

На правах рукописи



Подколзин Иван Владимирович

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
И ДИСПЕРСИОННАЯ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНАЯ
МИКРОЭКСТРАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Саратов 2013

Работа выполнена на кафедре химии Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

Научный руководитель:

**Доктор химических наук, профессор
Амелин Василий Григорьевич**

Официальные оппоненты:

**Доктор химических наук, профессор
Муштакова Светлана Петровна**
Саратовский государственный университет
имени Н.Г.Чернышевского, зав. кафедрой
общей и неорганической химии

**Кандидат химических наук, доцент
Филатова Дарья Геннадьевна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, доцент кафедры
аналитической химии

Ведущая организация:

**Институт геохимии и аналитической хи-
мии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН)**

Защита диссертации состоится «11» июня 2013 года в 16⁰⁰ час на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 по химическим наукам на базе Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, СГУ, Институт химии, I корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в ЗНБ им. В.А. Артисевич Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «__»мая 2013 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Русанова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В задачах идентификации пищевой продукции выделяют два основных направления, связанных с установлением подлинности определённого продукта или выявление факта его фальсификации и установлении географического происхождения. Оба направления затрагивают общие интересы как рядовых потребителей, производителей и продавцов, так и крупных таможенных союзов.

На сегодняшний день существует несколько методик, позволяющих для отдельных видов продукции устанавливать регион происхождения и аутентичность объекта. В основном это методики, основанные на определении легких изотопов азота, кислорода, серы, углерода. Однако из-за высокой стоимости и сложности исполнения метода этот подход не получил широкого распространения. Более распространен метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), стремительно развивающийся в последние десятилетия и являющийся ведущим в области элементного анализа на уровне следовых количеств. Однако чувствительности такого метода становится недостаточно из-за ограничений, накладываемых особенностями исследуемых объектов: высокий солевой фон (пробы необходимо разбавлять), сильные матричные эффекты (в природных объектах присутствуют практически все элементы периодической системы), крайне низкие содержания аналита (касается редких элементов). При этом традиционные способы подготовки проб оказываются слишком продолжительными и трудоемкими.

В настоящей работе для решения поставленной задачи предложено концентрировать некоторые редкие элементы и устранять солевой фон методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ), использовать редкоземельные элементы и уран в качестве геохимических маркеров и по информации об их содержании в анализируемых объектах проводить идентификацию природных минеральных вод и продуктов растительного происхождения.

Цель работы - разработка подхода в идентификации некоторых пищевых продуктов по геохимическим маркерам (редким элементам), сочетающего для определения элементов дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой.

Достижение поставленных целей предусматривало решение следующих задач:

- поиск маркеров идентификации для минеральных вод и пищевых продуктов растительного происхождения;
- разработка методики дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции для группового выделения, концентрирования и удаления матрицы при определении редкоземельных элементов и урана в минеральных водах, пищевых продуктах растительного происхождения;
- оптимизация условий измерения в методе ИСП-МС;
- сбор информации о содержании редких элементов в пищевой продукции и использование полученной базы данных для идентификации.

Научная новизна.

Предложена комбинация масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции для одновременной экстракции, концентрирования редкоземельных элементов и урана и удаления матрицы пробы.

Экспериментально выбраны геохимические маркеры (редкоземельные элементы, уран, литий, цезий, рубидий, стронций и свинец) для идентификации природных минеральных вод, пищевых продуктов растительного происхождения.

Изучены условия и факторы, влияющие на степень извлечения редкоземельных элементов и урана из жидких сред с высоким содержанием солевого фона.

Установлены оптимальные условия **ДЖЖМЭ РЗЭ** и **U** с применением теории планирования эксперимента и метода ответной поверхности.

Показана возможность идентификации природных минеральных вод, чая и кофе по содержанию и соотношению в них некоторых редких элементов.

Практическая значимость работы. Разработана методика определения редкоземельных элементов и урана в природной минеральной воде, чае и кофе методом **ИСП-МС** в сочетании с **ДЖЖМЭ**, проведена оценка её аналитических и метрологических параметров.

Создана база данных для идентификации пищевой продукции по содержанию некоторых элементов, в том числе редкоземельных и урана.

Результаты исследования используются в лаборатории химического анализа Федерального центра охраны здоровья животных для идентификации пищевой продукции.

На защиту выносятся:

- предложение об использовании редких элементов (Y, La-Lu, U) в качестве геохимических маркеров идентификации;
- установленные закономерности влияния условий **ДЖЖМЭ** на эффективность извлечения редких элементов;
- результаты оптимизации условий **ДЖЖМЭ** и методика определения редкоземельных элементов и урана;
- результаты идентификации природных минеральных вод и продуктов растительного происхождения на соответствие принадлежности их к определённым географическим регионам.

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования; проведении экспериментальных исследований по жидкостно-жидкостной микроэкстракции редких и редкоземельных элементов; разработке методик идентификации пищевой продукции; математической и статистической обработке данных; интерпретации результатов эксперимента, формулировании научных положений и выводов.

Апробация работы. Основные результаты доложены на международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2011», «Ломоносов-2012» (Москва, МГУ), «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Волгоград, 2011), IV Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы» (Москва, 2011), «Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием» (Краснодар, 2012), «14th International Symposium on Advances in Extraction Technologies» (Messina, Italy), 2012, European Geosciences Union General Assembly 2013 (Vienna, Austria), 2013.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 10 статей в центральной печати (из рекомендуемого списка ВАК) и 11 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 161 странице, включая введение, 5 глав, выводы, список литературы (196 источников) и приложения (3 рисунка и 6 таблиц). Работа содержит 36 рисунков и 42 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 (обзор литературы) проведен анализ литературных данных, рассмотрены направления и подходы при решении задач идентификации пищевых продуктов различного происхождения. Особое внимание уделено технике элементного анализа, освещен широкий круг инструментальных методов и методик пробоподготовки в определении редких и редкоземельных элементов. Отдельная часть главы посвящена проблемам подготовки образцов современным тенденциям в области концентрирования и селективного извлечения микроэлементов, в том числе отмечены основные преимущества дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ).

Вторая глава содержит информацию о реагентах аппаратуре, используемых в работе, а также описаны условия измерения и методика эксперимента.

Минерализацию твердых образцов проводили в системе микроволнового разложения BERGHOFMWS-2 (Германия).

Определение элементов осуществляли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (PerkinElmer ELANDRCII), для повышения интенсивности измеряемого аналитического сигнала ввод пробы осуществляли с помощью ультразвуковой распылительной камеры мембранного типа (SETACU5000AT⁺, Омаха, США).

Влияние спектральных помех на сигналы редкоземельных элементов устраняли коррекцией значений соответствующих интенсивностей сигналов согласно уравнениям:

$$m = M^+ + M_{-16}O^+ + M_{-17}OH^+ \quad (1)$$

$$M_{-16}O^+ = M_{-16}^+ \cdot K_{\left(\frac{M_{-16}}{M^+}\right)} \left(\frac{M'O}{M^+}\right) \quad (2)$$

$$M_{-17}OH^+ = M_{-17}^+ \cdot K_{\left(\frac{M_{-17}}{M^+}\right)} \left(\frac{M'O}{M^+}\right) \quad (3)$$

где m - суммарная интенсивность сигнала на массе; M^+ - интенсивность сигнала определяемого изотопа; $M_{-16}O^+$, $M_{-17}OH^+$ - интенсивности сигналов полиатомных наложений; $K_{\left(\frac{M_{-16}}{M^+}\right)}$, $K_{\left(\frac{M_{-17}}{M^+}\right)}$ - коэффициенты, определяемые ежедневно по стандартным растворам; $\left(\frac{M'O}{M^+}\right)$ - уровень оксидов нормирующего элемента.

Для учета вклада помех в общую интенсивность (1) были определены уровни сигналов интерференций (2) и (3). В качестве опорного элемента выбран торий, поскольку его аналитический сигнал не подвержен спектральным помехам, кроме того Th сопутствует редкоземельным элементам и всегда присутствует в исследуемых образцах.

Оптимизацию скорости потока распыления газа и напряжения ионной оптики осуществляли с использованием растворов, содержащих 10 мкг/л РЗЭ и урана.

Последовательность эксперимента состояла из трех этапов: дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, ИСП-МС измерения. В случае твердых проб ДЖЖМЭ предшествует процедура микроволнового разложения.

На первом этапе жидкую пробу объемом 30 мл помещали в пластиковый флакон из полипропилена с коническим дном объемом 50 мл, добавляли буферный раствор для стабилизации pH и с помощью шприца вводили экстрагирующую смесь, состоящую из диспергента (метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил), комплексанта (ПАН) и извлекающей фазы (хлороформ, четыреххлористый углерод). Полученную эмульсию центрифугировали в течение 8 мин при 5000 об мин⁻¹ (MPW-260R, Поль-

ша.). Органическую фазу отбирали микрошприцем объемом 1,00 мл (Hamilton, США) и переносили в стеклянный флакон емкостью 10 мл.

Второй этап. К сухому остатку, упаренному при 110 °С, добавляли 1 мл конц. HNO₃, 300 мкл 30 %-ного H₂O₂ и упаривали досуха при 140 °С.

На третьем этапе к сухому остатку добавляли 5,0 мл 3 %-ного раствора HNO₃, содержащего 5 мкг/л Ru, Re, Ir в качестве внутренних стандартов. Далее проводили определение методом ИСП-МС.

Твердые объекты. Навеску образца растительного происхождения массой 300-500 мг помещали во фторопластовый стакан для микроволнового разложения объемом 60 мл, добавляли 5 мл 60 %-ного раствора азотной кислоты и 3 мл 35 %-ного пероксида водорода. Раствор, полученный после разложения, упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 30 мл деионизированной воды, и затем проводили процедуру микроэкстракции.

Для характеристики эффективности процесса пробоподготовки использовали коэффициент концентрирования (*K*) и степень извлечения (*R*, %), рассчитываемые по формулам :

$$K = \frac{c_x}{c_0} = 0,01 \cdot R \cdot \frac{V_0}{V_x}, \quad R = \frac{c_x V_x}{c_0 V_0} \cdot 100, \quad \text{где } c_x \text{ и } c_0 - \text{концентрация аналита в конечном}$$

анализируемом растворе и в исходной пробе; *V_x* и *V₀* – восстановленный (концентрат) и исходный объем пробы.

Третья глава диссертации посвящена оптимизации условий дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции. На первом этапе исследования было выбрано максимально эффективное сочетание вспомогательных компонентов микроэкстракции. Основными компонентами в дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции из водных сред являются:

1. Экстрагент – органический растворитель, плохо или совсем не смешивающийся с водой;
2. Комплексант – как правило, органическое вещество сложного состава, образующее с аналитом комплексное соединение, способное переходить в органическую фазу (экстрагент).
3. Диспергент (диспергирующий растворитель) – органический полярный растворитель, хорошо смешивающийся с водой и способный растворять экстрагент.

Выбор сочетания экстрагент-комплексант. Основные требования к экстрагирующей фазе – это наличие более высокой плотности относительно воды и способность эффективно экстрагировать органические комплексы РЗЭ. Названным критериям удовлетворяют четыреххлористый углерод (CCl₄), хлороформ (CHCl₃) и бромбензол (C₆H₅Br). Установлено, что из девяти возможных вариантов экстрагент-комплексантсочетания 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола с четыреххлористым углеродом или трихлорметаном обладают максимальной эффективностью экстракции (табл.1).

Таблица 1.

Средняя степень извлечения РЗЭ, % (*n*=3; *P*=0,95)

Хелат. аг. / Экстрагент	ПАР	ПАН	ДДТК
CCl ₄	54±10	80±3	43±4
CHCl ₃	12±2	65±6	23±4
C ₆ H ₅ Br	3±1	32±8	11±2

Выбор экстрагирующей смеси (диспергент – экстрагент). Выбор подходящего диспергента проводили из ацетона, ацетонитрила, этанола и метанола. Установлено, что наиболее высокие и близкие между собой степени извлечения соответствуют смесям «хлороформ-этанол» и «хлороформ-метанол» (рис.1), однако, по причине доступности и безопасности, в дальнейшем в качестве диспергирующего растворителя использовали этанол.

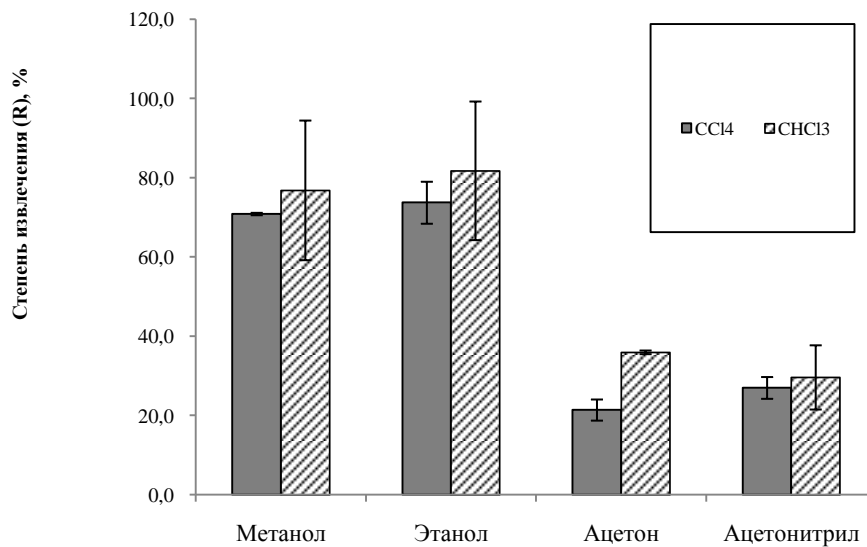


Рис.1. Средняя степень извлечения РЗЭ при использовании хлороформа и четыреххлористого углерода в качестве экстрагентов ($n=3$, $P=0,95$).

На следующем шаге для выбранных компонентов микроэкстракции была проведена количественная оценка параметров, отражающих условия извлечения элементов. С этой целью были построены зависимости эффективности экстракции (степени извлечения) от объемов экстрагента, диспергента, буферного раствора, количества комплексанта, ионной силы раствора и времени экспозиции. Исследование основных параметров ДЖЖМЭ проводили методом пошагового изменения одной переменной при фиксированных значениях других, что позволило изучить поведение системы и оценить интервалы, внутри которых находятся максимумы эффективности экстракции. Полученные характеристики применяли для задания граничных условий при математическом моделировании.

Влияние диспергента. Объемы этанола и хлороформа были эмпирически подобраны таким образом, чтобы тестовый раствор образовывал относительно устойчивую эмульсию. Смесь 5 мл этанола, содержащая 0,5 мл хлороформа, была выбрана в качестве исходной.

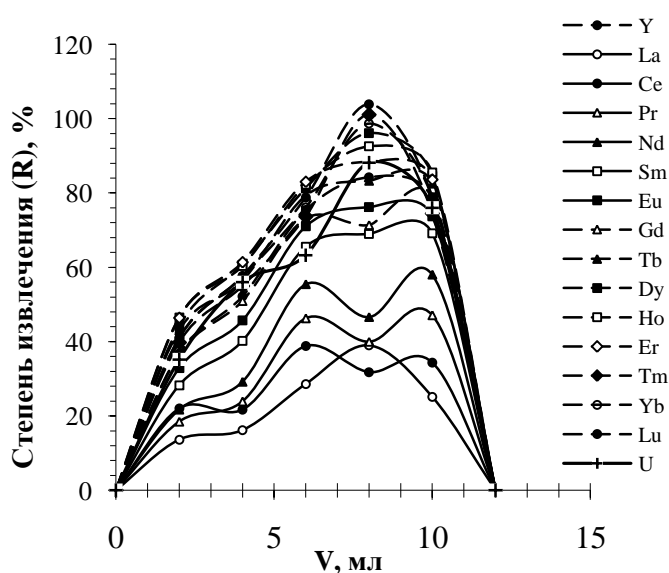


Рис. 2. Зависимость степени извлечения РЗЭ и U от количества вводимого диспергента. Условия экстракции: объём образца - 20 мл; буферный раствор - 3 мл (pH=9,0); экстрагент (CHCl₃) - 500 мкл; ПАН - 800 мкл (10 мМ этанол : ацетон 4 : 1); концентрация РЗЭ - 500 нг/л, коэффициент концентрирования - 4 ($n=3$, $P=0,95$).

Максимальные коэффициенты извлечения (рис.2) были достигнуты при 6 и 10 мл этанола для элементов цериевой подгруппы и при 8 мл – для иттриевой подгруппы и лантана. Следует отметить, что с увеличением объема диспергента количество осаждаемой органической фазы уменьшается. С уменьшением объема этилового спирта снижается устойчивость эмульсии, при введении 2 мл она практически не образуется, происходит быстрое расслоение, эффективность экстракции резко снижается.

Влияние экстрагента было изучено на смесях, содержащих от 300 до 1200 мкл хлороформа при сохранении постоянного объема этанола, равного 8,0 мл (рис. 3).

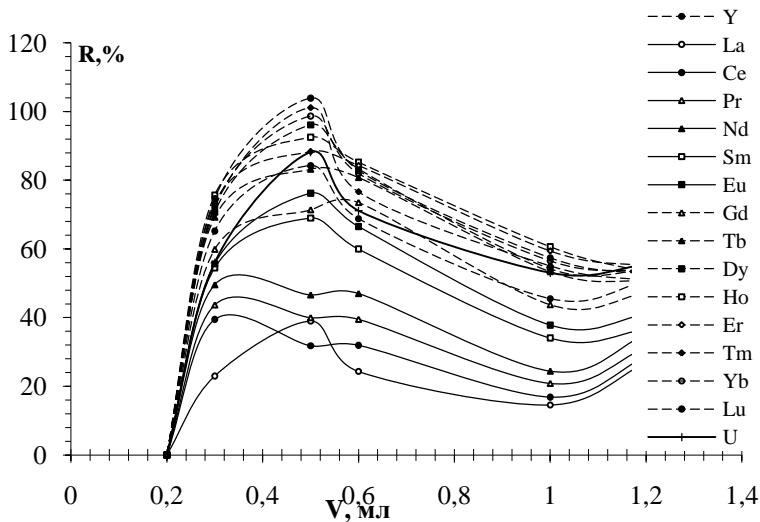
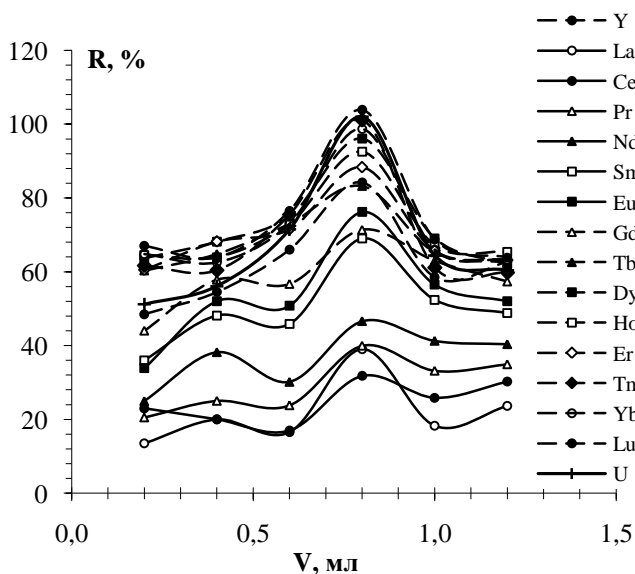


Рис. 3. Зависимость степени извлечения РЗЭ от количества водимого экстрагента (профиль по элементам). Условия экстракции: объём образца - 20 мл; диспергент (C₂H₅OH) - 8мл; ПАН-0,8 мл (10 мМ); буферный раствор -3,0 мл (pH=8,8); концентрация РЗЭ - 500 нг/л, коэффициент концентрирования - 4.

Установлено, что в данных условиях степени извлечения РЗЭ, как функции объема экстрагента, представляют собой распределение, близкое к унимодальному, с максимумом в значении около 500 мкл. Выше оптимального значения происходит насыщение и затем постепенное снижение эффективности экстракции вследствие обратного перехода комплексов РЗЭ в раствор образца.

Влияние комплексанта. В качестве комплексанта использовали 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), который связывает ионы определяемых элементов в хелатные комплексы.



Изучено влияние концентрации ПАН на полноту извлечения РЗЭ. На рис. 4 представлена зависимость степени извлечения от количества добавленного комплексанта, объем которого варьировали от 0,2 до 1,2 мл (10 мМ).

Рис. 4. Зависимость степени извлечения от количества вводимого раствора ПАН. Условия экстракции: объём образца - 20 мл; диспергент (C₂H₅OH) - 6мл; экстрагент (CHCl₃) - 600 мкл; буферный раствор - 3,0 мл (pH=9,1); концентрация РЗЭ - 500 нг/л, коэффициент концентрирования - 4 ($n=3$, $P=0,95$).

Согласно полученным данным эффективность извлечения достигает максимума при объеме 0,8 мл. Дальнейшее повышение объема раствора **ПАН** приводит к насыщению им органической фазы, и вследствие конкурентных процессов за свободный объем экстрагента происходит снижение эффективности экстракции.

Влияние pH. Значение pH среды играет важную роль в формировании хелатных комплексов металлов и, следовательно, в значительной степени определяет эффективность процесса **ДЖЖМЭ**. Формирование комплексов, способных к экстракции в условиях **ДЖЖМЭ**, происходит в диапазоне pH от 8,0 до 9,5. Серия растворов, содержащих аммонийную буферную смесь в объеме от 0,5 до 6,0 мл, была подвергнута процедуре **ДЖЖМЭ**. Результаты исследования данного параметра представлены на рис. 5.

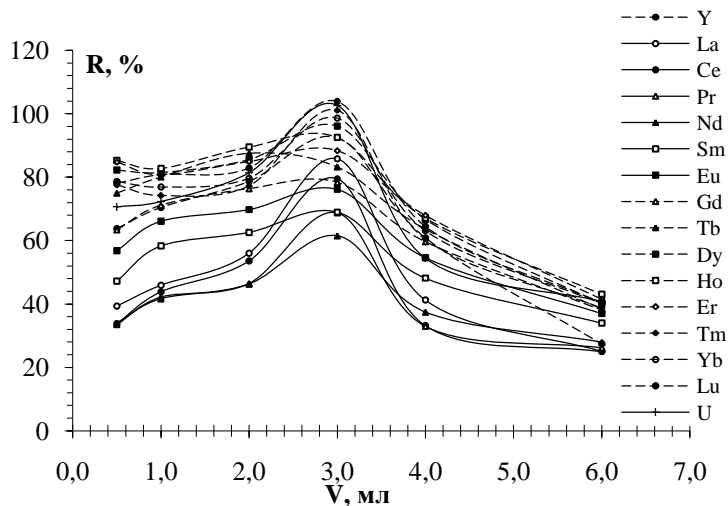


Рис.5. Зависимость степени извлечения **РЗЭ** от объема вводимого буфера ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$; $\text{pH}=8.8$). Условия экстракции: объем образца - 20 мл; диспергент ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) - 8мл; экстрагент (CHCl_3) - 500 мкл; **ПАН** - 800 мкл (10 мМ этанол : ацетон 4 : 1); концентрация **РЗЭ** - 300 нг/л, коэффициент концентрирования - 4 ($n=3$, $P=0,95$).

В диапазоне от 2,0 до 4,0 мл обнаружен ярко выраженный максимум. На представленной зависимости отсутствует область насыщения, следовательно, после некоторого критического значения следует спад эффективности экстракции. Таким образом, введение избытка буферной смеси недопустимо.

Влияние ионной силы раствора. Известно, что присутствие сравнительно высоких концентраций электролитов в таких системах вызывает эффект высаливания, который уменьшает растворимость экстрагента и способствует большему выходу органической фазы на этапе центрифугирования.

С другой стороны, снижается стабильность эмульсии в **ДЖЖМЭ**, а также возможны потери экстрагента на стенках сосуда за счет высокого поверхностного натяжения водной фазы. Влияние ионной силы раствора оценивали по модельным растворам, содержащим 300 нг/л определяемых элементов и 0, 1, 2, 5, 10 и 15 г/л хлорида натрия (рис.6).

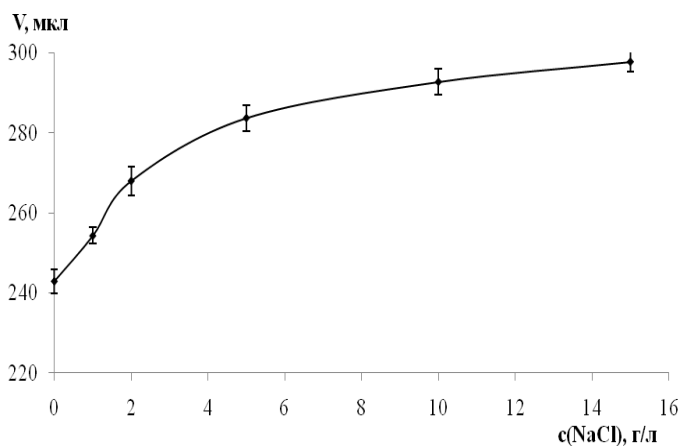


Рис. 6. Зависимость объема выхода органической фазы от ионной силы раствора в пересчете на концентрацию NaCl ($n=3$, $P=0,95$).

В каждый раствор объемом 20 мл при $\text{pH}=9,0$ вводили смесь 500 мкл хлороформа и 5 мл этанола. Критерием оценки являлся объем

выхода органической фазы после процесса микроэкстракции. Установлено, что в диапазоне концентраций NaCl от 0 до 15 г/л существенных потерь органической фазы при экстракции не наблюдается.

Продолжительность экстракции в методе ДЖЖМЭ определяется с момента ввода экстрагирующей смеси в пробу и до начала процесса извлечения органической фазы (или окончания центрифугирования). Установлено, что в интервале от 0 до 20 мин время выдержки существенно не сказывается на эффективности извлечения (рис. 7а).

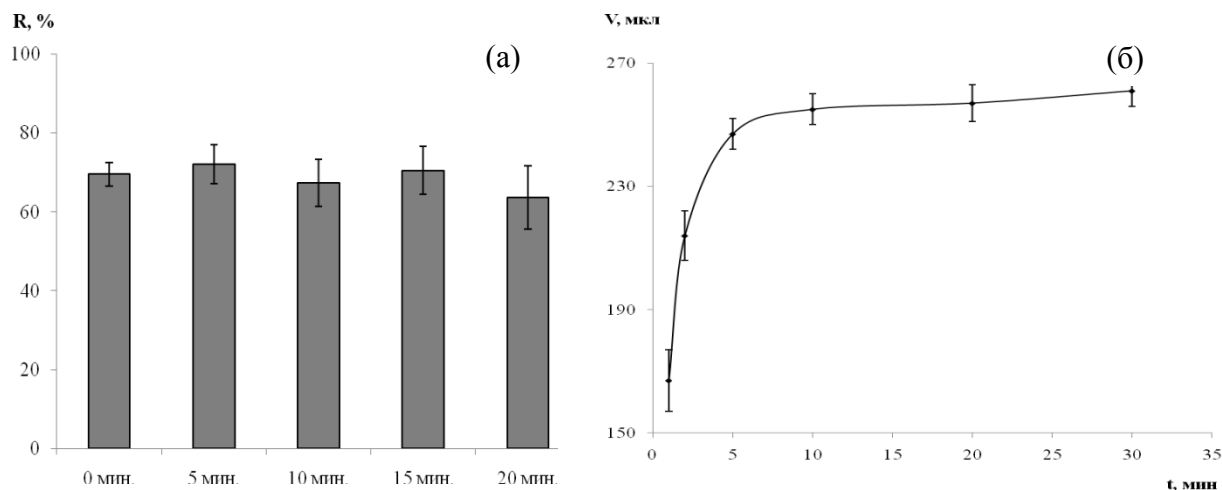


Рис. 7. Зависимость средней степени извлечения от времени выдержки (а) и центрифугирования (б) ($n=3$, $P=0,95$).

Эмульсия обладает обширной площадью контакта фаз, поэтому переход комплексов РЗЭ в капли осуществляется очень быстро. Лимитирующим фактором является процесс центрифугирования, так как требуется определенное время для разрушения стойкой эмульсии и расслоения фаз. Установлено, что при 5000 об/мин достаточно ≈ 8 мин до количественного осаждения органической фазы (рис. 7б).

На третьем этапе осуществлено математическое моделирование эффективности ДЖЖМЭ и оптимизация параметров микроэкстракции. Построение адекватной математической модели проводилось в несколько стадий:

1. Скрининг основных параметров и выделение наиболее значимых факторов.
2. Построение центрального композиционного плана (ЦКП) с ядром дробного факторного эксперимента (ДФЭ) и пятью уровнями.
3. Расчет математической модели методом ответной поверхности.

Скрининг факторов (регрессионная модель первого порядка). В качестве матрицы для скрининга использовали дробный факторный эксперимент (ДФЭ) типа 2_{III}^{7-4} (или план Плакетта-Бермана). Названная схема позволяет работать с двумя уровнями для каждой переменной, но при этом требуется значительно меньше экспериментальных данных (на единицу больше числа параметров - 8). В связи с этим, план является «насыщенным», поэтому обладает низким разрешением (III), и с его помощью можно оценить только общие эффекты. Уравнение модели, таким образом, содержит только линейные члены:

$$Y = b_0 + b_1S + b_2D + b_3E + b_4Ch + b_5pH + b_6I + b_7T$$

Каждой из семи переменных были присвоены верхние (+1) и нижние (-1) значения, на основании которых составлена матрица плана.

Объем выхода органической фазы (V_{ph}) и средняя степень извлечения (R_g) были выбраны в качестве функций (откликов). Чем больше выход органической фазы, тем

меньше потери и погрешности при экстракции РЗЭ и U. Аналогичная тенденция свойственна параметру R_g , который отражает эффективность ДЖЖМЭ. Значение R_g определяется как средняя (медиана) степень извлечения в группе.

Модели, построенные на нормированных данных, применяли для проверки статистической значимости параметров и оценки их вклада в изменение отклика (функции). Модели с исходными значениями отражают количественные соотношения параметров. Подгонку модели проводили методом множественной линейной регрессии (МЛР). Чтобы исключить статистически незначимые факторы, использовался алгоритм «пошагового исключения» с уровнем значимости $p > 0,05$. Абсолютные величины коэффициентов b_0 - b_7 , рассчитанные по стандартизированным данным, определяют значимость соответствующего параметра для модели. На диаграммах (рис. 8) представлены распределения коэффициентов - чем дальше находится коэффициент от линии нормального распределения, тем больше значимость фактора.

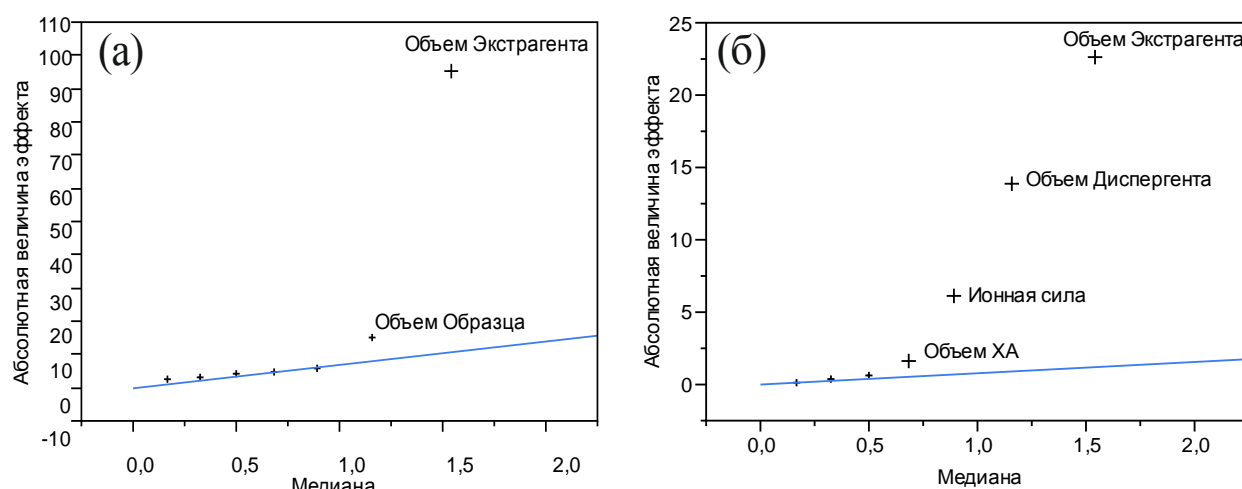


Рис.8. Распределение коэффициентов регрессии, модель V_{ph} (а) и модель R_g (б).

Коэффициент детерминации R^2 зависит от числа переменных в модели, поэтому для сравнения качества подгонки модели с разным числом факторов применяли скорректированный коэффициент детерминации R^2_{adj} . Способность модели к адекватному прогнозированию оценивали параметром R^2_{pred} , рассчитанным из остатков регрессионной модели.

Таким образом, параметры R^2 , R^2_{adj} , R^2_{pred} совместно позволяют получить общее представление соответствия модели. В данном исследовании разница между величинами приемлема, абсолютные значения R^2_i составляют более 0,9.

По построенным моделям: $V_{ph} = 13,6 - 1,19S + 0,71E$

$$R_g = 2,6 + 18,5D + 0,17E + 0,02Ch - 1,36I$$

можно сделать следующие выводы:

- на выход органической фазы (V_{ph}) основное влияние оказывают объемы пробы (S) и вводимого экстрагента (E);

- для эффективности экстракции, оцениваемой по параметру R_g , влияние факторов уменьшается в ряду: объем экстрагента (E) > объем диспергента (D) > ионная сила (I) > количество комплексанта (Ch) > объем пробы (S) > время экспозиции (T) >> pH (pH). Полученные данные коррелируют с результатами, полученными ранее методом пошагового изменения одной переменной при фиксированных значениях других.

Применение скрининга позволило сократить количество переменных и, тем самым, снизить размерность модели, время и трудозатраты эксперимента.

Центральный композиционный план второго порядка (ЦКП). Наиболее распространённым способом построения моделей второго порядка с целью оптимизации и прогноза является метод ЦКП. Факторный план ЦКП вида 2_R^{k-p} (где $k=5$ число факторов; $p=1$ – показатель дробной части; $R=5$ (V) разрешающая способность ядра ЦКП) состоит из трех частей: ядро ДФЭ с дробной репликой 2^{5-1} (16 точек) и значениями уровней -1 и 1; так называемые аксиальные точки $2k$ (10) со значениями уровней -2 и 2; центральные точки (6) с уровнем 0.

Составленный ЦКП содержит 32 экспериментальные точки. Следует отметить, что для целей оптимизации ЦКП был построен как равномер-ротатабельный центральный композиционный план (РЦКП). Ротатабельное планирование позволяет предсказывать с одинаковой точностью значение функции отклика.

Метод ответной поверхности, основанный на РЦКП второго порядка, построен на регрессионной модели вида:

$$Y = b_0 + b_1D + b_2E + b_3Ch + b_4pH + b_5I + b_6D^2 + b_7E^2 + b_8Ch^2 + b_9pH^2 + b_{10}I^2 + b_{11}D \times E + b_{12}D \times Ch + b_{13}D \times pH + b_{14}D \times I + b_{15}E \times Ch + b_{16}E \times pH + b_{17}E \times I + b_{18}Ch \times pH + b_{19}Ch \times I + b_{20}I \times pH,$$

где величина $Y = V_{ph}, R_i$,- функции откликов, являющиеся значениями объёмов выхода органической фазы и степенями излечения РЗЭ и U соответственно.

В ходе исследования было смоделировано 17 ответных поверхностей. 16 уравнений второго порядка описывают поведение функции отклика – степени извлечения R_i , индивидуально для каждого элемента. Ещё одно уравнение рассчитано для функции отклика – объём выхода органической фазы V_{ph} . Вычисление коэффициентов уравнений регрессии проводили методом наименьших квадратов в итерационном алгоритме «с пошаговым исключением» и уровнем значимости $p > 0,05$. Установлено, что некоторые коэффициенты функций откликов для элементов Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu обладают несущественными отклонениями от установленного уровня значимости, поэтому они также включены в модели.

Как и в случае скрининга, качество моделей оценивали по параметрам $R^2, R^2_{adj}, R^2_{pred}$. Остаточная дисперсия для каждой функции отклика находится на приемлемом уровне.

Сравнение функций отклика V_{ph} первого и второго порядка подтверждает, что на объём выхода органической фазы (при объёме пробы 30 мл) в значительной степени влияет начальное количество экстрагента в смеси. Дополнительно из уравнения второго порядка установлено влияние диспергента, рН-среды и совместного эффекта ионной силы раствора и рН, которые оцениваются квадратичными членами и взаимодействием ($pH \times I$) соответственно. Установлено, что от концентрации комплексанта объём выхода органической фазы не зависит, данный результат подтверждается многочисленными экспериментальными наблюдениями и логически обоснован.

Поиск оптимальных условий проводили методом интерактивной графической оптимизации. Суть метода заключается в построении 2М проекции значений функции i -ого отклика от комбинации двух факторов. Для 16 функций (15 РЗЭ и U) и 5 факторов общее количество проекций составило 160. Парная комбинация факторов позволяет создать 10 блоков с 16 проекциями в каждом из них. Оптимизация сводилась к последовательному совмещению поверхностей в каждом блоке до тех пор, пока на 2М-диаграмме изолинии максимумов каждой поверхности не пересекутся в некоторой точке (или её окрестности), координаты которой являются оптимальными значениями для соответствующей пары параметров. Результаты оптимизации представлены в табл.2.

Оптимальные значения параметров ДЖЖМЭ

Параметр		Оптимальное значение	
Обозначение	Расшифровка	R_i	V_{ph}
D	Объём диспергента, мл	8,2	6,5
E	Объём экстрагента, мкл	514	690
Ch	Объём раствора комплек- санта (ХА), мкл	525	522
pH	pH	8,6	8,7
I	Ионная сила (NaCl, г/л)	6,5	8,9

Анализ данных показал, что оптимальные условия функций откликов являются взаимоисключающими: меньшему значению выхода органической фазы соответствует большая степень извлечения РЗЭ и U. Использование оптимальных значений функции R_g в качестве входных параметров функции V_{ph} позволило определить теоретический выход органической фазы в оптимальных условиях экстракции. Данное значение составило $V_{ph} = 218$ мкл и лежит выше ранее определённого критического соотношения $V_{ph} < 50$ мкл, при достижении которого возникают трудности, связанные с количественным отбором фазы, увеличением погрешностей определения.

Валидация. Для оценки сходимости результатов было выполнено 10 параллельных определений РЗЭ и U с применением ДЖЖМЭ в оптимальных условиях, рассчитанных из эмпирической зависимости.

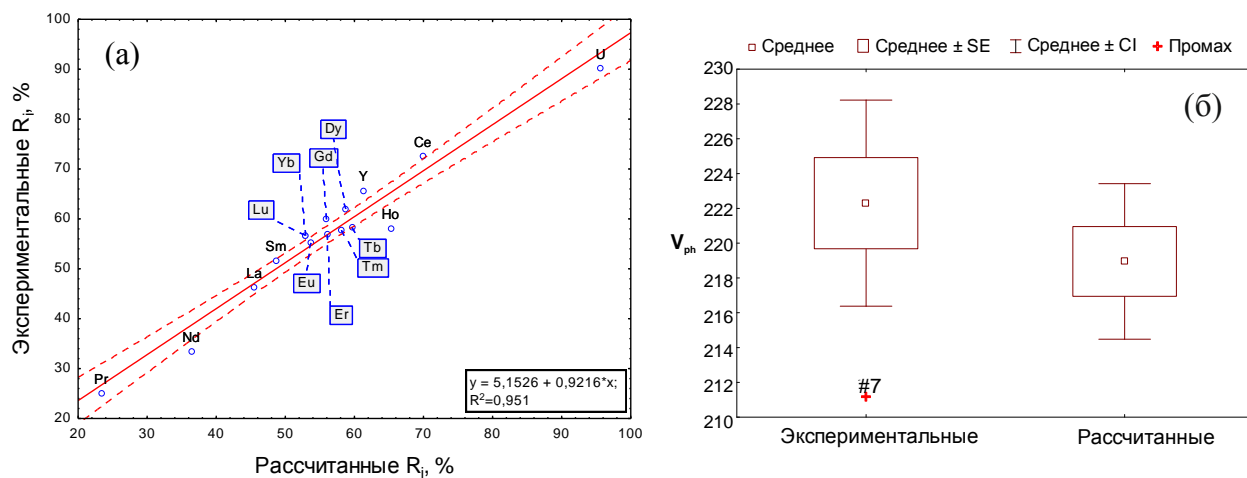


Рис.9. Результаты валидации: степени извлечения (а), выход органической фазы (б).

Сравнение данных проводили методом дисперсионного анализа. Установлено, что коэффициент детерминации уравнения регрессии между полученными и предсказанными значениями степеней извлечения (R_g) составил $R^2 = 0,951$ (рис.9а). Полученные данные укладываются в доверительный интервал 95 %. Идентичность результатов по функции отклика V_{ph} по тесту Стьюдента составила 0,31 при $\alpha = 0,05$. (рис.9б)

Четвертая глава посвящена оптимизации условий измерения и определению метрологических характеристик разработанной методики определения РЗЭ и U. Поскольку для аналитов с низкими содержаниями характерна зависимость интенсивности сигнала от состава матрицы, то для компенсации несектральных помех была разработана схема внутренней стандартизации.

Выбор внутренних стандартов. Известно, что элемент, используемый в качестве внутреннего стандарта, не должен содержаться в исследуемом образце, значения

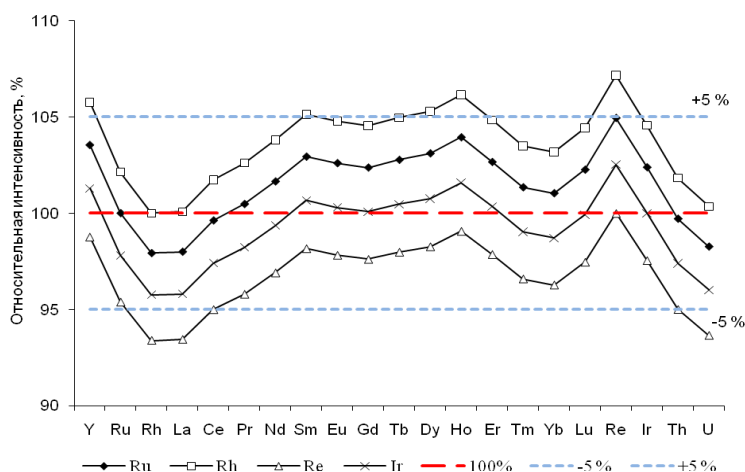
массы и первого потенциала ионизации должны быть максимально близки к таковым для определяемых элементов, кроме того внутренний стандарт не должен быть подвержен спектральным интерференциям. Указанным требованиям удовлетворяют следующие элементы: Ru, Rh, Re, Ir.

Исследование проведено на модельных смесях, содержащих по 300 нг/л РЗЭ, U, Re, Rh, Ir, Ru с концентрацией матричных элементов (NaCl) 0, 50, 100, 200, 500 и 1000 мг/л. Для каждой серии растворов в группе по внутренним стандартам характерен рост величины стандартного отклонения (s) (табл.3). Таким образом, чем насыщеннее и сложнее состав матрицы, тем выше погрешности определения. Дальнейшее применение дисперсионного анализа выявило, что внутри групп по концентрациям (в отдельности и суммарно) дисперсия является однородной, следовательно, прецизионность (воспроизводимость) результатов по всем исследуемым внутренним стандартам одинакова. Оценку точности (близости результатов к истинному значению), а также степень различия в применении разных внутренних стандартов, осуществляли с помощью теста Стьюдента.

Таблица 3.

Относительная интенсивность аналитических сигналов для различных внутренних стандартов ($n=3, P=0,95$)

NaCl, мг/л	Ru		Rh		Re		Ir	
	Среднее	s	Среднее	s	Среднее	s	Среднее	S
50	101	1,4	103	1,5	96	1,4	98	1,4
100	104	2,0	105	2,0	95	1,8	97	1,8
200	101	2,1	105	2,2	96	2,0	99	2,1
500	102	2,8	104	2,8	97	2,6	98	2,7
1000	98	4,1	100	4,2	98	4,1	102	4,3
Всего	101	3,3	103	3,2	97	2,8	99	3,1



Из рис.10 видно, что компенсация помех происходит неоднородно, поэтому применение одного элемента для внутренней стандартизации недостаточно.

Рис. 10. Средние значения относительной интенсивности аналитического сигнала в пересчете на соответствующий внутренний стандарт

Принимая во внимание статистическую значимость различий между средними значениями в группах по внутренним стандартам, можно сказать, что все четыре стандарта обеспечивают разные по точности результаты. Для устранения помех с редкоземельных элементов (La-Lu) была применена линейная интерполяционная формула коррекции, использующая одновременно два внутренних стандарта (рутений и рений):

$$I_{ij}^* = I_{ij} / R_{ij}$$

где I_{ij}^* – скорректированная интенсивность аналитического сигнала, I_{ij} – интенсивность сигнала i -ого элемента в j -ом образце, R_{ij} – поправочный коэффициент, рассчитанный по алгоритму:

$$R_{ij} = m_j \times M_i + b_j$$

$$m_{ij} = (R_{Re,j} - R_{Ru,j}) / (M_{Re} - M_{Ru})$$

$$b_j = R_{Ru,j} - m_j \times M_{Ru}$$

где $R_{Re,j}$ и $R_{Ru,j}$ определяются по стандартным растворам, M_{Re} и M_{Ru} – массы изотопов внутренних стандартов. Коррекцию сигналов иттрия и урана проводили классическим методом внутренней стандартизации по изотопам ^{101}Ru и ^{192}Ir соответственно.

Погрешность результатов, полученных после компенсации помех и дрейфа по внутренним стандартам, с учетом разброса значений по элементам не превышает 5% при $P=0,95$ (рис.11).

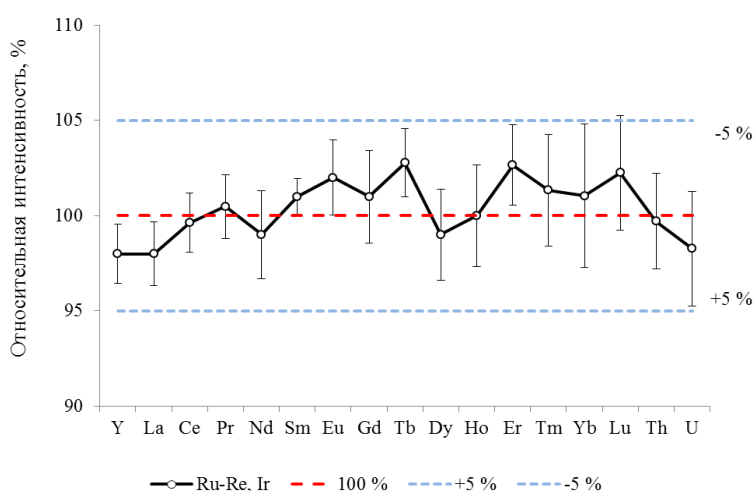


Рис.11. Уровни погрешностей определения РЗЭ и U после применения внутренней стандартизации.

Таким образом, сочетание классического и интерполяционного алгоритма коррекции позволило эффективно компенсировать неспектральные помехи одновременно для 16 элементов (Y, La, Lu, U), задействовав только три опорные массы в качестве внутренних стандартов (^{101}Ru , ^{186}Re и ^{192}Ir).

Метрологические характеристики. Пределы обнаружения ($c_{мин}$) и определения (c_n) рассчитаны с использованием рекомендаций ISO 11843-2:2000:

$$c_{мин} = 2 \cdot \frac{t_{(1-\alpha, n-2)} S_{yx}}{b} \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{J \cdot I} + \frac{\overline{c^2}}{\sum (c_i - \overline{c})^2} \right)^{1/2}$$

$$c_n = 3.3 \cdot c_{мин}$$

где I – количество точек градуировочного графика (b); J – число повторных измерений калибровочного стандарта (2); K – число измерений неизвестного образца (1); $n = J \cdot I - 2$ – количество степеней свободы; c_i – концентрация i -ого стандарта; S_{yx} – стандартная погрешность линейной регрессии; b – коэффициент наклона градуировочного графика, построенного по методу наименьших квадратов; t – коэффициент Стьюдента при $\alpha = 0,05$.

Метрологические характеристики методики представлены в табл.4. Градуировочные характеристики линейны в диапазоне 10(100) – 1000 нг/л, пределы обнаружения составили 3–32 нг/л. Коэффициент концентрирования составил 2,2 – 7,7 (при объеме пробы 30 мл и восстановленном концентрате 3,5 мл).

Правильность методики проверена методом «введено-найдено» на реальных образцах природных минеральных вод с различной степенью минерализации от 0,4 до 7 г/л (Рычал-Су, Архыз).

Таблица 4.

Метрологические характеристики методики определения РЗЭ и U

(s, рассчитано при добавке 150 нг/л, n = 10, P = 0,95)

Элемент	$c_{мин}$, нг/л	c_n , нг/л	Уравнение графика, $y=bx+a$	R^2	K	$s_r(\%)$
Y	14	46	37,5x+186	0,9998	5,6	3,3
La	8,0	25	6,96x+355	0,9999	4,0	3,5
Ce	5,0	14	189x+567	0,9982	6,2	3,4
Pr	10	31	150x+193	0,9925	2,2	2,6
Nd	3,0	10	53,0x+75,6	0,9991	2,9	2,7
Sm	5,0	15	42,9x+107	0,9981	4,4	3,3
Eu	30	95	350x+197	0,9992	4,7	3,9
Gd	25	81	7,3x+90,6	0,9994	5,1	2,3
Tb	27	85	108x+834	0,9894	5,0	1,8
Dy	23	73	9,5x+183	0,9895	5,3	4,2
Ho	17	52	32,4x+240	0,9998	5,0	1,9
Er	24	77	21,5x+98,9	0,9995	4,9	2,1
Tm	32	102	28,8x+113	0,9991	4,9	1,6
Yb	20	62	24,8x+135	0,9997	4,9	2,0
Lu	7,0	21	34,9x-32,4	0,9999	4,9	1,6
U	3,1	10,2	13,2x-265	0,9874	7,7	3,0

В каждый образец была введена добавка редкоземельных элементов и урана до концентрации 250 нг/л, которые затем подвергли процедуре ДЖЖМЭ. В оптимальных условиях величины степеней извлечения для проб минеральной воды составили 95 – 104 % ($s_r \leq 0,06$) (табл.5).

Таблица 5.

Правильность методики определения РЗЭ и U

(добавка 250 нг/л РЗЭ, n = 5, P = 0,95)

Элемент	Найдено в воде № 1 ^a , нг/л	Найдено с добавкой, нг/л	Степень из- влечения R, %	Найдено в воде № 2 ^b , нг/л	Найдено с добав- кой, нг/л	Степень извлечения R, %
Y	79±5	316±9	95±4	59±6	317±8	103±4
La	73±4	320±12	99±5	< c_n	246±9	98±4
Ce	130±7	385±7	102±4	114±8	361±8	99±5
Pr	42±5	296±7	102±3	< c_n	258±8	103±3
Nd	41±6	287±8	98±4	45±4	297±5	101±3
Sm	92±8	350±12	103±6	61±5	300±4	96±3
Eu	214±10	480±10	103±6	77±5	318±9	96±4
Gd	< c_n	243±8	97±3	< c_n	244±6	98±2
Tb	< c_n	245±6	98±2	< c_n	253±5	101±2
Dy	110±12	340±15	95±6	< c_n	259±6	104±2
Ho	66±12	326±5	104±3	< c_n	257±6	103±2
Er	55±4	295±4	96±2	< c_n	248±7	99±3
Tm	< c_n	256±4	102±2	< c_n	256±6	102±2
Yb	70±5	255±5	97±3	< c_n	255±5	102±2
Lu	< c_n	253±5	101±2	< c_n	246±5	98±2
U	322±12	559±18	95±3	188±4	428±8	96±2

Примечание: ^a Вода №1 – Рычал-Су (общая минерализация 3,5-7,0 г/л)^b Вода №2 – Архыз (общая минерализация 0,35-0,8 г/л)

В табл.6представлены результаты ДЖЖМЭ природной минеральной воды. Видно, что «сброс матрицы» по представленным макро- и микроэлементам осуществляется более чем на 92 %. Установлено, что медь и цинк склонны к совместному концентрированию с РЗЭ, однако в исследуемых объектах эти элементы не встречаются в значительных концентрациях и потому не оказывают существенного влияния на определяемые элементы даже в концентрированной форме.

Таблица 6.

Эффект «сброса матрицы» на примере природной минеральной воды («Нагутская-26»4,0-7,0 г/л).

Элемент	До экстракции, мг/л	После экстракции, мг/л	Удалено, %
Li	0,78	0,002	99,6
Na	1200	1,7	99,7
Mg	47,4	0,2	99,3
K	39	0,09	99,6
Ca	337	2,6	98,6
Fe	1,0	0,03	94,0
Cu	0,01	0,08	-*
Zn	0,12	0,2	-*
Rb	0,02	0,001	92,2
Sr	14,7	0,08	99,1
Cs	0,07	0,0002	99,5
Ba	0,06	0,002	92,8

Примечание- *- концентрируется вместе с РЗЭ

В целом методика характеризуется эффективным удалением матрицы, селективным извлечением 16 элементов одновременно, низкими пределами обнаружения и приемлемой воспроизводимостью результатов. В сравнении с обычными способами концентрирования ДЖЖМЭ проще в исполнении, значительно экономит время при подготовке проб, сводит к минимуму расходы органических растворителей и требует небольшого объема пробы для анализа.

Пятая глава посвящена практическому применению разработанной методики определения РЗЭ и U.V в качестве объектов исследования были выбраны природные минеральные воды, чай и кофе. Для выявления зависимостей между химическим составом исследуемых объектов и регионом их происхождения был проведен обзорный анализ. Из 70 определённых элементов методом дисперсионного анализа (ANOVA) были выбраны только такие, по которым существует ярко выраженное различие между объектами. В качестве метода идентификации (классификации) использован канонический дискриминантный анализ (КДА). Настройку метода проводили с помощью обучающих выборок (баз данных). Выбор значимых переменных (концентрации элементов) осуществляли пошаговым включением их в модель на основе F-статистики (с максимальным значением F). Переменные с низкими значениями F исключались из модели. На основе выбранных переменных рассчитаны дискриминантные функции. Статистическую значимость каждой дискриминантной функции оценивали по коэффициенту «лямбда Уилкса», который принимает значения от 1,0 (отсутствие дискриминационной способности) до 0,0 (абсолютная дискриминационная способность). Результаты классификации представлены в виде графиков, построенных в координатах значений основных дискриминантных функций (Root 1, 2...n) и

классификационной матрицы, отражающей точность процедуры классификации и степень разделения групп

Идентификацию природных минеральных вод проводили в двух вариантах: 1) географическая, 2) ассортиментная. В первом случае необходимо установить с помощью **КДА** страну происхождения, во втором определить бренд (марку, фирму производителя и т.д.), в том числе в пределах одной страны.

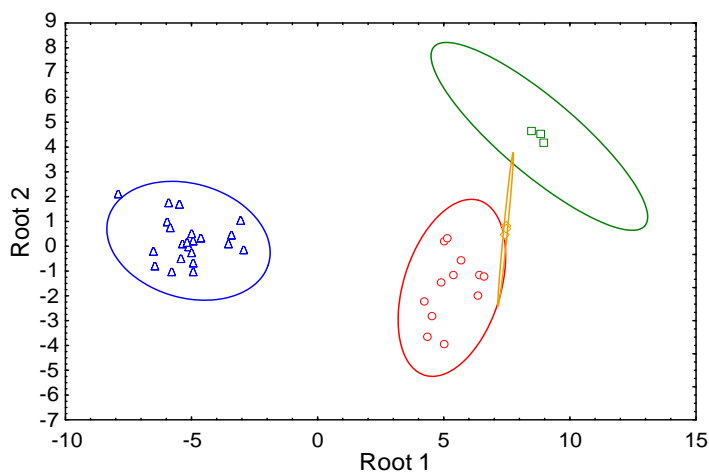
В качестве базы идентификации было выбрано 40 образцов минеральной воды наиболее известных брендов, представленных четырьмя странами: Франция, Италия, Латвия и Россия (табл.7).

Таблица 7.

Образцы природной минеральной воды

Бренд	Страна	Число проб	Всего
Livissima	Италия	3	12
SanBenedetto	Италия	3	
Vitasnella	Италия	3	
Maniva	Италия	3	
Mandali	Латвия	3	3
Perrier	Франция	3	3
Ессентуки 17	Россия	5	22
Ессентуки 4	Россия	4	
Нарзан	Россия	4	
Рычал-Су	Россия	4	
Липецкий бювет	Россия	5	

Анализ дисперсий выявил 12 значимых переменных: Li, Y, Sr, Rb, Cs, Ba, Ce, La, Nd, Sm, Eu, U. После настройки **КДА** из обучающих выборок были исключены La и Sr как избыточные, и получены три канонические дискриминационные функции. Значения функций рассчитаны по 10 переменным. Установлено, что первые две дискриминантные функции объясняют 99,2 % (значения $R_{cum.}$) различия между классами (рис.12).



○ Италия □ Латвия ◇ Франция △ Россия

Рис.12. Проекция группы в пространстве дискриминантных функций, отражающая распределение образцов природных минеральных вод по странам происхождения.

Согласно рисунку наибольшее удаление от остальных кластеров имеет группа вод из российских источников, что позволяет надежно идентифицировать их по выбранным элементам. Для вод, произведенных в Европе, характерно близкое расположение кластеров (групп).

Оценку модели на способность правильно проводить идентификацию неизвестных образцов осуществляли посредством процедуры перекрестной проверки. Результаты **КДА** и перекрестной проверки представлены в табл.8. Классификация по географическому происхождению

составила 100%. Доля правильно идентифицированных объектов с учетом перекрестной проверки составила 87,5 %.

Таблица 8.

Классификационная матрица
(классификация природных минеральных вод по региону происхождения)

Выборка	Страна	Италия	Латвия	Франция	Россия	Всего	Доля, %
Классификация	Италия	12	0	0	0	12	100
	Латвия	0	3	0	0	3	100
	Франция	0	0	3	0	3	100
	Россия	0	0	0	22	22	100
Перекрестная проверка	Италия	9	0	3	0	12	75
	Латвия	0	2	1	0	3	66
	Франция	1	0	2	0	3	66
	Россия	0	0	0	22	22	100

Ассортиментная идентификация была проведена на той же выборке, что географическая классификация. Построение дискриминантных функций осуществлено по 11 переменным. После выполнения алгоритма **КДА** было получено 10 дискриминантных функций, из которых первые три обладали статистической значимостью ($P_{cum} = 97\%$). Ниже представлена диаграмма, отображающая распределение образцов в группах по брендам (рис.13).

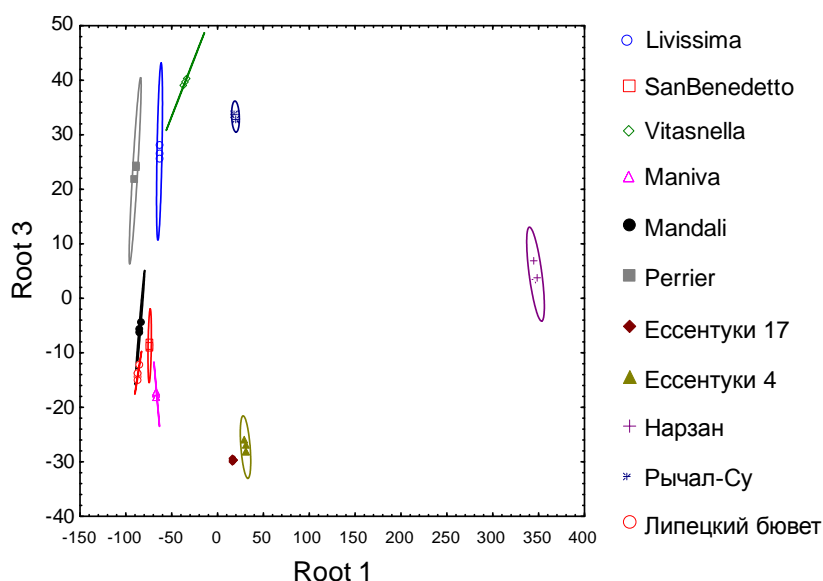


Рис.13. Распределение образцов минеральной воды в группах по бренду.

одни группы образуют, так называемые, скопления, другие стоят особняком. Например, вода Рычал-Су, судя по удаленности кластера, обладает наиболее оригинальным составом.

По результатам классификации 100% образцов удалось успешно распределить по маркам производителей и на 95% идентифицировать в ходе перекрестной проверки.

Чай и кофе. С целью нивелирования межвидового различия между сортами кофе в исследовании использовали только образцы сорта арабика, выращенные на терри-

Все представленные марки природной минеральной воды образуют достаточно компактные кластеры, не перекрывающиеся между собой. Исключение составляют образцы минеральной воды «Эссенуки 4» и «Эссенуки 17». Эти две группы незначительно соприкасаются друг с другом, что подтверждает их происхождение с близко расположенных территорий либо из мест с очень схожим химическим составом микроэлементов. Примечательно, что

ториях Йемена, Мексики и Бразилии. Из тех же соображений использовали только зеленый чай Индии, Китая и Шри-Ланки (табл.9).

Таблица 9.

Образцы кофе и чая

Объект	Страна производитель	Число проб	Всего
Кофе	Бразилия	6	14
	Мексика	5	
	Йемен	3	
Чай	Китай	5	15
	Шри-Ланка	5	
	Индия	5	

Анализом дисперсий выявлено для каждого типа объекта по 12 значимых переменных. После настройки КДА из обучающих выборок были исключены следующие избыточные переменные: чай – Rb, Nd; кофе – Nd, Pb. Расчет канонических дискриминантных функций был выполнен на основе десяти переменных: La, Y, Sr, Ce, Yb, U, Er, Pr, Dy, Gd – чай; Rb, Cs, Ce, Pb, Pr, Li, U, Eu, Y, Sr – кофе.

В каждой из выборок были получены две основные канонические функции, которые полностью объясняют различия между группами ($P_{cum.}=100\%$). Диаграммы распределения образцов по группам представлены на рис. 14.

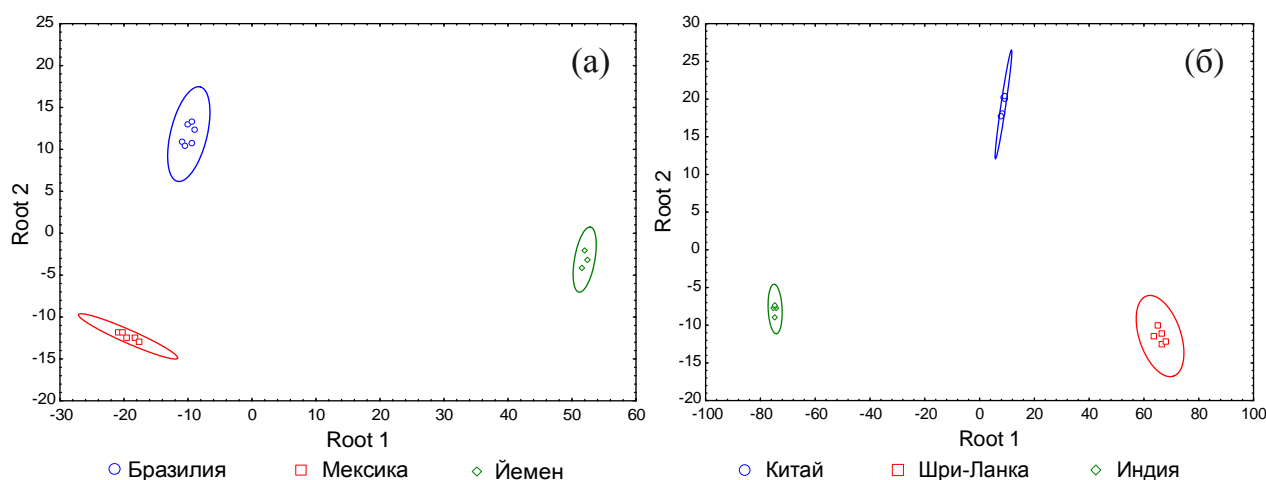


Рис.14. Канонические дискриминантные функции. Классификация объектов по географическому происхождению: кофе – а, чай – б

Для объектов растительного происхождения характерна высокая степень различия групп и относительно невысокий разброс значений внутри каждого класса. Классификация и перекрестная проверка по каждому из типов объекта исследования составили 100%.

ВЫВОДЫ

1. Разработан подход в идентификации природных минеральных вод и продуктов растительного происхождения по содержанию геохимических маркеров, сочетающий методы ИСП-МС и ДЖЖМЭ
2. Дано обоснование выбора РЗЭ, U, Li, Cs, Rb, Sr и Pb в качестве геохимических маркеров, на основе распространенности их в исследуемых объектах и связи с химическим составом региона происхождения.
3. Разработана методика ДЖЖМЭ для одновременного извлечения пятнадцати РЗЭ и U. Установлено, что наиболее эффективная экстракция РЗЭ и U достигается с использованием этанола, хлороформа и ПАН в качестве диспергента, экстрагента и комплексанта соответственно.
4. Проведена оценка параметров процедуры экстракции. По выявленным зависимостям построена математическая модель, согласно которой: 1) эффективность экстракции (R_i) описывается линейным полиномом второй степени, в котором объемы диспергента, экстрагента, комплексанта, величина ионной силы раствора и pH являются статистически значимыми параметрами ($p > 0,05$); 2) объем выхода органической фазы (V_{ph}) определяется объемным соотношением диспергента и экстрагента; 3) ионная сила раствора и величина pH позволяют учесть вклад эффекта высаливания.
5. Рассчитаны и экспериментально подтверждены оптимальные значения параметров микроэкстракции редкоземельных элементов и урана: диспергент - 8,2 мл, экстрагент - 510 мкл, комплексант - 525 мкл; pH - 8,6, концентрация NaCl - 6,5 г/л (при объеме пробы 30 мл). Эффективность извлечения Y, La-Lu и U составила 25-90 % с конечным объемом выхода органической фазы 220 мкл.
6. Изучено влияние матричных компонентов на интенсивности аналитических сигналов редкоземельных элементов и урана. В области низких концентраций отмечено существенное влияние неспектральных помех, для компенсации которых разработана схема, сочетающая классический и интерполяционный алгоритмы внутренней стандартизации. Данный подход позволил эффективно устранить неспектральные помехи одновременно для шестнадцати элементов, задействовав только три опорные массы (^{101}Ru , ^{186}Re и ^{192}Ir) в качестве внутренних стандартов с уровнем погрешности определения не более 5%.
7. Установлены основные метрологические характеристики методики. Градуировочные зависимости линейны в диапазоне 10(100) - 1000 нг/л, пределы обнаружения составили 3-32 нг/л. Коэффициенты концентрирования с учетом степеней извлечения составили 2,2-7,7. Методика апробирована на реальных объектах. Степень извлечения редкоземельных элементов и урана для природных минеральных вод с общей минерализацией 0,4- 7 г/л составила 95-104% ($s_r \leq 0,06$).
8. Установлены зависимости между химическим составом объектов и их географическим происхождением. По выбранным характеристическим элементам для каждого типа исследуемых объектов (природных минеральных вод, образцов чая и кофе) построены обучающие выборки. Полученные модели показали 100% положительных результатов по классификации методом канонического дискриминантного анализа.
9. Методом перекрестной проверки проведена оценка надежности идентификации. Для чая и кофе доля правильных результатов составила 100%, для минеральных вод в случае географической и ассортиментной идентификации 87,5 и 95 % соответственно.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Подколзин И.В., Амелин В.Г., Третьяков А.В. Определение редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией для идентификации природных минеральных вод // Масс-спектрометрия. 2012. Т.9. №4. С. 253-259.
2. Амелин В.Г., Подколзин И.В., Третьяков А.В. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для идентификации происхождения выявления факта фальсификации природных минеральных вод // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. №7. С. 16-21.
3. Третьяков А.В., Амелин В.Г., Подколзин И.В., Большаков Д.С., Абраменкова О.И. Идентификация происхождения мяса методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и газовой хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №9. С. 18-21.
4. Амелин В.Г., Подколзин И.В., Соловьев А.И., Третьяков А.В. Природные минеральные воды России: идентификация географического происхождения и выявление фактов фальсификации по соотношению концентраций редкоземельных элементов и стабильных изотопов свинца // Вода: химия и экология. 2012. №11. С. 79-84.
5. Третьяков А.В., Амелин В.Г., Подколзин И.В., Абраменкова О.И., Соловьев А.И. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для идентификации географического происхождения и фальсификации пищевых продуктов растительного происхождения // Известия Саратовского университета. Нов. сер.: Химия. Биология. Экология. 2012. Т.12. №3. С. 50-55.
6. Саввин С.Б., Ахметьева Н.П., Михайлова А.В., Ермолаева В.Н., Подколзин И.В. Редкоземельные элементы в торфах Московской и Тверской областей. // Докл. Академии наук. 2013. Т. 448. № 1. С. 86-88.
7. Третьяков А.В., Амелин В.Г., Подколзин И.В., Абраменкова О.И. Выявление фальсификации продуктов питания методом химического фингерпринтинга // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. 2012. №7. С. 37-41.
8. Подколзин И.В., Соловьев А.И., Амелин В.Г., Третьяков А.В., Абраменкова О.И. Многоэлементный и хроматографический анализ при идентификации мяса // Мясная индустрия. 2012. № 5. С. 32-36.
9. Пономарев А. П., Подколзин И. В., Амелин В. Г. Макро-, микро- и ультрамикроэлементы в экстрактах из природного нанотехнологического минерала – шунгита // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. Т.4. №2(11). С. 48-55.
10. Пономарев А. П., Подколзин И. В., Амелин В.Г. Органоминеральный состав нанобактерий, выделяемых из питьевой воды, крови животных и человека // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. Т.4. №3(11). С. 52-59.
11. Подколзин И.В. Идентификации географического происхождения и фальсификации природных минеральных вод методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Тез. докл. Межд. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011». М: МГУ, 2011. С. 60.
12. Третьяков А.В., Амелин В.Г., Подколзин И.В., Абраменкова О.И. Редкоземельные элементы в качестве маркеров идентификации географического происхождения минеральных вод // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 25-30 сен. 2011. – Волгоград, 2011. С. 401.

13. Третьяков А.В., Амелин В.Г., Подколзин И.В., Абраменкова О.И. Идентификация географического происхождения и фальсификации пищевых продуктов растительного и животного происхождения методом ИСП-МС // Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы. Тез. докл. IV Всерос. конф. с межд. участием. 5-9 сен. 2011. – Троицк: Изд-во «Тровант», 2011. С. 63.
14. Третьяков А.В., Амелин В.Г., Подколзин И.В., Абраменкова О.И. ИСП-МС определение РЗЭ в идентификации минеральных вод // Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы. Тез. докл. IV Всерос. конф. с международ. участием. 5-9 сен. 2011. – Троицк: Изд-во «Тровант», 2011. С. 64.
15. Podkolzin I.V., Tretyakov A.V., Amelin V.G. Dispersive liquid-liquid microextraction of rare earth elements combined inductively coupled plasma mass spectrometry for identification of natural mineral waters // Book of Abstracts/ 14th International Symposium on Advances in Extraction Technologies. Messina, Italy, Sept. 22-26. 2012, C01.
16. Подколзин И.В. Сочетание дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции РЗЭ с их определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Тез. докл. Межд. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012». М: МГУ, 2012. С. 56.
17. Подколзин И.В., Амелин В.Г. Новый подход в определении РЗЭ методом ИСП-МС в сочетании с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией // Тез. докл. Всерос. конф. по анал. спектр. – Краснодар, 2012.
18. Михайлова А.В., Подколзин И.В., Ахметьева Н.П., Саввин С.Б. // Редкие и тяжелые металлы в торфяниках верховых и низинных болот. Сб. докл. IX научной конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока". 8-13 октября. 2012. – Красноярск 2012.
19. Подколзин И.В., Михайлова А.В., Ахметьева Н.П. Определение тяжелых металлов в золе торфа методом МС-ИСП // "Болота и биосфера: Сбор. матер. VIII Всерос. научной школы (с международ. участием). 10-15 сентябрь 2012 – Томск: Изд-во ТГПУ, 2012. – С. 229-233.
20. Tatiana Bolshunova and Podkozlin Ivan. Lichens as indicators of the atmosphere state in the oil exploration district of Tomsk Region // European Geosciences Union General Assembly 2013. Vienna, Austria Apr. 7-12. 2013, P. (EGU2013-467/ NH8.1).
21. Antonina Mezhibor and Ivan Podkozlin Comparative characteristic of the sphagnum moss and peat of upland bogs in Siberia, Russia and central part of Germany // European Geosciences Union General Assembly 2013. Vienna, Austria Apr. 7-12. 2013, P. (EGU2013-1709/ AS3.7).

Автор выражает глубокую благодарность и признательность кандидату химических наук Алексею Викторовичу Третьякову, заведующему лабораторией химического анализа Федерального центра охраны здоровья животных, за предоставленную возможность использования аналитического оборудования, а также за помощь в обсуждении результатов работы и подготовке диссертации.