

Thieme D., Anielski P., Grosse J., Sachs H., Mueller R. K. // Anal. chim. acta. - 2003. - 483, № 1-2. - С. 299-306. - Англ.

4. Isolation and quantification by high-performance liquid chromatography-ion-trap mass spectrometry of androgen sulfoconjugates in human urine : Докл. [10 International Symposium on Advances in Extraction Techniques (ExTech 2008), Brugge, 28-30 Jan., 2008.] / Strahm Emmanuel, Kohler Isabelle, Rudaz Serge, Martel Sophie, Carrupt Pierre-Alain, Veuthey Jean-Luc, Saugy Martial, Saudan Christophe // J. Chromatogr. A. - 2008. - 1196-1197. - С. 153-160. - Англ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНОЗОЛОЛА В МОЧЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.А. Бексултанова, А.К. Шаимова, А.М. Шалдыбаева, Т.Д. Талбаев

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором изучен метаболит станозолола, выделяющийся из организма человека в результате биотрансформации. Показана возможность количественного определения станозолола методом ВЭЖХ/МС/МС.

DETERMINATION OF STANZOLOL IN URINE BY LIQUID CHROMATOGRAPHY

G.A. Beksultanova, A.K. Shaimova, A.M. Shaldibaeva, T.D. Talbaev

Metabolite of stanozolol excreted from human body as a result of biotransformation is studied by method of a high performance liquid chromatography with the mass spectrometric detector. Possibility of quantitative determination of stanozolol by method HPLC/MS/MS is shown.

УДК 541.147:541.422

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕДНЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ

Н.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, sestager@mail.ru

Экспериментально изучен процесс формирования эрозионной плазмы при воздействии лазерного излучения наносекундной длительности на поверхность вольфрамсодержащих материалов. Предложены рекомендации по использованию плазмохимического метода для количественного определения вольфрама в бедных рудах, содержащих вольфрам, в интервале $10^{-4} \div 0,1$ %. Точность определения массовых долей вольфрама характеризуется относительным стандартным отклонением 0,04.

Введение

Плазмохимический метод с использованием лазерных импульсов пиковой мощности позволяет: обеспечивать высокое временное разрешение, создавать нестационарные квантовые состояния, образовывать высоковозбужденные молекулы, воздействовать на поверхность потенциальной энергии, генерировать ультракороткие импульсы света, электронов и рентгеновского излучения [1], что, в свою очередь, позволяет исследовать динамику сверхбыстрых процессов при химическом превращении.

Результаты исследования

В плазмохимическом случае аналитический сигнал I_x является функцией двух неизвестных: C - концентрация искомых элементов и M - масса информационной навески вещества.

Эксперименты были проведены на установке с применением импульсного частотно-периодического лазера с модуляцией добротности. Энергия импульса излучения лазера $E = 0,05 \div 2,5$ Дж., длительность $\tau = 30$ нс, частота следования импульсов $f = 2$ Гц.

Регистрацию аналитических сигналов осуществляли из различных аналитических зон свечения плазмы. В качестве измерительной аппаратуры в экспериментах использовали приборы серийного производства.

В качестве объектов исследования использовали вольфрамсодержащие бедные руды. Для контроля использовали прессованные смеси порошковых химических соединений близких по содержанию к вольфрамсодержащей руде (эталон). Представительность и однородность образцов и порошковых смесей были предварительно проверены с помощью микрофокусного рентгеноспектрального метода анализа. Основные характеристики плазмы используемой для изучения состава вольфрам содержащих материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики собственной плазмы вольфрам содержащего материала

Свойства образуемой плазмы	Параметры воздействия плазмы
Плотность излучения, Вт/см ²	10 ⁹
Время воздействия плазмы, с	1,5 · 10 ⁻⁸
Масса продуктов плазмы, г	10 ⁻⁷
Температура испарения, К	4 · 10 ⁴
Спектральное отношение, сигнал/шум	высокое

При воздействии лазерного излучения на поверхности образца происходят разнообразные физико-химические эффекты: нагрев, плавление, термохимические превращения, испарение, возникновение плазмы и многие другие явления [2,3]. Кроме того, отсутствует энтропийная составляющая в плазме. Этот факт позволяет получить более упорядоченное плазмохимическое образование с хорошей воспроизводимостью динамических и спектральных характеристик.

Анализ результатов воздействия наносекундных импульсов лазерного излучения на образец при атмосферном давлении позволил составить газодинамическую картину разлета плазмы.

Качественно в структуре плазмы можно выделить три зоны. Они отличаются плотностью частиц, их температурой, спектральными и газодинамическими характеристиками:

Зона 1 - плотное горячее ядро плазмы;

Зона 2 - зона ускорения плазмы;

Зона 3 – зона торможения плазмы.

Начальные параметры плазмы в момент ее образования во многом определяют характер развития последующих этапов ее разлета в атмосфере воздуха: квазиодномерный для плоского развития режима испарения или осесимметричный - двумерный, который наиболее часто отмечается в реальных условиях облучения проб.

Время жизни плазмы $\cong 10^{-6}$ с. Это время гораздо больше времени действия импульса лазерного излучения для режима модуляции добротности (10^{-8} с).

Максимальный размер плазмы 10 мм при плотности потока лазерного излучения $5 \cdot 10^9$ Вт/см². Этот размер гораздо больше не только глубины, но даже - поперечного размера (диаметра) образовавшегося кратера (0,2 мм).

В реальной ситуации количественное описание плазмохимического процесса генерации аналитического сигнала представляет собой очень сложную задачу.

Зона детектирования сигнала отстоит на 2-3 мм от поверхности образца и имеет воспроизводимость результатов $\approx 0,05$.

Была использована связь между величиной регистрируемого аналитического сигнала и значением массовой доли элемента C_x в образце [4,5]:

$$C_x = \frac{I_x}{I_0} \cdot \frac{n_0}{n_x} \cdot C_0,$$

где I_x/I_0 - отношение интегральных интенсивностей аналитической линии элемента в пробе и эталоне,

n_0/n_x - отношение числа импульсов воздействия на образец и эталон,

C_0 - концентрация элемента в эталоне.

Градуирование прибора проводили операцией сравнения аналитических сигналов образца и эталона [5]. Интервал определяемых содержаний элементов составлял: $10^{-4} \div 0,1\%$ (Таблица 2).

Таблица 2 – Определение малых содержаний вольфрама в исследуемом образце плазмохимическим методом

Определяемый элемент	Интервал определяемых массовых долей, %	Длина волны
W	0,0001 - 0,1	267,586

Величина аналитического сигнала и сам плазмохимический процесс подвержены воздействию многих факторов, изменяющих и искажающих регистрируемый выходной сигнал. Условно, факторы можно разделить на внешние X_i , зависящие от условий проведения анализа, и внутренние Y_i , связанные с особенностью плазмохимического процесса и химико-физическими свойствами анализируемого материала. Это позволяет рассматривать величину аналитического сигнала I_x , как зависящую не только от концентрации определяемого элемента C_x , но и от X_i и Y_i факторов:

$$I_x = I(C_x, X_i, Y_i). \quad (4)$$

Результатом является то, что в итоге регистрируется не величина истинной концентрации определяемого компонента, а его оценка C_x , зависящая от разброса значений регистрируемого сигнала, ширина которого оценивается случайными погрешностями, а смещения систематическими погрешностями. Такие воздействия случайного и систематического характера в конечном итоге определяют точность анализа, которая оценивается величиной полной погрешности, включающей ошибки сходимости, воспроизводимости и правильности.

Результаты статистической обработки результатов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Среднеквадратичные отклонения и запас точности данных плазмохимического метода

Элемент	Интервал содержаний, %	Относительное среднеквадратичное отклонение, %		Запас точности	Категория анализа
		допустимое	фактическое		
Вольфрам, W	0,0001 - 0,001	30	17,6	1,7	III
	0,001 - 0,005	9	4,76	1,89	III
	0,005 - 0,01	6,5	4,76	1,36	III
	0,01 - 0,1	6,5	2,82	2,30	II

Методика была опробована на бедных и технологических вольфрам содержащих материалах. Правильность результатов определения вольфрама по спектрам плазмохимического метода контролировалась другими химико-физическими методами (Рисунок 1).

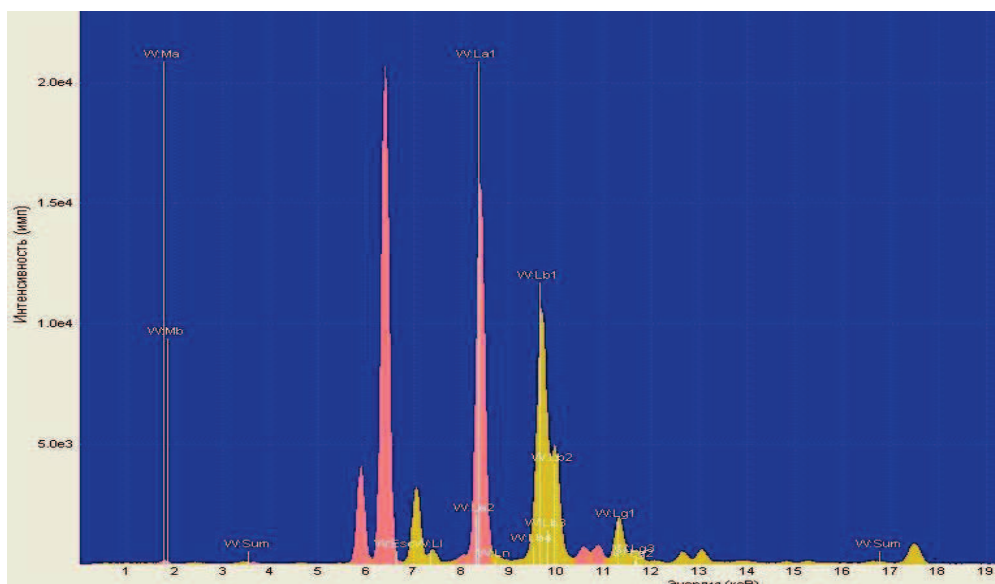


Рис. 1 – Рентгенограмма вольфрам содержащей руды

Заключение

Определены аналитические возможности, особенности и ограничения плазмохимического метода анализа вольфрамсодержащих проб.

Установлена аналитическая спектральная линия при определении содержания вольфрама, которая свободна от наложения мешающих линий других элементов.

Предложены рекомендации по использованию плазмохимического метода для определения массовых долей вольфрама в минеральном сырье и в продуктах его технологической переработки в интервале $10^{-4} - 0,1\%$.

Установлена, что точность определения массовых долей вольфрама в бедных рудах с чувствительностью $10^{-2} \div 10^{-4}\%$ характеризуется относительным стандартным отклонением 0,04.

Литература

1. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000. – С. 565
2. Акназаров С.Х.//Эмиссионный спектральный анализ с применением лазеров. Алма-Ата: КазНИИНТИ. 1988. С.72.
3. Синицын Ю.В., Пятова В.Н. Аналитические возможности, особенности и проблемы локального лазерного эмиссионно-спектрального анализа. М.: ВИЭМС. 1988. С.63.
4. Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А. Особенности локального эмиссионного спектрального анализа с применением лазеров.//Современные методы анализа минерального сырья. Алма-Ата: КазИМС. 1987. С.47.
5. Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А. Способ спектрального анализа твердых образцов: А.с. СССР//Б.И. №1283628. 1987. № 2.

ҚҰРАМЫНДА ВОЛЬФРАМ БАР КЕДЕЙ РУДАЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ҮШІН ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТІ ҚОЛДАНУ

Н.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров

Вольфрамды материалдың бетіне лазер сәулелерінің наносекундтық әсерінен эрозиялы плазмалардың түзілу процесі эксперимент жүзінде зерттелді. Құрамында $10^{-4} \div 0,1\%$ W бар кендерде вольфрам мөлшерді анықтауға плазмохимиялық әдіс қолдану ұсынылады. Вольфрамның массалық үлесін салыстырмалы стандартты дәлдігімен ауытқу 0,04 анықтауға болады.

APPLICATION OF PLASMA CHEMICAL METHOD FOR STUDY THE POOR RED WITH TUNGSTEN

N.Y. Golovchenko, S.Kh. Aknazarov

Experimentally studied the formation of an erosion plasma during laser irradiation of nanosecond duration on the surface of tungsten -containing materials. Recommendations on the use of plasma chemical method to quantify tungsten in poor ores containing tungsten in the range of $10^{-4} \div 0,1$ %. The accuracy of determining concentrations of tungsten is characterized by relative standard deviation of 0.04.

УДК 541.053:669.168

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ ФЕРРОВОЛЬФРАМА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан; sestager@mail.ru

Исходя из особенности горения триоксида вольфрама при алюминотермическом восстановлении разработана технологическая схема получения ферровольфрама под давлением из различного сырья.

Введение

Предлагаемая технологическая схема процесса выплавки ферровольфрама выглядит следующим образом: анализ сырья → подготовка сырья (сушка, помол) → расчет состава шихты → приготовление шихты (дозирование компонентов) → смешивание шихтовых материалов → подготовка оборудования к процессу (проверка на герметичность) → загрузка шихты → непосредственно плавка → выгрузка → разделение сплава и шлака → анализ полученных продуктов.

Для проведения экспериментов под давлением использовали тигель объемом 2,5 л. Для сохранения избыточного давления между крышкой и тиглем использовали прокладки из асбестового шнура и алюминиевой проволоки.

Расчет состава проводили по общепринятой методике, исходя из состава сырья и необходимого процентного состава получаемого сплава. Алюминий рассчитывали на каждый оксид и подогревающую добавку и суммировали. Флюсующую добавку рассчитывали в количестве 15 % от алюминия.

Удельную теплоту процесса рассчитывали на основании табличных данных теплового эффекта образования каждого оксида, затем эти величины суммировали.

Удельная теплота процесса:

$$\Delta H = \frac{\sum Q}{m},$$

где m – вес шихты.

Температуру процесса для оксидов группы молибдена, хрома, ванадия, вольфрама и др. определяли по следующему уравнению:

$$T_{\text{пр}} = 11,6 \cdot \Delta H + 1400$$

Температура процесса должна быть выше температуры плавления оксидов присутствующих в шихте.

Для проведения экспериментов используемое сырье необходимо подготовить: сушка вольфрамового сырья для удаления влаги, т.к. присутствие паров воды понижает температуру пара сублимации оксида вольфрама до 700°C ; сушка триоксида железа, плавикового шпата и селитры; отсев используемого алюминия до необходимой крупности. Сушку проводили в лабораторном сушильном шкафу. Параметры сушки для каждого компонента шихты индивидуальные.