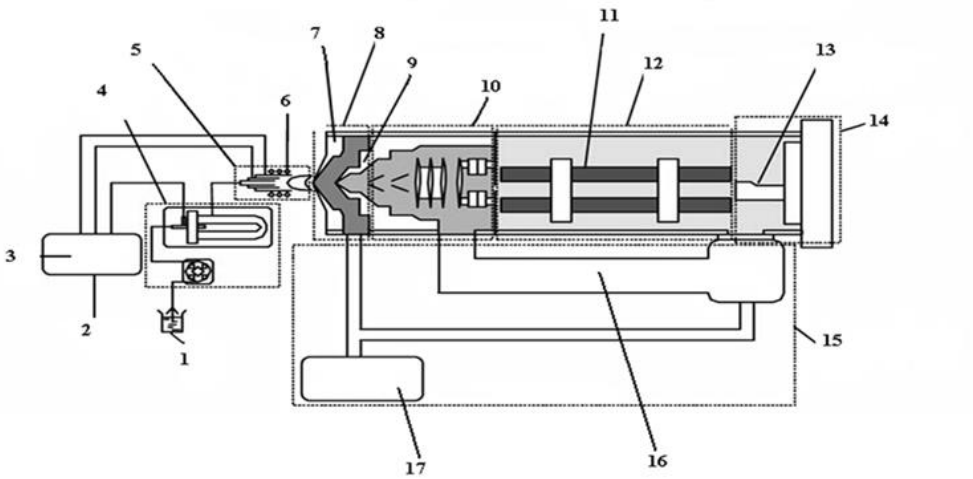


Рисунок 2 – Схема масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой

(1–образец; 2 – подача аргона; 3 – регулятор потоков газа; 4 – система ввода образца; 5 – индуктивно-связанная плазма; 6 – высокочастотный генератор; 7 – отбирающий конус; 8 – устройство сопряжения; 9 – отделяющий конус; 10 – система линз, фокусирующих поток ионов; 11 – квадрупольный фильтр масс; 12 – анализатор;13 - электронный умножитель; 14 – регистратор; 15 – вакуумная система; 16 – турбомолекулярный насос; 17 – ротационный насос)

Кроме ионизации в плазме имеют место быть и другие процессы: взаимодействие ионов и атомов между собой, вторичная ионизация, рекомбинация и т.д. [19,20]. Эти процессы во многом зависят от состава образца и условий проведения эксперимента. Образование посторонних (мешающих) ионов (оксидов, гидридов, двухзарядных и т.д.) является основной проблемой масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, поскольку создает наложение сигналов мешающих ионов на сигналы аналитов.

1.3.3 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) – раздел оптической спектроскопии, который основан на способности вещества избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением, поглощая в инфракрасной области спектра [21].

Различают инфракрасные спектры поглощения, испускания и отражения. Наиболее распространенными являются спектры поглощения, которые можно получить, имея небольшое количество вещества в любом агрегатном состоянии, в растворе, при разных температурах и давлениях, окрашенного и непрозрачного в видимом свете и т.д. [22].

Появление полос поглощения является результатом переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния исследуемой системы [21]. Спектральные характеристики, такие как положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др[23].

Очень важным в ИК-спектроскопии является понятие *характеристичности* нормальных колебаний. Характеристичным по частоте является нормальное колебание атомной группировки, частота которого сохраняется постоянной для ряда структурно родственных молекул, содержащих данную группировку. Характеристичность по частоте проявляют колебания многих групп в органических

соединениях, например, C=O, C=C, O–H, C–H и др. Существование характеристических колебаний некоторых атомных групп лежит в основе качественного анализа, а зависимость интенсивности линий инфракрасного спектра от концентрации вещества – количественного анализа [23].

Существую два основных вида колебаний в молекуле: валентные и деформационные. В случае валентных колебаний атомы совершают колебания вдоль связи. При деформационных колебаниях происходит изменение валентных углов между связями одного атома[22].

Важным достоинством метода является пригодность для изучения аморфных фаз, когда невозможна диагностика рентгенографическими и оптическим методами. А также успешно используется: для изучения поверхностных соединений, для идентификации и количественного измерения промышленных загрязнений, анализа воздуха, природных объектов, биосубстратов и т.д. [21,22].

1.3.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) – одно из направлений рентгенографического анализа, который представляет собой совокупность методов исследования кристаллических веществ. Основной задачей метода является идентификация различных фаз в кристаллических смесях[24]. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей кристаллами, так как твердые вещества имеют наибольшую упорядоченность, характеризующиеся периодическим повторением элементарных ячеек, расстояние между узлами которых совпадает с длиной волны рентгеновских лучей. Именно поэтому, при попадании рентгеновского луча на поверхность твердого тела происходит явление интерференции, а поскольку атомы в кристаллическом веществе расположены регулярно, то возникает четкая дифракционная картина [25].

Возникновение дифракционного максимума происходит по уравнению Вульфа-Брега:

$$n\lambda = 2dsin\theta, \qquad (7),$$

где d – межплоскостное расстояние, Å или нм;

θ – угол между направлением луча и отражающими плоскостями кристалла (угол дифракции или угол скольжения);

λ – длина волны рентгеновских лучей, Å или нм;

n – порядок отражения (целое число 1, 2, 3, ..., n).

Фазовый состав образца характеризует рентгенограмма, причем для каждой фазы соответствует своя кристаллическая решетка и набор межплоскостных расстояний dhkl. Для объектов, имеющие несколько фаз, каждая фаза характеризуется своей собственной дифракционной картиной [25].

Определение фазового состава изучаемого вещества проводят путем сравнения экспериментального набора значений *2θ, dhkl* и *I/Io*, найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями *dhkl* и *I/Io*, которые представлены в картотеке. А для количественного анализа используется зависимость интенсивности дифракционных отражений от содержания фазы в исследуемом кристаллическом образце [24].

1.3.5 Дифференциально – термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования, основанный на регистрации разности температур между исследуемым веществом и образцом сравнения – эталоном в условиях нагревания или охлаждения. В качестве эталона применяют соединения, которые при нагревании до требуемой температуры не подвергается превращениям, связанные с теплофизическими свойствами. Такими соединениями являются α-Al_2O_3 или MgO [26].

Теплосодержание веществ регистрируется с помощью дифференциальной термопары, которая состоит из двух термопар соединенных одноименными концами проволоки к прибору. Он, в свою очередь, фиксирует изменение

электродвижущей силы, которая возникает при нагревании спаев термопар, один из которых помещают в исследуемое вещество, а другой – в эталон [27].

Для получения простой температурной кривой исследуемый материал помещают в специальный тигель, который помещают в печь. Температуру материала измеряют с помощью термоэлектрического термометра, а изменение ЭДС в горячем спае фиксируют гальванометром. Результаты измерения температуры материала в процессе нагревания наносят на график «температура – время» [28].

В случае, когда при нагревании исследуемое вещество не подвергается превращениям, графическая зависимость (кривая ДТА) регистрируется в виде прямой линии и называется нулевой линией. Если исследуемое вещество подвергается превращениям, связанным с поглощением тепла, то кривая ДТА отклоняется от нулевого положения вниз, а термический эффект называется эндотермическим. При отклонении кривой вверх исследуемое вещество претерпевает превращения с выделением тепла и эффект называется экзотермическим. Отклонения носят временной характер и прекращаются по окончании реакции [26,28].

Показателем интенсивности термического процесса является амплитуда отклонения кривой от нулевой линии. Форма эндо- и экзоэффектов на кривых ДТА зависит от скорости нагревания. Так, округлые и широкие формы эффекта наблюдается при медленном нагревании, а острые – при быстром нагревании [28].

1.3.6 Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) относится к вольтамперометрическим методам анализа, основанная на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют вольтамперограммой, анализ которой даёт информацию о качественном и количественном составе анализируемого объекта [29]. Для регистрации вольтамперограмм необходима электролитическая ячейка, которая состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. В качестве электрода сравнения применяют насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизера. А в качестве индикаторного электрода служит ртутный капающий электрод, платиновый (микродисковый) или графитовый электроды [30]. Инверсионная вольтамперометрия основана на предварительном концентрировании анализируемого компонента на поверхности индикаторного электрода для снижения границы определяемых концентраций [29,30].

Исследование анализируемого вещества включает в себя несколько стадий. Сначала определяемое вещество подвергается электролизу, раствор в это время одновременно перемешивается. Затем по истечении строго контролируемого времени прекращают перемешивание, и происходит успокоение раствора. После чего производится растворение выделенного вещества и регистрация зависимости тока от потенциала. Кривая, показывающая данную зависимость, имеет пики, положение которых характеризует качественный состав, а высота и площадь данного пика пропорциональны концентрации отдельного вещества в анализируемом растворе. Количественный анализ проводят с помощью различных методов [29].

Метод калибровочного графика, основанный на предварительном снятии вольтамперограмм растворов с точно известной концентрацией. По полученным результатам строят калибровочный график зависимости высоты пика эталонного раствора от его концентрации [30].

Метод стандарта, отличающийся от метода калибровочного графика тем, что вместо ряда эталонных растворов готовят один и снимают его вольтамперограмму и вольтамперограмму анализируемого раствора.

Метод добавок, который основан на добавлении в электролизер исследуемого раствора стандартный раствор с точной известной концентрацией [30].

1.3.4 Спектрофотометрия

Спектрофотометрия (СФ) – метод молекулярной абсорбционной спектроскопии, который основан на избирательном поглощении электромагнитных излучений в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра однородными рассеивающими системами. Вещества, которые поглощают видимый свет, окрашены, но также встречаются прозрачные и слабоокрашенные компоненты [31]. Для их определения используют реагент, который связывается с определяемым компонентом в окрашенное соединение, которое поглощает ультрафиолетовое излучение.

В основе спектрофотометрического определения лежит закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера) [32]:

$$I = I_0 * 10^{-\varepsilon l c} \qquad (8),$$

где k – коэффициент светопоглощения, зависящий от природы растворителя и растворённого вещества;

c – концентрация определяемого компонента, моль/л;

l – толщина слоя, см;

ε – молярный коэффициент светопоглощения, см^2/моль.

Спектрофотометрические измерения всегда проводят относительно раствора сравнения, помещаемого в такую же кювету, что и анализируемый раствор. Раствор помещают в кювету (ячейку), устанавливаемую на пути монохроматического светового потока с заданной длиной волны (рис. 4). При облучении кюветы с

раствором световым потоком с интенсивностью I_0 часть света (I_a) поглощается раствором, другая часть (I_t) проходит через раствор, а еще одна часть (I_r) отражается стенками кюветы и рассеивается [32,33]:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (9)$$

Рисунок 3 – Общая схема спектрофотометра

1.3.5 Нейтронно-активационный анализ

Нейтронно-активационный анализ (ННА) – один из видов активационного анализа, который представляет собой аналитический метод качественного и количественно анализа исследуемых объектов путем измерения радиоактивного излучения ядер, в процессе индуцированных ядерных превращений[28]. В нейтронно-активационном анализе активация элементов происходит при помощи тепловых нейтронов, таким образом, требуется источник нейронов. Исследуемый образец подвергается бомбардировке нейтронами, образуя элементы с радиоактивными изотопами, которые имеют короткий период полураспада. Информация по радиоактивному излучению и радиоактивному распаду позволяет изучить спектры исследуемого радиоактивного объекта и определить в нем количественное содержание элементов [34].

Метод ННА является одним из наиболее чувствительных методов и распространен в исследованиях нейтронных полей в энергетических и исследовательских реакторах. По измерениям удельных активностей изотопов, которые образуются в материалах, подвергнувшихся облучению или нейтронно-

активационных индикаторах, проводят определение плотности потока и флюенса нейтронов, имеющих различные энергетические пороги[35].

Особыми преимуществом данного метода является не разрушение исследуемого образца и достаточная продолжительность наведения радиации, которая составляет от нескольких наносекунд до нескольких часов. Также преимуществом является то, что при исследовании методом ННА отсутствует сложная прободготовка образцов перед измерениями, что гарантирует чистоту измерений[34]. Также метод обеспечивает возможность анализировать пробы малых навесок, в зависимости от материала, дает возможность определить несколько химических элементов из одной навески и практически исключает зависимость результатов определения от химических свойств элементов. Помимо преимуществ метода имеется недостаток, к которому можно отнести отсутствие помещений для «остывания» облученных проб [34,35]. Метод применяется при проведении анализа объектов искусства и исторических артефактов, также может быть применен для определения. активности радиоактивных объектов и благородных металлов в рудах. Кроме того, известны исследования, в которых метод ННА применялся для количественного определения элементов в биологических объектах[34].

1.4 Статистическая обработка результатов

Статистическая обработка данных для установления экологической обстановки города Кызыл была проведена путем расчета среднего значения выборки, погрешности, медианы и интекваритльного размаха. Погрешность определения концентрации элементов методом ДАЭС в образцах была рассчитана с помощью метрологических характеристик, указанных в аттестованной методике МУ 08–47/380 «Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно–эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра» [36].

Оценка элементного статуса населения проведена с помощью интерквартильного размаха, который представляет собой интервал значений между 25 и 75 центилями, то есть содержащий 50% значений признака, и медианы – значение признака, делящее всю выборку значений пополам [37].

Для определения грубых ошибок в полученных результатах количественного определения элементов в зольных остатках волос был использован Q-критерий. Если грубый результат будет находить в начале или в конце последовательности необходимо проводить расчеты по следующими формулами [38]:

$$Q_{min} = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_1 - x_n|} \quad (10)$$

$$Q_{max} = \frac{|x_{n-1} - x_n|}{|x_1 - x_n|} \quad (11)$$

где, Q_{min} – минимальное полученное значение критерия Q,

Q_{max} – максимальное полученное значение критерия Q,

x_1, x_2- минимальные полученные значения из выборок единичных измерений,

x_n, x_{n-1} - максимальные полученные значения из выборок единичных измерений.

Полученные значения критерия Q (практические) сравниваются с табличными значениями критерия Q (теоретические) при доверительной вероятности P= 0,95 и соответствующей степени свободы f.

Если полученное значение не проходит проверку при данной доверительной вероятности, то выбирается следующий уровень доверительной вероятности P=0,99 [36].

Для оценки проведения межлабораторных сравнительных испытаний применяли следующие алгоритмы расчетов [38].

1. Оценка результатов по критерию Фишера - оценка равноточности выборок.

$$F_{\text{практ}} = \frac{S^2_{max}}{S^2_{min}} \quad (12)$$

где $S^2_{min,max}$ – дисперсии соответствующих выборок.

Полученные значения критерия F(практические) сравниваются с табличными значениями критерия F(теоретические) при доверительной вероятности P= 0,95 и соответствующей степени свободы f.

Если полученное значение не проходит проверку при данной доверительной вероятности, то выбирается следующий уровень доверительной вероятности P=0,99.

2. Оценка правильности по t-критерию Стьюдента сравнением 2-х средних полученных значений [38].

$$t_{\text{практ}} = \frac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{\sqrt{S_g^2(f)}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \qquad (13)$$

$$S_g^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \qquad (14)$$

Полученные значения критерия Стьюдента - $t_{(\text{практические})}$ сравниваются с табличными значениями критерия Стьюдента - $t_{(\text{теоретические})}$ при доверительной вероятности P= 0,95 и соответствующей степени свободы f.

Если полученное значение не проходит проверку при данной доверительной вероятности, то выбирается следующий уровень доверительной вероятности P=0,99.

Для оценки результатов, полученных в отдельных лабораториях конкретными методиками с установленными показателями качества, были использованы алгоритмы ГОСТа РМГ-76 [39]. Для реализации данного алгоритма рассчитывают результат контрольной процедуры K_K:

$$K_K = \bar{X} - \bar{X}_k \qquad (15),$$

где $\bar{X}$ и $\bar{X}_K$ – результаты измерений одной и той же поры, полученных по разным методикам в разных лабораториях.

Далее рассчитывают норматив контроля K:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + \Delta_{\bar{X}_K}^2}, \qquad (16)$$

где $\Delta_{\bar{X}}^2$, $\Delta_{\bar{X}_K}^2$ – значения интервальной оценки результатов анализа [39].

Если $K_K \leq K$, то процедура проведения анализа признается удовлетворительной. При невыполнении данного условия выясняется причина неудовлетворенности и производят повтор эксперимента [39].

ГЛАВА 2. ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

2.1 Отбор пробы

2.2 Подготовка пробы к анализу

2.3 Определение фазового и молекулярного состава зольного остатка волос

2.4 Выбор степени разбавления

2.5 Проверка правильности количественного определения элементов в рамках межлабораторных испытаний.

2.6 Проверка правильности определения цинка и свинца в рамках межлабораторных сличительных испытаний

2.7 Поверка правильности определения фосфора

ГЛАВА 3. СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПРЕДПРИЯТИЯ.

ГЛАВА 4. КОНТРОЛЬ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОВЕДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВОЛОС

ВЫВОДЫ

1. С помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа установлен молекулярный и фазовый состав зольных остатков волос, в порядке возрастания SO_4^{-2} > CO_3^{-2} >SiO_2 (65% $CaSO_4$ и 29% $CaCO_3$, кварц SiO_2–6%.).
2. Доказана достоверность проводимых анализов в сравнении с референтной методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.
3. Доказана достоверность результатов в сравнении с методиками ИВА и спектрофотометрии.
4. Доказана достоверность результатов по МВИ контрольной процедуры выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности с помощью построения карт Шухарта по определению магния, свинца, железа и кальция в волосах получены удовлетворительные результаты.
5. Создан стандартный образец состава зольный остаток волос для проведения оперативного контроля стабильности градуировочных характеристик при анализе волос.
6. По результатам анализа волос проведена экологическая оценка уровня загрязнения окружающей среды города Кызыл республики Тыва. Результаты исследования выявили избыточное содержание Ba, Pb, Al, Ti, Ag, W, Fe, Mn, Ca, Mg, Zn и недостаток Cu.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микроэлементозы человека: этимология, классификация, органопатология / А.П. Авцын [и др] – М. : Медицина, 1991, – 496 с.
2. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека / А. В. Скальный. – М. : Издательский дом «Оникс 21 век» : Мир, – 2004. – 216с.
3. Аккумуляция тяжелых металлов и микроэлементов волосах населения Оренбургской области / А.В. Скальный [и др.] // Микроэлементы в медицине. – 2012. – Т. 13, вып. 4 – С. 42–45.
4. Нотова С.В. Влияние антропогенных и геохимических факторов среды обитания на элементный статус детей челябинской области / С.В. Нотова [и др.] Экология человека – 2017 – №11 – С. 23–28.
5. Эколого-физиологическая оценка элементного статуса взрослого населения Республики Башкортостан / Скальный А.В [и др.] // Гигиена и санитария. – 2016. – Т. 95, № 6. – С. 533–538.
6. Тупиков В. А. Элементный состав волос как отражение экологической ситуации / В. А. Тупиков, Н. Л. Наумова, М. Б. Ребезов // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – №21. – С. 119 – 122
7. Сахибаева Г. А. Контроль стабильности результатов количественных химических анализов / Г. А. Сахибаева, Р. Н. Исмаилова. // Вестник техно. ун-та. – 2016. – Т. 19. – №7.
8. Скальный А. В. Биоэлементы в медицине / А. В. Скальный, И. А. Рудакова – М.: Издательский дом «Оникс 21 век», Мир, 2004. – 272 с.
9. Скальный А.В. Биоэлементология – новый термин или новое научное направление? / А. В. Скальный, И. А. Рудаков // Вестник ОГУ. – 2005. – № 2. – С. 4 – 8.
10. Химические элементы в организме человека: справочные материалы / под общ. ред. Л. В. Морозовой. – Архангельск: Приморский госуд. ун-т им. М. В. Лермонтова, 2001. – 45 с.

11. Кускова И. С. Оптимизация условий проведения элементного анализа биологических объектов методами дуговой и пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии : дис. …канд. хим. Наук / И. С. Кускова. – Томск, 2017. – 116 с.
12. Наркович Д.В. Элементный состав волос детей как индикатор природно-техногенной обстановки территории (на примере Томской области) : дис. ... канд. эколого-минералог. наук / Д.В. Наркович – Томск, 2012. – 136 с.
13. Бурцева Т.И. Особенность питания и элементный состав учащихся колледжей Оренбургского государственного университета : дис. ... канд. биолог. наук / Т.И. Бурцева – М., 2005. – 137 с.
14. Элементный состав волос жителей Беларуси / А. Ф. Маленченко [и др.] // Проблемы здоровья и экологии. – 2009. – №1. – С. 126–130.
15. Орешнекова Г.А. Спектральный анализ / Г.А. Орешнекова. – М.: Наука, 1986 – 375 с.
16. Отмахов В. И. Спектроскопические методы анализа: учебное пособие / В. И. Отмахов, Е. В. Петрова, М. А. Киселева. – Томск : Изд-во Томского ун-та, 2010. – 140 с.
17. Лабусов, В. А. Многоканальные оптические спектрометры для атомно-эмиссионного анализа: дис. …д-ра. техн. наук: 05.11.07 В. А. Лабусов – Новосибирск, 2009. – 291 с.
18. Карандашев В. К. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / В. К. Карандашев и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. – С. 12–22.
19. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А. Т. Лебедев. – М.: Техносфера, 2013. – 624с.
20. Пупышев, А. А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой / А. А. Пупышев, В. Т. Сриков. − Екатеринбург: УРО РАН, 2006. − 276 с.
21. Коваленко В. И. Идентификация веществ в смеси методом инфракрасной спектроскопии: методические указания / В. И. Коваленко, Т. Л. Диденко, А. В. Нестеров. – Казань, 2006. – 20 с.

22. Васильев, А. В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федулина. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
23. Тонков, М. В. Фурье-спектроскопия – максимум информации за минимум времени / М. В. Тонков // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 83.
24. Кузнецова С. А. Основы рентгенофазового анализа: методические указания / С. А. Кузнецова, В. А. Батырева. – Томск: Том. гос. ун-т, 2006. – 25 с.
25. Курзина И. А. Рентгенофазовый анализ нанопорошков: методические указания / И. А. Курзина, А. Ю. Годымчук, А. А. Качаев. – Томск: Том. политех. ун-т, 2010. – 14 с.
26. Уэндландт У. Термические методы анализа : пер. с англ. / У. Уэндландт; под ред. В. А. Степанова, В.А. Берштейна. – М. : Мир, 1978. – 527 с.
27. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ : пер. с англ. / Я. Шестак; под ред. И. В. Архангельского, Ю.Г. Метлина, Т.И. Щербак. – М. : Мир, 1987. – 456 с.
28. Шаталова Т. Б. Методы термического анализа / Т. Б. Шаталова, О. А. Шляхтин, Е. Веряева. – М.: Моск. госуд. ун-т им. М.В.Ломоносова, 2011. – 72 с.
29. Вольтамперометрические методы анализа: [Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия» для студентов 2 курса химического факультета] / Г. Н. Шрайбман [и др.] . – Кемерово : Изд-во КемГУ, 2004. – 31 с.
30. Выдра Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова – М. : Мир, 1985. – 496 с.
31. Булатов М. И. Калинкин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов И. П. Калинкин – 5-е изд. перераб. – Л. : Химия, 1986. – 432с.

32. Физико-химические методы анализа. Ч. II. Оптические методы: [учеб пособие для студентов заочной формы обучения] / И. Н. Дмитриевич [и др.]. – СПб., 2014 – 39 с.
33. Тикунова И. В. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: [учеб. пособие]. / И. В. Тикунова, Н. В.Дробницкая, А. И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2010 – 413 с.
34. Кузнецов Р. А. Активационный анализ / Р. А. Кузнцов. – М.: Атомиздат – 1974. – 343 с.
35. Нейтронно-активационный анализ волос детей, больных анемией / С. Мухаммедов [и др.] // Атомная энергия. – 2011. – Т. 3, вып. 3. – С. 171-174.
36. Марьянов Б. М. Математические методы обработки информации в аналитической химии / Б. М. Марьянов, О. В. Чащина, Э. А. Захарова. – Томск : Изд–во ТГУ, 1988. – 270 с.
37. Описательная статистика и графическое представление данных в медицинской литературе [Электронный ресурс] URL: http://boris.bikbov.ru (дата обращения 17.01.2019).
38. Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смаунова, О. М. Карпукова. – Ростов н/Д. : Феникс, 2012. – 346 с.
39. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Взамен РМГ 76-2004; введ. 2016-01-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 114 с.
40. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 243 с.
41. Отмахов В.И. Атомно-эмиссионный анализ биологических объектов с целью проведения экомониторинга районов Томской области и Горного Алтая / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова // Журн. Известия Томского политехнического университета – 2004.–Т. 307, №1.– С. 73–77.
42. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений : пер. с англ. / К. Накомото. – М. : Мир, 1991. 536 с.
43. Лидин Р. А. Реакции неорганических веществ : справочник / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева ; под ред. Р.А. Лидина. – 2 изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2007. – 637 с.

44. Походня И. К. Сварка порошковой проволокой / И. К. Походня, А. М. Суптель, В. Н. Шлепаков. –Киев : Наука думка., 1972. – 224 с.

45. МУ ФР.1.31.2013.13831 Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений №08-47/380.01.00143-2013.2016

46. МУК 4.1.1482-03 Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: Методические указания. – М. : Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрав России, – 2003. – 56с.

47. МУ ФР.1.31.2004.00986 «Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пищевых продуктах, продовольственном сырье, кормах и продуктах их переработки методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА» Свидетельство об аттестации №31-04/04 от 26.12.2003 г.

48. ГОСТ 8.315-97. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения (с Изменением N 1). – Взамен ГОСТ 8.315-91; введ. 1998–07–01. – Минск : Изд-во стандартов, 1998. – 25 с. – (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу).

49. ГОСТ Р 8.753-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения. – введ. 2015–01–01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 20 с. – (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу).

50. Чупахин Д. А. Аттестация стандартного образца предприятия состава капусты пекинской на содержания селена, азота, фосфора и калия / Д. А. Чупахин, В. А. Орлова, Ю. А. Карпов // Стандартные образцы. – 2016. – № 3. – С. 21–30.

51. Обухова А. В. Создание стандартного образца предприятия для оценки правильности проведения спектрального анализа волос / А. В. Обухова, С. А. Ондар, М. В. Омельченко // Перспективы развития фундаментальных наук: тсборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученных (24-27 апреля 2018; Томск) / Томск. госуд. ун-т. – Томск, 2018. – Т. 2. – С.231-233.
52. Обухова А. В. Оценка влияния экологической обстановки региона на элементный статус населения / А. В. Обухова, С. А Ондар, М. В. Омельченко // Экология России и сопредельных территорий: Материалы XXIII Междунар. экол. студенческой конф.(26-28 октября 2018) / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 163.
53. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности региона / В. И. Отмахов [и др.] // Вестн. Томск. госуд. ун-та. Химия. – 2017. – №9. – С. 50-59.
54. Кенден К. В. Проблемы и перспективы развития энергетического комплекса Республики Тыва. / К. В. Кенден, К. Б. Сагаан-оол, Ю. Ч. Ондар // Омский научный вестник. – 2018. – №6 (162). – С. 150–153.
55. Мананков А.В. Определение уровня загрязнения пылью снежного покрова г. Кызыла (Республики Тыва) / А.В. Мананков, И. Д. Кара-Сал // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 3. – С. 308–314 с.
56. Референтные значения содержания химических элементов в волосах взрослых жителей Республики Татарстан / Н. А. Агаджанян [и др.] // Экология человека. – 2016. – №4. – С. 38-44.
57. Кара-Сал И. Д. Оценка эколого-геохимического состояния территории города Кызыла (Республики Тыва) : дис. ... канд. геогр. наук / И. Д. Кара-Сал. – Кызыл, 2012. – 175 с.
58. Куликова М. П. Обоснование компоновки исследовательской установки для улавливания летучих загрязняющих веществ при сжигании углей / М. П. Куликова, К. К. Чульдум // Вестник Тувинского государственного университета. – 2019. – №3(41). – С. 14–20.

АНТИПЛАГИАТ
ТВОРИТЕ СОБСТВЕННЫМ УМОМ

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: Ондар Сайлык sajlyna@mail.ru / ID: 4348589
Проверяющий: Ондар Сайлык (sajlyna@mail.ru / ID: 4348589)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- http://users.antiplagiat.ru

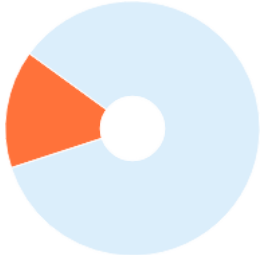
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 54
Начало загрузки: 16.06.2019 12:49:43
Длительность загрузки: 00:00:03
Имя исходного файла: ВКР Сайлык Ондар 08402
Размер текста: 1917 кБ
Символов в тексте: 88510
Слов в тексте: 9708
Число предложений: 788

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 16.06.2019 12:49:47
Длительность проверки: 00:00:08
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
15,36%	0%	84,64%



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	8,25%	9,43%	Полный текст диссертации	http://portal.tpu.ru	20 Янв 2018	Модуль поиска Интернет	82	97
[02]	0,58%	8,94%	https://esu.citis.ru/dissertatio...	https://esu.citis.ru	10 Мая 2018	Модуль поиска Интернет	5	88
[03]	1,09%	1,09%	РМГ 76-2004 «ГСИ. Внутренн...	http://tehnorma.ru	09 Фев 2017	Модуль поиска Интернет	12	12

Еще источников: 17
Еще заимствований: 5,44%