

5. Гладких, Э.А. Микроэлементы в медицине / Э.А. Гладких. – 2003. – №4. – С. 20-24.
6. Сухов, Л.Т. Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск, 1990.
7. Скальный, А.В. Микроэлементы в медицине / А.В. Скальный. – 2003. – №4. – С. 55-56.

УДК 535.3; 543.423.1; 630.812/813

Патапович М.П., Булойчик Ж.И., Зажогин А.П.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА
ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ОВОЩЕЙ
И ПЛОДОВ МЕТАЛЛАМИ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
МНОГОКАНАЛЬНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

БГУ, г. Минск

To develop promising express-analysis methods aimed at finding the metal content in plant foodstuffs, the experimental studies have been performed using laser multichannel atomic-emission spectrometry of fresh tomatoes. As demonstrated by the spectroscopic studies of the surface laser plasma formed close to the surface of porous bodies (tomatoes, cucumbers, etc.) under the effect of two sequential pulses with a time interval of 8 μ s, the content of some macro- and microelements (Cu, Ca, Mg, etc.) may be determined both on the surface and in the bulk with a good sensitivity (comparable to the average content of the elements in these products) without preliminary sample preparation.

Все возрастающее техногенное загрязнение окружающей среды требует разработки быстрых и надежных методов анализов, которые обеспечивали бы контроль элементного состава пищевых продуктов и вместе с этим могли бы обеспечить защиту от проникновения элементов-токсикантов в организм человека.

Для определения элементов-токсикантов в пищевых продуктах в настоящее время используют весь спектр физических и физико-химических методов анализа. Широко применяемым, в настоящее время, методам контроля – химическому и атомно-абсорбционному анализу свойственен ряд недостатков, таких как трудоемкость

и недостаточно высокая оперативность. Так, к примеру, в аналитическом контроле состава и качества агрохимических объектов и биологической продукции более чем для 90 % методик анализа необходима стадия химической обработки проб с переводом в форму, оптимальную для анализа тем или иным инструментальным методом. Это обусловлено тем, что независимо от применяемого метода конечного определения наличие в пищевых продуктах органической матрицы определяет на стадии пробоподготовки необходимость минерализации проб. Пробоподготовительная стадия занимает до 80..90 % от общего времени проведения анализа и, как правило, лимитирует продолжительность анализа и его метрологические характеристики [1, 2]. Поэтому трудоемкие классические методы химической деструкции и минерализации анализируемых проб целесообразно заменять более производительными прямыми инструментальными методами, совмещающими в себе процессы, как пробоподготовки, так и анализа минерального состава проб [1-4].

Большими потенциальными возможностями для проведения оперативного химико-аналитического контроля объектов растительного и животного происхождения на содержание различных металлов обладает лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ, отличающийся многоэлементностью, сравнительной простотой подготовки образцов и довольно низкими пределами обнаружения [5].

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс).

Для разработки перспективных методов экспресс-анализа содержания металлов проведены экспериментальные исследования свежих растительных образцов огурцов и томатов. Выбор указанных объектов основывался на том, что при их выращивании применяется довольно большое количество удобрений и средств борьбы с болезнями. Так, к примеру, для борьбы с фитофторозом помидоров,

картофеля, ложной мучнистой росой лука и огурцов широко используются медьсодержащие препараты [6, 7].

К сожалению, как отмечается в [8], на овощных базах, в иных торговых и приемочных учреждениях выборочной проверке подвергается не более 3% производимой и продаваемой продукции.

Определение оптимальных режимов абляции различающихся по своей структуре свежих растительных образцов затруднено сложным характером взаимодействия излучения лазера с пробой. При использовании двухимпульсного лазера для анализа растительных образцов процессы пробоподготовки и анализа могут быть объединены в едином цикле. Поглощение сфокусированного излучения образцом дозированной энергии первого импульса сопровождается локальным нагревом поверхности до температуры деструкции и частичного разрушения органической основы. При приходе с задержкой второго импульса из серии происходит продвижение фронта деструкции в глубь образца со скоростью, зависящей от плотности облучения и потерь энергии, а также расширения зоны поражения за счет релаксационных процессов внутрь образца и поглощения излучения газообразными продуктами деструкции в канале пробоя и возбуждение газообразных продуктов.

Проведены исследования образцов при различных энергиях лазерных импульсов (30-50 мДж) и временных интервалах между ними (0-20 мкс). В качестве примера на рис. 1 приведены спектры образцов томатов с различным содержанием хлорокиси меди на поверхности в области плодоножки (а и б) и рядом (в).

Образцы подготовлены следующим образом: а – тщательно вымытый дистиллированной водой, б и в – с нанесенной и затем высушенной путем естественного испарения микрокапель (2 мкл) раствора хлора окиси меди (концентрация меди 0,1%, близкая к используемой на практике [6, 7]).

Следует отметить, что среднее содержание и ПДК для меди на несколько порядков меньше (см. таблицу).

Средние содержания минеральных веществ в 100 граммах продукта приведенные в таблице взяты из [1,2].

Таблица 1 – Средние содержания минеральных веществ в мг на 100 грамм продукта.

Продукт	Зола, %	K	Ca	Mg	Na	Fe	Zn	Cu
Огурец	0,5	141	23	14	8	0,6	0,21	0,10
Томат	1,0	220	14	40	8	0,6	0,27	0,11
ПДК [9]							1,0	0,5

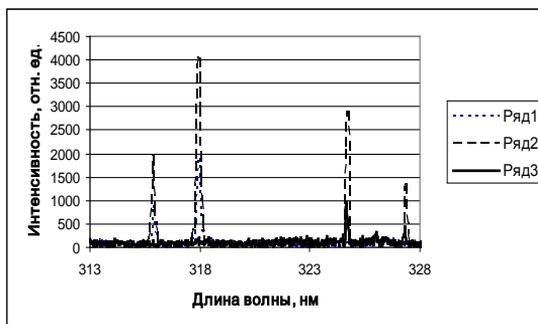


Рис. 1. Спектры образцов томатов при временном интервале между двояными импульсами 8 мкс и энергии 50 мДж

Как видно из приведенного спектра наиболее сильными линиями в спектрах всех образцов являются ионные линии Ca II ($\lambda = 393,367$ нм, $\lambda = 396,847$ нм). Несколько менее сильными, в спектрах образцов **б** и **в**, проявляются линии Cu ($\lambda = 324,754$ нм, $\lambda = 327,396$ нм). В спектре образца **а** интенсивность линий меди близка к фоновой.

В других областях спектров образцов проявляются интенсивные линии макроэлементов Na ($\lambda = 588,955$ нм, $\lambda = 589,592$ нм), K ($\lambda = 766,491$ нм, $\lambda = 769,898$ нм), Mg II ($\lambda = 279,553$ нм, $\lambda = 280,270$ нм).

Следует отметить, что общее количество определяемого элемента мало. Так при диаметре отверстия порядка 100 мкм общее количество выброшенного в пароплазменное облако Ca, Mg, Cu будет примерно равно 10^{-10} грамма.

Для исследования процессов возможного накопления металлов из растворов, нанесенных на поверхность, во внутренних слоях овощей разработана методика послойного определения элементного состава пробы. На рис. 2 приведены послойные спектры образцов 1б и 1в для линий меди. Толщина снимаемого слоя (1–20 мкм)

регулировалась изменением плотности мощности падающей на образец путем расфокусировки пучка.

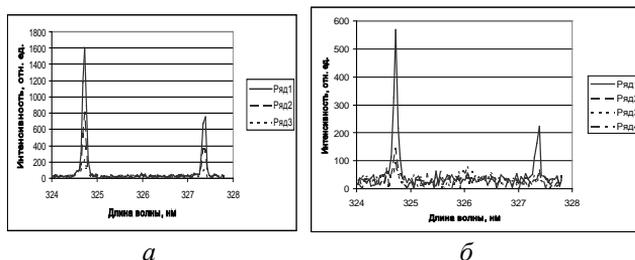


Рис. 2. Послойные спектры образцов 1б (а) и 1в (б) для линий меди

Из приведенных спектров видно, что определенное количество меди за время сушки (примерно 1 час) диффундирует через поверхность томата вглубь.

Для повышения чувствительности определения на 1-3 порядка (приблизив к ПДК и среднему содержанию) можно увеличить количество накоплений по площади образца в соответствующее число раз. На рисунке 3, в качестве примера, приведен спектр образца томата с нанесенным загрязнением поверхности медью (концентрация $10^{-2}\%$) с количеством накоплений 100 точек с площади 3×3 мм.

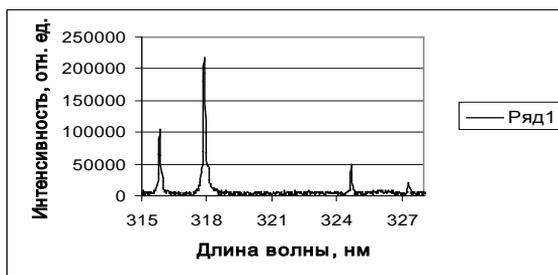


Рис. 3. Спектр образца томата при временном интервале между двоянными импульсами 8 мкс и энергии 50 мДж с количеством накоплений 100 точек

Исследование процессов поступления элементов с поверхности пористых тел показало, что природа подобных процессов связана как с отличием физико-химических свойств элементов, так и взаимодействием лазерных импульсов на поверхности и в объеме пористого тела. Практически все биологические объекты (раститель-

ные продукты, мясные и рыбные продукты) представляют собой пористые тела, с различным размером пор.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали возможность определения содержания элементов как на поверхности, так в жидкостях с хорошей чувствительностью. Определены параметры установки, обеспечивающие возможность получения максимальной интенсивности линий ряда макро- и микроэлементов.

Это может иметь значение не только для развития методов лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии плодов и овощей, но и для развития методов экспресс-анализа других подобных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа пищевых, сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов / под ред. В. Гортвица. – М.: Пищевая промышленность, 1974. – 743 с.
2. Химический состав пищевых продуктов. Справочник / под ред. И.М. Скурихина, М.Н. Волгарёва. – М.: Агропромиздат, 1982. – 359 с.
3. Методы анализа пищевых продуктов. – М.: Наука, 1988. – Т. 8. – 270 с.
4. Методические указания по определению кадмия, свинца, меди и цинка в сельскохозяйственной и пищевой продукции методом инверсионной вольтамперометрии после автоклавной минерализации. Минсельхозпрод России. – 1998 г.
5. Сухов, Л.Т. Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск. 1990, – 150 с.
6. Попов, С.Я. Основы химических средств защиты растений / С.Я. Попов, Л.А. Дорожкина, В.А. Калинин. – М.: Арт-Лион, 2003. – 208 с.
7. Зинченко, В.А. Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность / В.А. Зинченко. – М.: Колос, 2005. – 232 с.
8. Боголюбов, С.А. Экологическое право: учебник для вузов / С.А. Боголюбов. – М.: Издательство НОРМА, 2001, – С. 153.

9. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах (СанПиН 42-123-4089–86). – М., 1986, – 56 с.

УДК 621

Петюшик Е.Е., Афанасьева Н.А.

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

БНТУ, г. Минск

В настоящее время весьма интенсивно разрабатываются методы изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики. Актуальность проблемы связана с уникальностью свойств керамических материалов, состоящих из зерен размерами порядка 10..100 нм, которые занимают промежуточный масштабный уровень между молекулами и массивным материалом. Это обуславливает их высокие физические, механические, химические, термодинамические свойства, реализация которых приведет к созданию нового поколения современных материалов во всех отраслях машиностроения, медицине и т.д. [1].

Технология получения нанокерамики включает получение порошков с нанометровым размером частиц, их компактирование и спекание, исключаяющее эффекты рекристаллизации [2-5].

Для производства тонкой керамики применяются ультрадисперсные порошки (УДП) соответствующих составов [6, 7]. Нанокерамика при ее получении требует использования порошков с характерным размером частиц ~50..150 нм. Методы получения керамических нанопорошков можно разделить по природе используемых в них процессов на три основные группы: механические, физические и химические [2, 3, 6].

Механические методы производства керамических порошков используют традиционные технологические приемы. Тонкий размол и смешивание осуществляют в шаровых, вибрационных, планетарных, струйных мельницах [3, 6]. Важную роль при этом играют скорость вращения, количество и форма размольных тел, масса загрузки и среда размола. После размола порошки содержат агломераты, состоящие из частиц размером 0,08..0,15 мкм