

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи

ШТИН ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСТОЧНИКОМ
НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА**

1.4.2. Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента Б. Н. Ельцина»

Научный
руководитель: кандидат химических наук, доцент,
НЕУДАЧИНА Людмила Константиновна

Официальные
оппоненты: **ДЕГТЕВ Михаил Иванович**, доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь, профессор кафедры аналитической химии;

ПЕРВОВА Инна Геннадьевна, доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, директор Химико-технологического института;

СТОЖКО Наталия Юрьевна, доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный экономический университет», г. Екатеринбург, заведующий кафедрой физики и химии

Защита состоится «21» марта 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4376>

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев
Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Кремний – это второй по распространенности элемент земной коры. Он образует многочисленные минералы, широко используется различных технологических процессах. Кремний содержится во всех природных водах, как пресных, так и соленых. Как за счет природных аномалий, так и в результате техногенного воздействия содержание кремния в питьевых источниках сильно варьируется, наблюдается дисбаланс содержания кремния и микроэлементов. На территории Российской Федерации (РФ) постановлением главного государственного санитарного врача РФ от 28 января 2021 года № 2 установлена предельно допустимая концентрация кремния в воде. По санитарно-токсикологическому показателю кремний является высокоопасным веществом. Установлено, что избыточное поступление кремния в организм сопряжено с неблагоприятным влиянием на здоровье – нарушениями функций сердечно-сосудистой системы, дисбалансом фосфорно-кальциевого и липидного обмена, образованием камней в мочевых путях. Нерастворимые и не разлагаемые в воде частицы кремнийорганических полимеров, попав в организм, склонны накапливаться в жировых тканях и часто оказывают канцерогенное и мутагенное воздействие. Актуальность контроля за содержанием различных соединений кремния в водных объектах не вызывает сомнений.

В настоящее время для определения кремния в воде в рамках государственного регулирования на территории РФ используют методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и спектрофотометрии. Селективных методик количественного химического анализа (КХА) полиорганосилоксанов в воде на сегодняшний день в мире нет.

Появившиеся в настоящее время новые направления атомно-абсорбционного анализа позволяют определять кремний и его соединения методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра (НИ-ВР-ЭТААС). Приборная база этого метода позволяет одновременно регистрировать аналитический сигнал атомного поглощения и фона, регистрировать спектральный интервал вокруг аналитической линии определяемого элемента и определять причины появления фона и особенности его учета или устранения, расширить диапазон градуировочной зависимости и снизить предел обнаружения, определять кремний в сложных матрицах и повысить точность анализа.

Возможности широкого применения данного метода ограничиваются в первую очередь, недостаточной методической проработкой. Поэтому методическое развитие метода НИ-ВР-ЭТААС является важной задачей современной аналитической химии.

Степень научной разработанности темы. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время существует ряд методов определения кремния в воде и водных

растворах от классических физико-химических, например, определение кремния в виде молибдодокремниевой гетерополикислоты, до современных инструментальных, включая метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Однако сравнение стандартизованных методов определения кремния в воде и в водных растворах с методами, опубликованными в научных журналах, демонстрирует, что очень часто надежному и точному определению аналита мешают другие компоненты, присутствующие в анализируемом образце. Определение кремния в водных растворах во многих случаях предлагают проводить из относительно простых однокомпонентных растворов, что делает невозможным перенос этих методик на анализ реальных проб питьевой, сточной, природной соленой и несоленой воды.

В публикациях зачастую не хватает подробных экспериментальных исследований влияния растворимых солей, в том числе ионов Ca (II) и Mg (II), определяющих общую жесткость водных растворов, на определение кремния в воде. Очень мало опубликовано работ, затрагивающих общую минерализацию пробы воды, ее солевой состав, при определении Si (IV).

Вопрос присутствия и анализа полиорганосилоксанов в воде до настоящего времени не поднимался в отечественных и зарубежных научных изданиях.

Экспериментальные исследования, описывающие термодимическое поведение кремния в электротермических атомизаторах на разных стадиях температурно-временной программы нагрева для различных матриц водных растворов и разных типов химических модификаторов, на сегодняшний день не проводились. Между тем оптимизация температурно-временной программы нагрева атомизатора и химическая модификация водных растворов со сложной матрицей являются необходимыми для разработки методик определения кремния, содержащегося в различных формах, в воде питьевой, природной и сточной. Метод электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) ранее был предложен для определения кремния в воде, но действия химических модификаторов по отношению к матричным компонентам пробы исследованы не были. Не проводилось изучение температурно-временного разделения очередности перехода компонентов реальных проб воды в парообразное состояние на стадии пиролиза, позволяющей устранить матричные помехи в методе ЭТААС. Методики определения кремния и его соединений методом НИ-ВР-ЭТААС отсутствуют.

Целью диссертационной работы является изучение влияния матричных компонентов, содержащихся в водных растворах физико-химическими методами, при КХА кремния и создание новых методик определения содержания растворенных и коллоидных форм кремния (в виде полиорганосилоксанов) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС.

Для осуществления поставленной цели необходимо решить ряд **задач**:

1. Изучить влияние матричных компонентов стандартных образцов на вид градуировочной зависимости при атомизации кремния по резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм в методе НИ-ВР-ЭТААС.
2. Исследовать термохимическое поведение кремния в сложных матрицах, на примере рассмотрения реальной пробы воды минеральной методом НИ-ВР-ЭТААС.
3. Обосновать применение химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах.
4. Оценить влияние общей жесткости водных растворов на определение растворенных форм кремния методом ЭТААС.
5. Изучить возможность предварительного химического разделения матричных компонентов пробы воды и аналита при определении растворенных форм кремния.
6. Оценить и применить метод экстракции для концентрирования кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов) из водных растворов.
7. Разработать методики определения содержания растворенных и коллоидных форм кремния (в виде полиорганосилоксанов) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС.
8. Провести метрологическую экспертизу и аттестацию методик определения кремния, содержащегося в различных формах в воде методом НИ-ВР-ЭТААС в соответствии с требованиями, установленными в ГОСТ Р 8.563.

Научная новизна результатов исследования

1. Изучено влияние состава стандартных образцов на вид градуировочной зависимости $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$ по резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм при атомизации кремния в методе НИ-ВР-ЭТААС. Установлено, что при построении градуировочных зависимостей $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$ с применением стандартных образцов, содержащих кремний в форме Na_2SiO_3 , атомизацию следует проводить по линии атомного поглощения Si, а с применением стандартных образцов, содержащих кремний в форме $Na_2[SiF_6]$, – по молекулярной линии поглощения SiF.
2. Изучено окружение спектральной линии Si 251,611 нм при атомизации реальной пробы минеральной воды со сложным химическим составом. Установлено наличие тонко структурированных полос поглощения в многокомпонентном водном растворе на аналитической спектральной линии кремния. Экспериментально доказано, что прямой анализ воды с высоким солевым составом в режиме электротермической атомизации невозможен.
3. Установлено влияние общей жесткости водных растворов на определение кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Обнаружено, что при общей жесткости водных растворов более 15 °Ж сигнал атомного поглощения определяемого элемента увеличивается при

неизменной концентрации кремния. На основе анализа действия неорганических химических модификаторов для подавления неселективного поглощения даны рекомендации по разбавлению водного раствора пробы с общей жесткостью более 15 °Ж при анализе растворенных форм кремния.

4. Разработано определение полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Доказана возможность применения метода экстракции для концентрирования кремнийорганических веществ из водных растворов, в качестве экстрагента предложен бензол.

Теоретическая значимость работы заключалась в комплексном проведении процедур по разделению матричных компонентов пробы и аналита, основанных на подготовке объекта исследования к КХА, применении неорганических химических модификаторов и разработке температурно-временных программ нагрева графитовой печи, как способов улучшения чувствительности и селективности определения кремния и его соединений, в том числе полиорганосилоксанов, в воде и создании новых методик в аналитической химии кремния с использованием метода НИ-ВР-ЭТААС.

Рассмотрено совместное применение разных типов химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах. Наилучшие результаты получены в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов. Определены приемлемые массы модификаторов: 48,0 мкг Mg/Pd (для всех форм кремния) и 19,5 мкг Fe (для растворенных форм кремния).

Улучшена эффективность действия химических модификаторов: железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами из-за отсутствия конкурирующих реакций с сульфатами путем предварительного осаждения сульфат-ионов с помощью введения в анализируемую пробу воды избытка нитрата бария.

На ранних стадиях температурно-временной программы электротермического атомизатора созданы условия для восстановления определяемого аналита до элементного состояния, а также сохранения химических форм кремния до момента взаимодействия с модификаторами, образующими термически стабильные конденсированные системы при температурах эффективного разрушения и отгонки матричных компонентов.

Практическая значимость работы: разработаны и запатентованы способы определения массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных и нерастворенных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС; все методики аттестованы и зарегистрированы в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства

измерений и рекомендованы к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А.Ю. Поповой. Методики нашли применение в рамках реализации государственной программы, утвержденной Указом президента РФ от 11 марта 2019 г. № 97 «Об Основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу».

Методология и методы исследования. Исследование термохимического поведения кремния в различных матрицах водных растворов в присутствии разных типов химических модификаторов, а также определение кремния в воде проведены методом НИ-ВР-ЭТААС.

Определение массовой концентрации ионов Si (IV) в анализируемых образцах в условиях внутрилабораторной прецизионности по показателю воспроизводимости проводили фотометрическим методом.

Поверхность графитовой печи после нанесения перманентного модификатора изучали методом электронной микроскопии. Концентрацию органического углерода определяли после предварительной обработки пробы воды хлороводородной кислотой, удаления оксида углерода (IV), образующегося из его неорганических соединений, высокотемпературного окисления органических соединений, содержащихся в пробе, в присутствии катализатора и последующем определении общего углерода с использованием детектора инфракрасного излучения. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме пламени устанавливали концентрации ионов Ca (II) и Mg (II) в воде и рассчитывали общую жесткость воды. Методом осадительного титрования определяли массовые концентраций сульфат- и хлорид-ионов в воде. Массовую концентрацию сухого остатка в пробах воды определяли гравиметрическим методом.

Степень достоверности и апробации результатов. Достоверность представленных в настоящей работе результатов подтверждается использованием средств измерений утвержденного типа, таких как атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с источником непрерывного спектра ContrAA® 700 с номером в госреестре 44249–10; анализатор общего углерода модели ТОС-L CPN с номером в госреестре 48951–12; спектрофотометр СФ-2000-02 с номером в госреестре 18212–11 и др. Все средства измерений проходили периодическую поверку с привлечением организаций, аккредитованных на данный вид деятельности. Лабораторные исследования проведены на базе аккредитованного испытательного (лабораторного) центра ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора, уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц РОСС.RU.0001.510545. Массовая концентрация ионов Si (IV) в анализируемых образцах характеризуется хорошей воспроизводимостью в условиях внутрилабораторной

прецизионности. Точность результатов определения кремния и кремнийорганических соединений в реальных образцах подтверждена путем проведения оперативного контроля (ОК) процедуры измерений для контроля точности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры. ОК реализован с использованием государственных стандартных образцов утвержденного типа, например, ГСО 8934–2008. При определении кремния и его соединений в воде погрешность измерений не превышает установленных в ГОСТ 27384 норм.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследований по влиянию состава стандартных образцов на вид градуировочной зависимости при атомизации кремния по резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм.

2. Результаты исследований по термохимическому поведению кремния в сложных матрицах, на примере рассмотрения реальной пробы воды минеральной, методом НИ-ВР-ЭТААС.

3. Результаты исследований по практическому применению химических модификаторов и изучению процессов их воздействия на аналит и матрицу пробы.

4. Подход к определению растворенных форм кремния из водных растворов с разной общей жесткостью.

5. Механизмы разделения матричных компонентов пробы воды и определяемого элемента, а также его кремнийорганических соединений.

6. Методика измерения массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах, в питьевых, природных и сточных водах методом НИ-ВР-ЭТААС.

7. Методика измерения массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах (полиорганосилоксанов (по кремнию)), в питьевых, природных и сточных водах методом НИ-ВР-ЭТААС.

Апробация работы. Результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020 г.); International scientific conference «Promising areas of theoretical and applied research, 2020» (Болгария, 2020 г.); International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration» (Китай, 2020 г.); International Conference «Process Management and Scientific Developments» (Великобритания, 2021 г.); XVI Международном научно-практическом симпозиуме и выставке «Чистая вода России» (Екатеринбург, 2021 г.); XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022 г.).

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, написании и подготовке публикаций вместе с соавторами.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международную базу цитирования Scopus; 2 патента РФ, 8 публикаций в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций, симпозиуме.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 222 библиографических ссылки. Текст работы изложен на 285 страницах, включает в себя 34 рисунка, 21 таблицу и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизирована информация о физико-химических свойствах кремния и его соединений в воде, рассмотрены основные источники его поступления в объекты окружающей среды и организм человека. На основании оценки состояния здоровья и среды обитания населения обозначена актуальность в нормировании кремния в воде и его количественном определении. По результатам анализа отечественной и зарубежной литературы установлены основные методы определения кремния в воде и водных растворах. Все методики измерений массовой концентрации кремния охарактеризованы по метрологическому статусу. Отмечено, что многие методики определения кремния не имеют метрологической прослеживаемости. Доказана необходимость в разработке методик определения кремния, содержащегося в его различных формах, в воде с использованием современных методов анализа. Для определения кремния в водных растворах со сложными матрицами предложен метод НИ-ВР-ЭТААС. Показано, что приборная база метода НИ-ВР-ЭТААС открывает совершенно новые возможности в современной аналитической химии для проведения исследовательских работ, в том числе в объектах окружающей среды.

Во второй главе представлены сведения о реактивах, материалах, методологической и инструментальной базе диссертационного исследования.

Для построения градуировочных зависимостей $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$ (рисунок 1) использовали государственные стандартные образцы (ГСО) утвержденного типа с известным содержанием кремния в растворе (ГОСТ 8.315) в виде $Na_2[SiF_6]$ (ГСО 8212–2002) и Na_2SiO_3 (ГСО 8934–

2008); руководствовались инструментальными параметрами и температурно-временной программой атомизатора, разработанной изготовителем спектрометра.

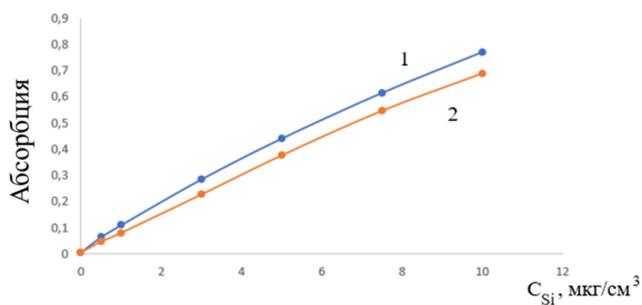


Рисунок 1 – Градуировочные зависимости определения Si (IV) методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации проб с использованием СО: 1) ГСО 8934–2008; 2) ГСО 8212–2002

Различие сигнала атомного поглощения кремния для рассмотренных индивидуальных кремнийсодержащих веществ составляет 31,9 %. Результат не приемлем и находится за пределами установленного норматива – 3 %. По-видимому, это связано с разложением $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (ГСО 8212–2002) в графитовом термическом атомизаторе и образованием летучего соединения аналита $\text{SiF}_4 \uparrow$, приводящего к его частичной потере на стадии пиролиза. В диапазоне температур от

400 до 1150°C сигнал атомного поглощения кремния не постоянен (рисунок 2 а). В растворе с содержанием кремния в виде Na_2SiO_3 аналит находится в более устойчивой форме ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ↓ (рисунок 2 б).

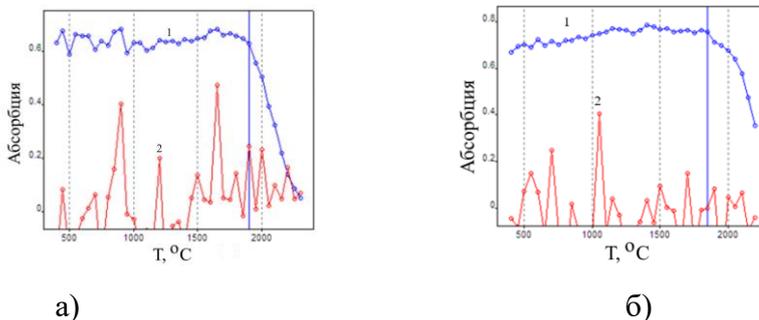


Рисунок 2 – Кривые пиролиза водного раствора а) $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$; б) Na_2SiO_3 с содержанием 10 нг Si в присутствии палладия и магния – в качестве модификаторов: 1 – атомное поглощения кремния; 2 – фон

При проведении дальнейших исследований методом ЭТААС было принято решение в качестве СО использовать ГСО 8934–2008 и атомизацию аналита проводить по более интенсивной резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм с использованием различных типов химических модификаторов.

Растворы модификаторов – нитрата магния; нитрата никеля; нитрата кальция; парамолибдата аммония; вольфрамат натрия готовили путем растворения необходимых количеств реагентов в воде. Модификатор матрицы – нитрат железа (III) готовили растворением железа в азотной кислоте (с массовой концентрацией не менее 66,97 %) при нагревании на электрической плитке. Смешанный магний-палладиевый химический

модификатор готовили из раствора нитрата магния и палладиевого матричного модификатора для графитовой печи ААС путем их смешивания в соотношении 1:1.

Изучение поверхности графитовой печи после нанесения перманентного модификатора, Na_2WO_4 , осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8220.

Определение массовой концентрации кремния в анализируемых образцах в виде молибдодокремниевой гетерополикислоты в условиях прецизионности проводили на однолучевом спектрофотометре модели СФ-2000-02.

При выборе объекта для оптимизации температурно-временной программы был проведен анализ восьми проб воды природной и выбрана вода с наиболее высоким содержанием матричных компонентов. Матричные компоненты в реальных пробах воды определяли по нормативно-методическим документам, утвержденным на территории РФ. Для определения органического углерода в воде использовали анализатор общего углерода модели ТОС-L СРН. Определение жесткости воды (по кальцию и магнию) проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрометра серии ContrAA® 700 с пламенным атомизатором. При определении макрокомпонентов в воде таких, как ионы SO_4^{2-} и ионы Cl^- использовали химические методы анализа, основанные на реакциях взаимодействия между анализируемыми ионами и титрантом. Массовую концентрацию сухого остатка определяли гравиметрическим методом.

Взвешивание точных навесок проводили на весах электронных лабораторных АУW120D специального класса точности (I).

Вспомогательные растворы кислот, щелочей и солей готовили из химических реактивов по методикам, изложенным в сборниках и нормативно-методических документах, используемых при КХА определяемых показателей в воде.

Подготовку лабораторной посуды к проведению исследований проводили в соответствии с рекомендациями, описанными в литературе.

В качестве образца для оценивания кремнийорганических полимерных соединений использовали 1,1,3,3-тетрагидрокси-1,3-диметилдисилоксан полигидрат, регистрационный номер Р № 003719/02. Диспергирование коллоидного раствора полиорганосилоксанов проводили с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-Х/У-МП-РЭЛТЕК.

Для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах при электротермической атомизации воды **в третьей главе** проведена оценка химического состава природной воды и выбран объект для оптимизации температурно-временной программы атомизатора (таблица 1).

Для оптимизации температурно-временной программы в методе НИ-ВР-ЭТААС предложено использовать природную воду с высоким содержанием матричных компонентов из скважины № 12249.

Таблица 1 - Химический состав воды природной (подземной) минеральной

Проба воды	Концентрации ионов, мг/дм ³				Общая жесткость, °Ж	Сухой остаток, мг/дм ³
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
Вода из скважины № 12249, с. Бухарай, Республика Татарстан	1824±182	Более 5000	7315±732	2736±274	590±89	187404±9370

При анализе воды минеральной показана низкая степень атомизации кремния и мощный сигнал фонового поглощения при атомизации матричных элементов по пику атомного поглощения, сигнал атомной абсорбции Si 251,611 нм уходит в область отрицательных значений (рисунок 3). Высокая минерализация образца не позволяет проводить прямое определение кремния методом НИ-ВР-ЭТААС.

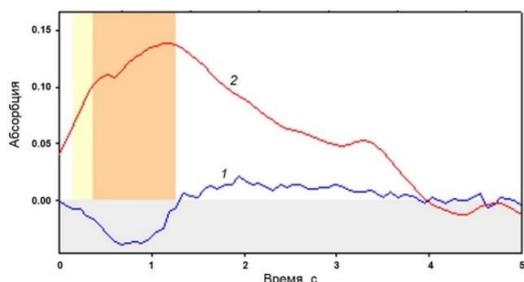


Рисунок 3 – Сигнал 20 мм³ воды минеральной из скважины № 12249 при атомизации в виде разделенных импульсов атомной (1) и неселективной (2) абсорбции на линии Si 251,611 нм: кратность разбавления пробы – 1

рассмотрении поглощения вокруг аналитической линии кремния, видны тонко структурированные молекулярные спектры, обусловленные неустановленными химическими соединениями сложной матрицы воды (рисунок 4 б).

Для снижения уровня фонового поглощения применен способ разбавления раствора пробы. На рисунке 4 представлены сигналы, полученные после разбавления анализируемой пробы в 10 раз высокочистой водой. Наблюдается проявление «эффекта памяти» (рисунок 4 а), которое выражается затянутостью пика поглощения и вызвано неподходящим материалом поверхности атомизатора. При

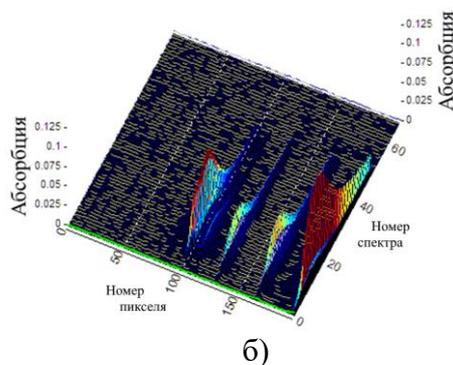
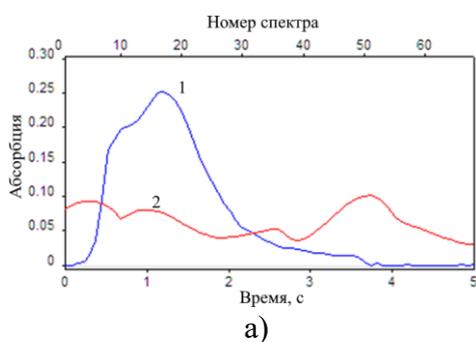


Рисунок 4 – Сигнал 20 мм³ воды минеральной из скважины № 12249 при атомизации в виде: а) разделенных импульсов атомной (1) и неселективной (2) абсорбции на линии Si 251,611 нм; б) абсорбционного спектра. Кратность разбавления пробы – 10.

Можно предположить наличие термохимических процессов, происходящих на поверхности атомизатора, в которых участвуют все компоненты сложной термодинамической системы, перечисленные в таблице 1. В электротермическом атомизаторе при нагревании пробы протекают химические процессы гидролиза при наличии соли многовалентного катиона, например Fe^{3+} . Присутствие галогенидов в пробе приводит к раннему, низкотемпературному, поступлению определяемого аналита в газовую фазу в начале стадии атомизации и его потере из графитовой печи до достижения температуры диссоциации и атомизации. После окончания стадии высушивания большая масса сухого остаток дозированной пробы на поверхности печи может перекрывать пучок света и препятствовать контакту дозируемых образцов с поверхностью атомизатора. Труднолетучие сульфаты задерживают появление аналита в газовой фазе атомизатора. Некоторые матричные элементы пробы в присутствии углерода при высоких температурах связываются в стабильные карбиды. Щелочноземельные элементы образуют оксиды – MeO . Данные о взаимодействиях в системе атомизатора являются основой для оптимизации температурно-временной программы нагрева печи и химического модифицирования.

В четвертой главе проведен анализ практического применения химических модификаторов и изучение процессов их воздействия на аналит и матрицу пробы.

Рассмотрены модификаторы металлического типа (Fe , Ni , Pd) и оксидного (Ca , Mg) в нитратной форме; анионы – WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} при молярном соотношении химического модификатора к определяемому элементу $((1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^6)/1)$. Значения предельных температур стадии пиролиза экспериментально определены по зависимости $A_{\text{int}} = f(T_{\text{pyr}})$ при $T_{\text{at}} = 2800$ °С. Температура, соответствующую на данной зависимости экспериментально обнаруживаемому уровню снижения аналитического сигнала, принята за предельную температуру стадии пиролиза. При построении нормированных кривых пиролиза кремния максимальное значение аналитического сигнала взято за единицу. На рисунке 5 показаны кривые пиролиза.

На рисунке 5 а (кривая 1) видно, что при вводе кремния в атомизатор без химических модификаторов наблюдаются низкотемпературные потери аналита. В присутствии модификаторов металлического типа температуры стадии пиролиза составляют 1750 °С (рисунок 5 а (кривые 2 – 3); рисунок 5 б). Магний-палладиевый химический модификатор стабилизирует кремний в графитовой печи до 1800 °С (рисунок 5 в (кривая 1)). Кальций обеспечивает термическую стабилизацию аналита до температуры 1550 °С (рисунок 5 в (кривая 2)). Наибольшая термическая устойчивость аналита зарегистрирована в присутствии молибдена, $T_{\text{pyr}} = 1850$ °С (рисунок 5 г). Все неорганические модификаторы участвуют в процессе восстановления кремния до карбидов. Установлен оптимальный вариант химического модифицирования аналита – магний-палладиевый модификатор, у которого

четко проявляется синергетический эффект или образование в верхней зоне графитовой печи конденсированного раствора MgO^c , а в нижней зоне – конденсированного раствора Pd^c [7].

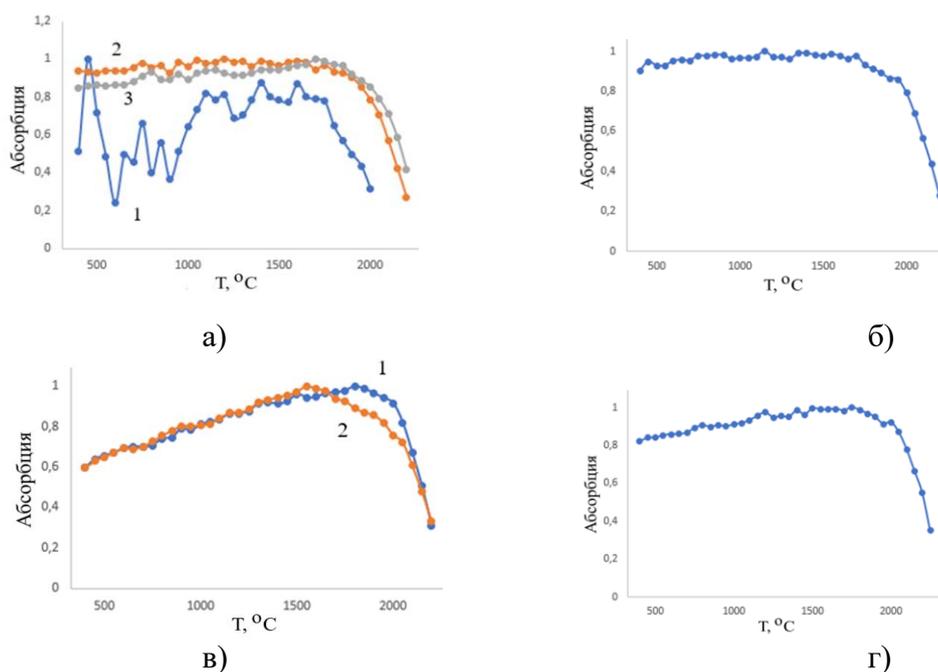


Рисунок 5 – Нормированные кривые пиролиза водного раствора, содержащего 10 нг кремния: а) 1 – без химических модификаторов и в присутствии химических модификаторов: 2 – никеля; 3 – палладия; б) железа ; в) 1 – магния и палладия; 2 – кальция; г) молибдена

На рисунке 6 показан снимок со сканирующего электронного микроскопа Regulus SU8220, на котором видно покрытие поверхности графитовой печи частицами карбида вольфрама. При использовании перманентного модификатора происходит устранение процессов карбидообразования кремния с материалом графитовой печи. Действие перманентного модификатора сохраняется свыше 300 циклов измерений при $T_{cl} = 2800$ °С.

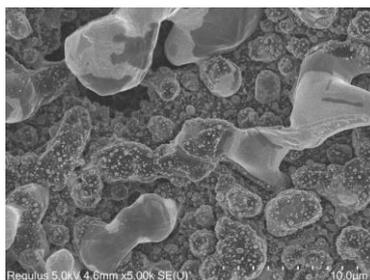


Рисунок 6 – Изображение частиц карбида вольфрама с разрешением 10 мкм на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфрамом натрия, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа

Для снижения влияния хлорид-ионов изучено химическое взаимодействие кремния с $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в качестве модификатора матрицы. Кривые пиролиза кремния в нормированных сигналах в присутствии хлорид-ионов построены на рисунке 7.

Хлориды щелочных и щелочно-земельных элементов, присутствующие в реальных пробах воды имеют высокие температуры кипения. Это позволяет разделить моменты их появления в аналитическом пространстве графитовой печи.

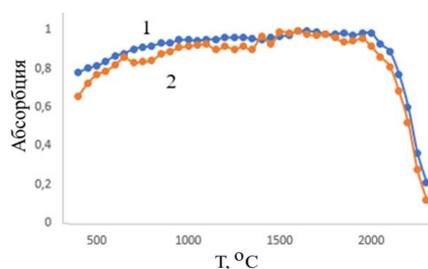


Рисунок 7 – Нормированные кривые пиролиза водного раствора, содержащего: 1–10 нг кремния; 2–20 нг кремния в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов и 0,34 моль/дм³ хлорид-ионов

Оптимальный объем дозирования магний-палладиевого модификатора, устраняющий влияние матрицы на определение кремния в солевом растворе, составляет 5 мм³ раствора магний-палладиевого модификатора с концентрацией 5.0 г/дм³ (по магнию) и 4,6 г/дм³ (по палладию) и 5 мм³ раствора Fe(NO₃)₃ с концентрацией 3,9 г/дм³ (по железу), которые добавляют к 20 мм³ пробы.

На рисунке 8 а приведены спектры широкополосного молекулярного поглощения, возникающие на стадии атомизации кремния в присутствии сульфат-ионов.

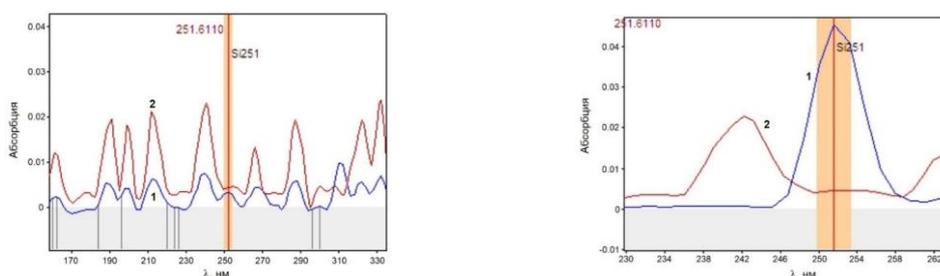


Рисунок 8 – Спектр поглощения пробы воды природной соленой: а) с содержанием сульфат-ионов $3,56 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; б) после химического разделения компонентов пробы:

1 – селективный сигнал; 2 – фон

Широкополосное молекулярное поглощение обусловлено абсорбцией молекул NaO, являющегося продуктом разложения солей на поверхности графита, либо «отравлением» модификатора на основе палладия (II) сульфат-ионами в результате его перехода в сульфид уже при температуре 860 °С. При определении растворенного кремния в воде предложен способ предварительного химического разделения компонентов пробы осаждением ионов SO₄²⁻ в виде BaSO₄↓. Таким образом устранены спектральные помехи (рисунок 8 б).

Отмечена зависимость сигнала атомного поглощения аналита от содержания матричных компонентов в исследуемых системах с разной жесткостью (рисунок 9).

При общей жесткости водных растворов более 15 °Ж сигнал атомного поглощения определяемого элемента увеличивается при неизменной концентрации кремния. Прямой анализ водных растворов с общей жесткостью более 15 °Ж невозможен из-за неселективного атомного поглощения. Даны рекомендации по разбавлению раствора высокочистой водой. Положительное влияние установленной процедуры иллюстрирует рисунок 10. Соответствие сигнала атомного поглощения кремния, по отношению к раствору градуировочной

зависимости с концентрацией кремния $1,78 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, составляет 2,7 % и находится в пределах воспроизводимости электротермической атомизации.

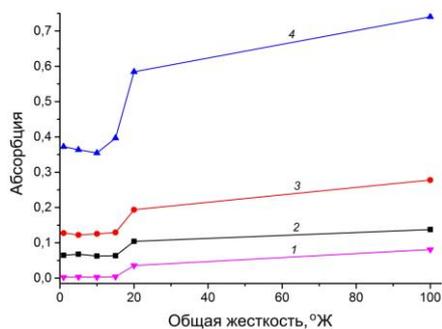


Рисунок 9 – Зависимости $A_{int(Si(IV))}=f(Ж)$ водных растворов: 1 – не содержащих кремний; 2 – с содержанием 0,5 мг/дм³ кремния; 3 – с содержанием 1.0 мг/дм³ кремния; 4 – с содержанием 2,5 мг/дм³ кремния в присутствии макроэлементов с кратностью их соотношения: Са:Мg:Na:К = 10:2:2:1

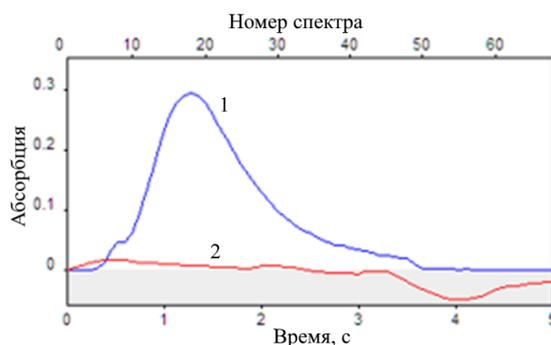


Рисунок 10 – Зависимость сигнала атомного поглощения от времени при атомизации 20 мм³ водного раствора с общей жесткостью 10 °Ж, содержащего $1,78 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ кремния, в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов: 1 – аналитический сигнал; 2 – фон

Подобраны условия извлечения полиорганосилоксанов (ПОС) из водных растворов.

Предложен метод экстракции. В качестве экстрагента использован бензол. Степень извлечения ПОС – 94,4 %.

В пятой главе описана разработка методик определения массовой концентрации кремния, содержащегося в его различных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. Разработана программа атомизатора при определении растворенных форм кремния в воде (таблица 2).

Таблица 2 - Программа атомизатора

Процесс	Температура, °С	Скорость подъема температуры, °С/с	Длительность, с	Защита аргоном
Сушка 1	80	6	20	+
Сушка 2	90	3	20	+
Сушка 3	110	5	10	+
Пиролиз 1	350	50	20	+
Пиролиз 2	1850	300	10	+
Пиролиз 3	1850	0	5	-
Атомизация	2600	1500	3	-
Отжиг	2800	500	4	+

Предложена методика определения растворенных форм кремния в воде после осаждения матричных ионов SO_4^{2-} в виде $BaSO_4 \downarrow$ в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов в фильтрате методом НИ-ВР-ЭТААС (рисунок 11). Разработанный способ анализа применен для контроля качества и исследования питьевых и природных вод (таблица 3).

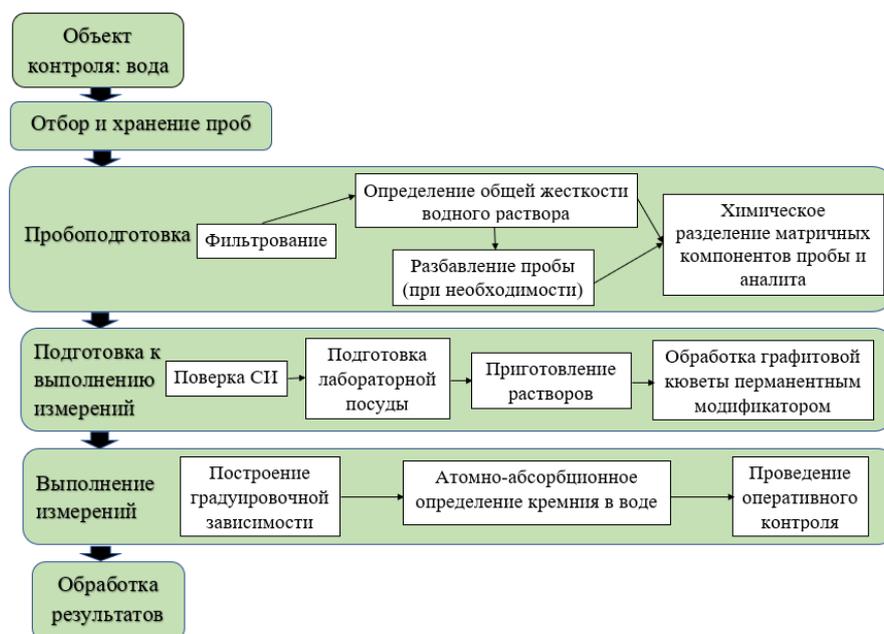


Рисунок 11 - Блок-схема определения растворенных форм кремния в воде методом НИ-ВР-ЭТААС

Таблица 3 – Определение кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде

Анализируемая проба воды	Метод анализа			
	НИ-ВР-ЭТААС		Спектрофотометрия	
	$C_{Si} \cdot 10^5$, моль/дм ³	C_{Si} , мг/дм ³	$C_{Si} \cdot 10^5$, моль/дм ³	C_{Si} , мг/дм ³
Вода подземная из скважины №1р, поселок Карасьеозерский, Свердловская область	4,52±0,41	1,27±0,11	4,66±0,47	1,31±0,13
Вода подземная из скважины № 2, поселок Горный Щит (отделение Полеводство), Свердловская область	5,66±0,51	1,59±0,14	6,05±0,61	1,70±0,17
Вода подземная из скважины № 7, поселок Елизавет, Свердловская область	40,70±3,66	11,43±1,03	40,13±4,01	11,27±1,13
Вода поверхностная из Волчихинского водохранилища, Свердловская область	0,434±0,039	0,122±0,011	Менее 1,78	Менее 0,50
Вода подземная из скважины № 13-Э, с. Обуховское, Свердловская область	63,09±5,68	17,72±1,59	63,23±5,06	17,76±1,59
Вода подземная из скважины № 3, пос. Липовка, Свердловская область	8,15±0,73	2,29±0,21	8,54±0,85	2,40±0,28
Вода радоновая из скважины № 45028, пос. Изумруд, Свердловская область	44,51±4,01	12,50±1,13	43,69±3,50	12,27±1,12
Вода подземная из скважины № 4641, с. Хомутино, Челябинской области	39,17±3,53	11,00±0,99	38,20±3,06	10,73±0,99
Вода подземная из скважины № 315, с. Верхняя Полевая, Курганская область	122,80±11,05	34,49±3,10	127,11±10,17	35,70±3,11
Вода подземная из скважины № 13-Б, 19-ый км Червишевского тракта, Тюменская область	10,90±0,98	3,06±0,28	11,04±0,88	3,10±0,34
Вода подземная из скважины № 1/85, г. Уфа, Республика Башкортостан	12,18±1,10	3,42±0,31	11,36±0,91	3,19±0,35
Вода подземная из скважины № 12249, с. Бухарай, Республика Татарстан	20,72±1,86	5,82±0,52	20,54±1,64	5,77±0,57

Правильность методики подтверждена хорошей прецизионностью результатов анализа, найденные величины концентраций хорошо согласуются между собой в пределах погрешности до 9,5 %.

Проведена оптимизация температурно-временной программы атомизатора при определении кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. Увеличено время пиролиза с полным газовым потоком для полного удаления матричных компонентов пробы из пространства печи. В программу атомизатора введен еще один шаг данной стадии (таблица 4).

Таблица 4 – Стадии температурно-временной программы атомизатора для определения полиорганосилоксанов (по кремнию)

Процесс	Температура, °С	Скорость подъема температуры, °С/с	Длительность, с	Защита аргоном
Сушка 1	80	6	20	+
Сушка 2	90	3	20	+
Сушка 3	110	5	10	+
Пиролиз 1	350	50	20	+
Пиролиз 2	1250	300	10	+
Пиролиз 3	1900	300	10	+
Пиролиз 4	1900	0	5	-
Атомизация	2650	1500	3	-
Отжиг	2800	500	4	+

Предложена методика определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в экстракте после упаривания в вихревом потоке газа в присутствии вольфрама, магния и палладия в качестве химических модификаторов методом НИ-ВР-ЭТААС (рисунок 12). Разработанный способ анализа применен для анализа реальных проб воды (таблица 5).

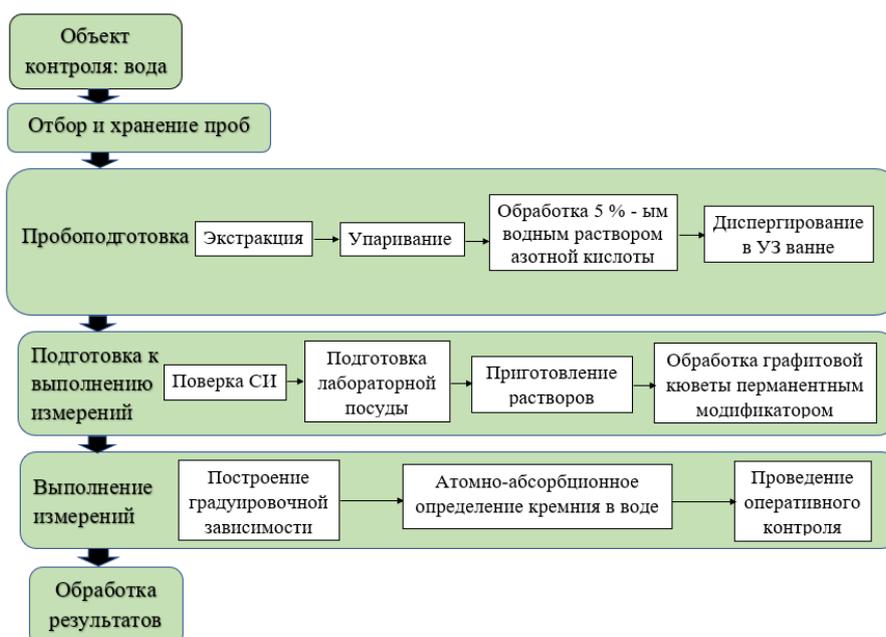


Рисунок 12 – Блок-схема определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС

Таблица 5 – Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС в воде

Наименование пробы	Массовая концентрация полиорганосилоксанов (по кремнию), ($X_{\text{ср.}} \pm \Delta$), мг/дм ³ при $P = 0,95$ и $n = 10$	
Вода природная поверхностная из реки Исток, г. Екатеринбург	прямым методом	0,143±0,021
	методом добавок	0,143±0,021
Вода природная поверхностная из реки Бобровка, с. Косулино, Свердловская область	прямым методом	0,591±0,089
	методом добавок	0,590±0,089
Ливневая вода, Ленинский район, г. Екатеринбург,	методом разбавления	10,58±1.06
	методом разбавления и добавок	10,68±1.07

Сравнение результатов, полученных прямым методом, с результатами контрольных процедур, показывает, что найденные величины концентраций хорошо согласуются между собой в пределах погрешности до 0,94 % и соответствует нормам, установленным в ГОСТ 27384.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В Заключении диссертации излагаются итоги выполненного исследования, рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.

1. Установлено влияние состава СО утвержденного типа на вид градуировочной зависимости $A_{\text{инт}}=f(C_{\text{Si(IV)}})$ при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Различие сигнала атомного поглощения кремния для СО с содержанием кремния в форме $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (ГСО 8212–2002) и с содержанием кремния в форме Na_2SiO_3 (ГСО 8934–2008) составляет 31,9 %, что находится за пределами воспроизводимости электротермической атомизации. Наибольшая термическая устойчивость кремния зарегистрирована при его нахождении в форме Na_2SiO_3 . В диапазоне температур от 400 до 1850 °С сигнал атомного поглощения Si 251,611 нм постоянен. Принято в дальнейшем исследования проводить с использованием ГСО 8934–2008.

2. Изучено окружение спектральной линии Si 251,611 нм при атомизации реальной пробы воды со сложным химическим составом. Установлена низкая степень атомизации кремния и мощный сигнал фонового поглощения. Доказано, что прямой анализ воды с высоким солевым составом в режиме электротермической атомизации невозможен. Сделано предположение о термохимических процессах, происходящих на поверхности атомизатора, в которых участвуют все компоненты сложной термодинамической системы. Принято решение для минимизации различного рода помех использовать химическую модификацию поверхности электротермического атомизатора и самой пробы минеральной воды.

3. Доказано применение химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах. Матричные хлорид-ионы из анализируемой пробы воды устранены добавлением в

графитовую печь в значительном избытке химического модификатора в виде нитрата железа. Эффект образования карбида кремния на поверхности печи предотвращен созданием защитного покрытия из WC. Термостабилизация кремния в графитовой печи атомизатора осуществлена с использованием смешанного магний-палладиевого химического модификатора. Установлены массы модификаторов: 48,0 мкг Mg/Pd (для всех форм кремния) и 19,5 мкг Fe (для растворенных форм кремния).

4. Оценено влияние матричных компонентов природной воды, определяющих их общую жесткость, на определение кремния методом ВР-НИ-ЭТААС. Построены диаграммы зависимостей $A_{int}(Si(IV))=f(J)$. Зарегистрировано увеличение сигнала атомного поглощения определяемого элемента при неизменной концентрации кремния в водных растворах с общей жесткостью более 15 °Ж. Получены удовлетворительные результаты по кремнию в водном растворе с общей жесткостью 100 °Ж после его разбавления высокочистой водой в 10 раз в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов. Соответствие сигнала атомного поглощения кремния в водном растворе, по отношению к раствору градуировочной зависимости с концентрацией кремния $1,78 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, составляет 2,7 % и находится в пределах воспроизводимости электротермической атомизации.

5. Улучшена эффективность действия химических модификаторов: железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами после предварительного осаждения сульфат-ионов с помощью введения в анализируемую пробу воды избытка нитрата бария. Использован метод введено – найдено. Концентрация ионов SO_4^{2-} в модельном растворе соответствовала 0,02 моль/дм³. Объем 10 %-го раствора нитрата бария – 0,50 см³. Погрешность определения по методу введено – найдено составляет 9,0 %, стандартное отклонение – 0,039 мг/дм³ (при $C_{Si(IV)}, \text{ мг/дм}^3 = 0,50$).

6. Выбран подход для определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Проведено извлечение полиорганосилоксанов из водных растворов методом экстракции. В качестве экстрагента использован бензол. Решена проблема представительности пробы путем комбинирования их экстракционного выделения бензолом и суспендирования полученного экстракта в 5 %-ом растворе азотной кислоты. Установлено отношение между массами органического полимера в водной и бензольной фазах – 0,945 г/дм³. Погрешность определения по методу введено – найдено составляет 5,6 %. Доказана возможность применения метода экстракции для концентрирования кремнийорганических веществ из водных растворов.

7. Созданы температурно-временные программы нагрева печи. Определение растворенных форм кремния проведено с использованием программы атомизатора: сушка (T_1

= 80 °С, $\tau_1 = 20$ с; $T_2 = 90$ °С, $\tau_2 = 20$ с; $T_3 = 110$ °С, $\tau_3 = 10$ с); пиролиз ($T_1 = 350$ °С, $\tau_1 = 20$ с; $T_2 = 1850$ °С, $\tau_2 = 10$ с); оценка нуля $T = 1850$ °С, $\tau = 5$ с; атомизация ($T = 2600$ °С, $\tau = 3$ с); отжиг ($T = 2800$ °С, $\tau = 4$ с). Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) проведено с использованием программы атомизатора: сушка ($T_1 = 80$ °С, $\tau_1 = 20$ с; $T_2 = 90$ °С, $\tau_2 = 20$ с; $T_3 = 110$ °С, $\tau_3 = 10$ с); пиролиз ($T_1 = 350$ °С, $\tau_1 = 20$ с; $T_2 = 1250$ °С, $\tau_2 = 10$ с; $T_3 = 1900$ °С, $\tau_3 = 10$ с); оценка нуля $T = 1900$ °С, $\tau = 5$ с; атомизация ($T = 2650$ °С, $\tau = 3$ с); отжиг ($T = 2800$ °С, $\tau = 4$ с).

8. Разработаны методики измерения концентраций растворенного и коллоидного кремния в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. Проведена аттестация методик. Выданы свидетельства об аттестации методик от 04 июня 2020 г.: № 88-16207-013-RA.RU.310657-2020 (определение растворенных форм кремния в воде); № 88-16207-014-RA.RU.310657-2020 (определение коллоидных форм кремния в воде). Методики внесены в единый реестр аттестованных методик на территории РФ, присвоены уникальные номера: ФР.1.31.2020.37835 – определение растворенных форм кремния в воде; ФР.1.31.2020.37836 – определение коллоидных форм кремния в воде. Документы рекомендованы к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой. Методики нашли применение в рамках реализации государственной программы, утвержденной Указом президента РФ от 11 марта 2019 г. № 97 «Об основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу». На обе методики получены патенты, удостоверяющий исключительное право, авторство и приоритет изобретения.

В диссертационной работе показана возможность определения растворенных форм кремния в природной воде водоисточников питьевого водоснабжения методом НИ-ВР-ЭТААС. За счет исключения процедуры комплексообразования (спектрофотометрический метод) время проведения одного анализа лимитируется только производительностью атомно-абсорбционного спектрометра и составляет не более 6 мин на элементопределение. По сравнению с методом СФ данный способ повышает точность определения кремния и предоставляет возможность для снижения диапазона определения кремния в природной воде как минимум в 5 раз. Впервые в практике аналитической химии показана возможность количественного определения полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС с их предварительной экстракцией. При анализе различных образцов природных вод эта методика показала перспективность данного подхода для идентификации и селективного определения кремнийорганических соединений. Разработанные методики имеют важное практическое значение для мониторинга водных объектов и повышения качества бутилированной воды, в том числе воды питьевой для детского питания.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований заключаются в расширении круга объектов, к которым можно отнести не только природную воду (поверхностную и подземную), но и атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, пищевые продукты, биологические материалы, кровь. Изучение взаимосвязи состояния здоровья и среды обитания населения, проживающего в условиях повышенной загрязненности, позволит установить влияние их химического состава на локальный клеточный ответ (экспрессию генов, отвечающих за секрецию про- и противовоспалительных факторов в клетках организма), а также развивать подходы по созданию новых методик количественного определения элементов в анализируемых объектах методом НИ-ВР-ЭТААС. Разработанные методики определения кремния, содержащегося в его различных формах в воде, могут быть использованы предприятиями и учреждениями, осуществляющими контроль качества и исследование питьевых, природных и сточных вод.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Штин, Т. Н. Определение растворенных форм кремния в природной питьевой воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра / **Т.Н. Штин**, Л. К. Неудачина, С. А. Штин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – № 3. – С. 11–19; 0,56 п.л./0,38 п.л. (Scopus)

2. Штин, Т. Н. Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде методом экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра м электротермической атомизацией / **Т. Н. Штин**, В. Б. Гурвич, О. Е. Галашева, И. Г. Шеломенцев, Л. К. Неудачина, С. А. Штин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – № 1. – Ч. 1. – С. 14–24; 0,69 п.л./0,46 п.л. (Scopus)

3. Штин, Т. Н. Изучение влияния матричных компонентов природной минеральной воды на определение растворенных форм кремния методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра / **Т. Н. Штин**, В. Б. Гурвич, О. Е. Галашева, Л. К. Неудачина, С. А. Штин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – № 6. – С. 5–14; 0,63 п.л./0,42 п.л. (Scopus)

Патенты

4. Патент № 2749071 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/71. Способ определения кремния методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии : № 2020127544:

заявл. 18.08.2020 : опубл. 03.06.2021 / **Т. Н. Штин**, О. Е. Галашева, В. Б. Гурвич ; заявитель ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора; 0,63 п.л./0,42 п.л.

5. Патент № 2774152 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/31. Способ определения полиорганосилоксанов методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра в режиме электротермической атомизации проб : № 2021113733: заявл. 14.05.2021 , опубл. 15.06.2022 / **Т. Н. Штин**, О. Е. Галашева, В. Б. Гурвич ; заявитель ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора; 2,00 п.л./1,33 п.л.

Публикации в других изданиях:

6. Багина, А. В. Валидация методики измерений массовой концентрации кремния в водах фотометрическим методом в виде желтой формы кремнемолибденовой кислоты / А.В. Багина, **Т. Н. Штин** // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. Екатеринбург. – 2020. – С. 105; 0,03 п.л./0,01 п.л.

7. **Shtin, T.N.** Determination of dissolved forms of silicon in water / T. N. Shtin, L. K. Neudachina, S. A. Shtin // Materials International scientific conference «Promising areas of theoretical and applied research, 2020». Bulgaria. – 2020. – P. 15 – 19; 0,38 п.л./0,25 п.л.

8. **Shtin, T.N.** Study of the steepness of calibration graphs for determining the mass concentration of silicon (IV) ions in water by photometric method depending on the chemical composition of the main calibration solution / T. N. Shtin, L. K. Neudachina, S. A. Shtin // Materials International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration». China. – 2020. – P. 124 – 128; 0,31 п.л./0,21 п.л.

9. **Shtin, T.N.** Study of the effect of humic substances on the position of calibration graphs in the determination of silicon in water by high-resolution electrothermal atomic absorption spectrometry with a continuous spectrum source / T. N. Shtin, L. K. Neudachina, S. A. Shtin // Materials International Conference «Process Management and Scientific Developments». United Kingdom. – 2021. – P. 103 – 106; 0,25 п.л./0,17 п.л.

10. **Штин, Т. Н.** Определение растворенных форм кремния в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой кювете / Т. Н. Штин, В. Б. Гурвич, О. Е. Галашева, И. А. Хлыстов, И. Г. Шеломенцев, Л. К. Неудачина, С. А. Штин // Материалы XVI международного научно-практического симпозиума и выставки «Чистая вода России–2021». Екатеринбург. – 2021. С. 248 – 253; 0,38 п.л./0,25 п.л.

11. Максимова, Ю. А. Влияние состава градуировочных растворов на определение Si(IV) в воде методом ВР-НИ-ЭТААС / Ю. А. Максимова, **Т. Н. Штин**, Е. Э Стихина, С. А. Штин // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с

международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер. Екатеринбург. – 2022. – С. 105; 0,03 п.л./0,01 п.л.

12. Петрова, М. С. Изучение влияния макрокомпонентов природной воды при определении кремния методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра / М. С. Петрова, **Т. Н. Штин**, Е. Э Стихина, С. А. Штин // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер. Екатеринбург. – 2022. – С. 112; 0,03 п.л./0,01 п.л.

13. Стихина, Е. Э. Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра / Е. Э Стихина, **Т. Н. Штин**, С. А. Штин // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер. Екатеринбург. – 2022. – С. 117; 0,03 п.л./0,01 п.л.

14. Методика измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах, в питьевых, природных и сточных водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ФР.1.31.2020.37835). – 2020 г. Свидетельство об аттестации методики выдано центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН (свидетельство от 04 июня 2020 г. № 88-16207-013-RA.RU.310657-2020); – 50 с.; 3,13 п.л./2,08 п.л.

15. Методика измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ФР.1.31.2020.37836). – 2020 г. Свидетельство об аттестации методики выдано центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН (свидетельство от 04 июня 2020 г. № 88-16207-014-RA.RU.310657-2020); – 53 с.; 3,31 п.л./2,21 п.л.

Подписано в печать 2023 г. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Заказ № . Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Издательство УМЦ УПИ»: г. Екатеринбург ул. Гагарина, 35а, оф. 2.