

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ АТОМНЫМ ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

*Б.И. Игнатов, А.Г. Непокойчицкий, С.Г. Асташенко,  
К.В. Францкевич*

Разработан метод количественного определения концентрации токсичных микроэлементов в биологических материалах, продовольственном сырье и продуктах питания с применением атомного эмиссионного спектрального анализа. Предложен способ, который позволяет предотвратить потери микроэлементов в процессе подготовки образцов к измерениям. Инструментальный метод измерения с использованием автоматизированного программно-аппаратного комплекса позволил повысить точность и экспрессность одновременного количественного определения нескольких микроэлементов, содержащихся в анализируемом образце, а также исключить влияние человеческого фактора. Метод статистической обработки результатов измерений концентрации микроэлементов в образцах сравнения позволил построить на их основе регрессивные уравнения второго порядка и градуировочные графики повышенной точности. Погрешность определения концентрации токсичных микроэлементов в биологических пробах данным методом в 1,5–1,9 раз меньше по сравнению с другими методами.

### **Введение**

Одним из преимуществ применения атомного эмиссионного спектрального метода для анализа биологических материалов является возможность одновременного количественного определения нескольких элементов, содержащихся в исследуемом образце. Некоторую сложность представляет одновременное определение микроколичеств элементов, имеющих различную летучесть. Вследствие различной летучести происходит поэтапное поступление элементов в плазму разряда, а также непрерывное изменение состава пробы в ходе анализа.

Какого либо одного точного общепринятого метода определения содержания микроэлементов в биологических материалах нет. Известные варианты атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов для тех количеств микроэлементов, которые встречаются в биологических материалах, пищевых продуктах и продовольственном сырье либо мало чувствительны, либо на результаты определения оказывают влияние некоторые другие элементы, либо обладают плохой воспроизводимостью результатов измерений [1–3].

На результаты определения микроколичеств некоторых элементов оказывают влияние как разнообразие биологических материалов, сырья и пищевых продуктов, особенности испарения и возбуждения атомов в источнике света и влияние сопутствующих элементов, так и способы подготовки образцов анализируемого материала к измерениям. Результаты определения микроколичеств элементов зависят от качества и метрологических характеристик градуировочных образцов сравнения (ГОС), используемых для построения градуировочных графиков.

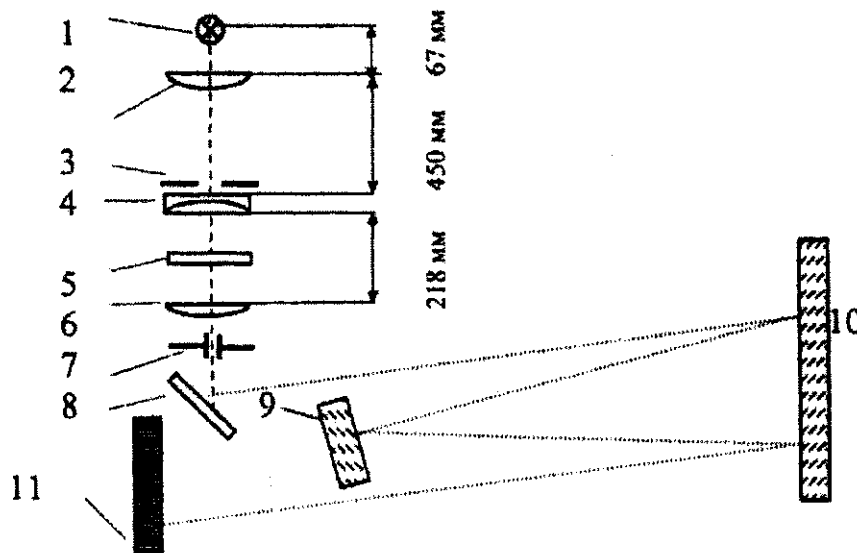
В данной работе рассмотрены результаты исследований по определению концентраций микроколичеств легколетучих элементов (кадмия, цинка) и менее летучих меди, железа, олова, хрома, молибдена, кобальта атомным эмиссионным спектральным методом (АЭСМ), методика подготовки образцов биологических материалов к анализу и порядок статистической обработки результатов измерений.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

Повышение требований к точности количественного определения концентрации различных химических элементов в сырье и пищевых продуктах, в том числе и токсичных, потребовало разработки инструментального метода измерения. Эта задача решена за счёт исполь-

зования атомного эмиссионного спектрального анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра и компьютерной обработкой результатов измерений [4]. Спектральный программно-аппаратный комплекс был разработан на базе серийных спектральных приборов. В состав комплекса ПАК-02 входят спектрограф ДФС-452, источник возбуждения спектров ИВС-29, блок фотоэлектрической регистрации спектра, персональный компьютер, принтер.

Оптическая схема комплекса ПАК-02 построена на основе дифракционной решетки и изображена на рисунке 1. Принцип действия комплекса заключается в возбуждении атомных спектров излучения исследуемого вещества, его регистрации и последующей обработке на персональном компьютере. Свет от источника излучения 1 проходит трехконденсорный осветитель 2,4,6, щель 7, поворотное зеркало 8 и направляется на коллиматорную часть зеркала 10. Отразившись, свет попадает на дифракционную решетку 9. Диспергированный решеткой 9 свет камерной частью зеркала 10 фокусируется на фокальную плоскость фотоприемников. На оправе второго конденсора установлена диафрагма револьверного типа 3. Она имеет семь отверстий, которые позволяют выделить участки светового потока высотой от 0,2 до 15 мм. С целью устранения наложения спектров второго и выше порядков предусмотрена установка светофильтра 5 перед входной щелью оптического блока.



1 – источник излучения, 2, 4, 6 – конденсоры, 3 – диафрагма, 5 – светофильтр, 7 – входная щель оптического блока, 8 – поворотное зеркало, 9 – дифракционная решетка, 10 – коллиматорное зеркало, 11 – блок фотоприемных устройств

**Рисунок 1 – Оптическая схема установки ПАК-02**

Высокая экспрессность и возможность одновременного определения концентрации нескольких анализируемых элементов в образце достигается благодаря применению средств вычислительной техники совместно с автоматизированным регистратором спектра на основе светочувствительных фотоприемных элементов.

Для управления работой комплекса в диалоговом режиме написан программный продукт на языках Паскаль и Ассемблер, который структурно разделен на следующие компоненты: блок управления фотоприемными устройствами, блок графического отображения информации, блок работы с таблицей градуировочных образцов сравнения, блок основной программы «СПЕКТР».

Кроме основной программы «СПЕКТР» разработаны программа покадровой развертки спектра «CADR», позволяющая проводить изучение закономерностей поступления вещества в плазму разряда, и программа аттестации и поверки комплекса «VERIFIC», необходимая для определения метрологических характеристик комплекса.

Программа покадровой развертки спектра «CADR» позволяет получать, обрабатывать и записывать на жесткий диск персонального компьютера спектры через небольшие проме-

жутки времени (0,02–2 секунды). На основе анализа полученной последовательности спектров строятся зависимости интенсивности выбранных спектральных линий от времени (кривые испарения элемента). Эти зависимости записываются на жесткий диск компьютера в отдельный файл в виде последовательности цифр в текстовом виде. Полученные данные далее могут обрабатываться с использованием различных математических пакетов, например, таких как «MathCAD». В дальнейшем полученные кривые испарения сглаживаются и определяются интегральная интенсивность анализируемой спектральной линии, максимальное значение интенсивности спектральной линии за время горения разряда и время достижения максимального значения.

Аналитические режимы выполнения измерений: межэлектродный промежуток 3,5 мм, ширина щели спектрографа 36 мкм, ток дугового разряда 6,0–13,0 А, продолжительность регистрации спектра 60–250 с.

Характерной особенностью поступления в плазму дуги многокомпонентных сложных веществ, к которым относятся большинство биологических и природных объектов, продовольственное сырье и пищевые продукты, является ярко выраженная фракционность при испарении различных соединений микроэлементов из анализируемого образца. Фракционность испарения соединений микроэлементов обуславливает изменение интенсивностей спектральных линий соответственно изменению скорости поступления их соединений в плазму дугового разряда, и, следовательно, определяет последовательность появления спектральных линий по степени летучести микроэлементов и их соединений.

Задачей экспериментальных исследований является определение оптимальных режимов дугового разряда при анализе биологических материалов, изучение влияния состава минеральной основы образцов и состава буферных смесей и носителей при одновременном количественном определении концентрации нескольких элементов.

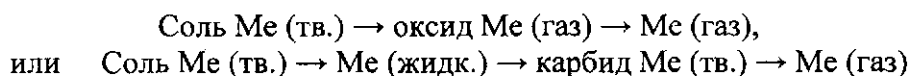
Процесс поступления анализируемого образца в плазму дугового разряда из электрода, заточенного в виде стаканчика, начинается сразу после поджига дуги и скорость поступления нарастает по мере нагрева электрода. С ростом температуры происходит испарение образца с поверхности твердой фазы и расплава, образовавшегося в кратере электрода. В плазму дугового разряда сначала поступают более летучие соединения элементов, а по мере повышения температуры расплава – остальные. При этом соединения некоторых элементов, таких как цинк, кадмий, медь быстро восстанавливаются до металлов, что скорость их поступления в дуговой разряд обуславливается не летучестью их соединений, а летучестью образовавшегося металла. Схема разложения легколетучего соединения имеет вид:



При испарении средне- и труднолетучих элементов происходит их поэтапное поступление в плазму разряда, что обуславливается разной летучестью

отдельных соединений элементов и летучестью конкретного элемента, а также процессами изменения состава образца в кратере электрода в ходе анализа.

При поджиге дуги небольшая часть соединения некоторых элементов испаряется в начале горения дуги. Оставшаяся часть восстанавливается до медленно испаряющегося в дуге металла, который при соприкосновении расплава с раскаленными стенками электрода и графитовым порошком, входящим в состав анализируемого образца, образует труднолетучие карбиды. Схема разложения и испарения в этом случае имеет вид:



Время полного испарения легколетучих элементов (кадмий, цинк) составляет 45–50 секунд, среднетлетучих элементов (свинец, медь, никель, марганец) – 60–150 секунд, труднолетучих элементов (железо, хром, молибден, кобальт) – 200 и более секунд.

В качестве примера на рисунке 2 представлены наиболее характерные кривые испарения легколетучих элементов (кадмия, цинка) и среднелетучего свинца в дуге переменного тока и на рисунке 3 – кривые испарения труднелетучего элемента (молибдена) полученные в униполярной дуге постоянного тока при различных полярностях электрода.

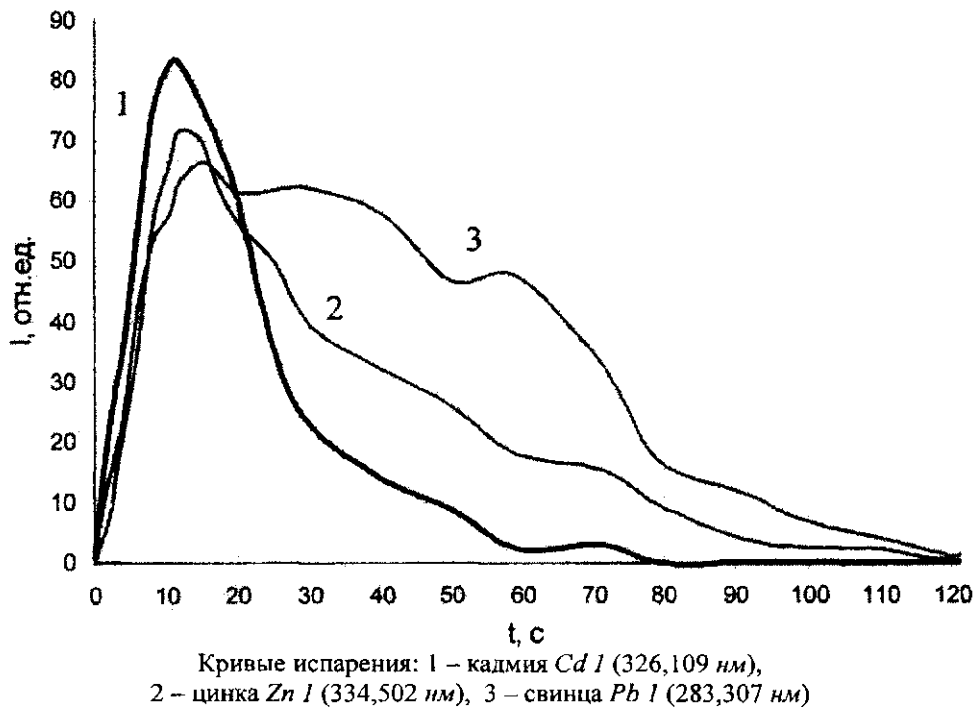


Рисунок 2 – Кривые испарения легко- и среднелетучих элементов в дуге переменного тока

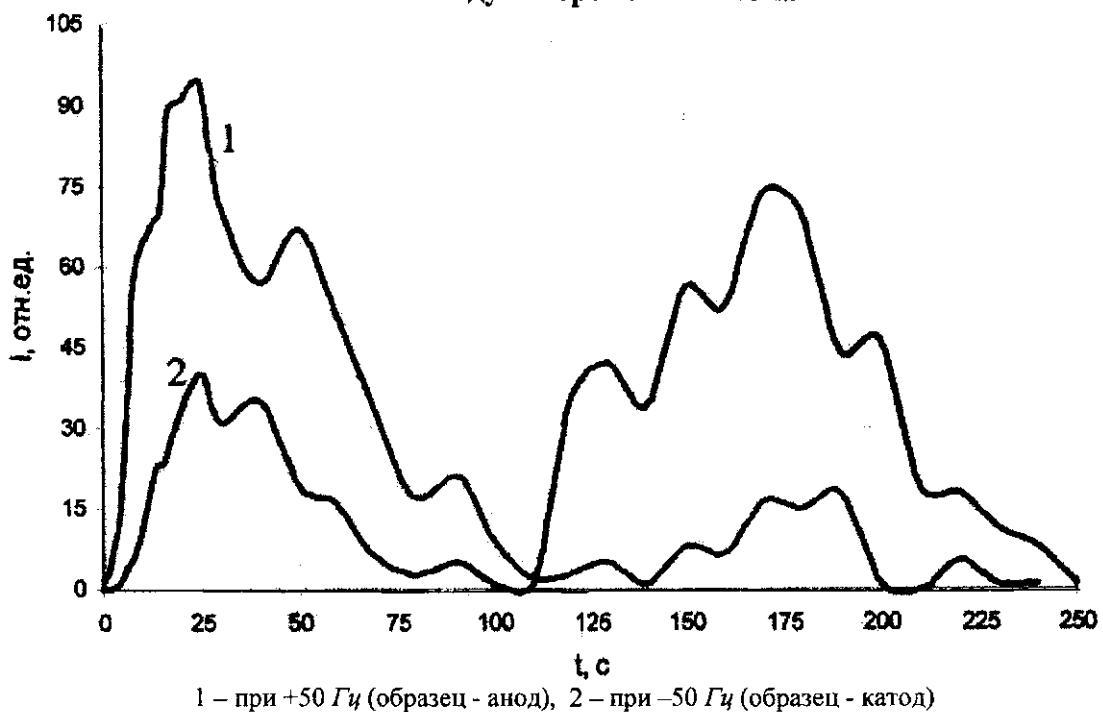


Рисунок 3 – Кривые испарения молибдена  $Mo II$  281,615 нм в униполярной дуге постоянного тока при разных полярностях электрода

Для использования одной общей градуировочной характеристикой при спектральном анализе разнообразных биологических материалов в подготовленный образец добавляют буферную смесь, в составе которой имеются соединения элементов с низкими потенциалами ионизации, например, соединения щелочных металлов лития, натрия, калия и др.

При добавлении к анализируемому образцу соединений элементов с низкими потенциалами ионизации происходит понижение эффективной температуры плазмы дуги, и следовательно, изменение интенсивности спектральных линий. Интегральную интенсивность спектральной линии  $I$  определяется соотношением (для линии нейтрального атома):

$$I = Cn\gamma\tau(1-x)\exp\left(-\frac{E}{KT}\right), \quad (1)$$

где  $n$  – количество атомов, поступающих в плазму дуги за единицу времени,

$\gamma$  – доля атомов элемента, поступающих в зону возбуждения,

$x$  – среднее значение степени ионизации,

$\tau$  – время пребывания атома в плазме дуги,

$T$  – эффективная температура столба дуги,

$E$  – энергия возбуждения спектральной линии,

$C$  – постоянная.

На интенсивность спектральной линии оказывают влияние как температура, так и зависящие от нее параметры как время пребывания атома в плазме дуги  $\tau$ , среднее значение степени ионизации  $x$ . При этом изменяется электронная температура, что оказывает влияние на интенсивность спектральных линий исследуемых элементов [5, 6]. Время пребывания атомов в плазме дуги меняется из-за изменения скорости диффузии и конвекционного уноса атомов из плазмы при изменении химического состава образца в процессе спектрального анализа.

На процессы испарения элементов из кратера электрода в плазму разряда оказывают влияние результаты взаимодействия исследуемых элементов с вводимыми в образец веществами. Это может привести к тому, что исследуемый элемент будет поступать в плазму разряда из другого соединения, имеющего другую температуру кипения и давление паров. По результатам исследований определена наиболее предпочтительная буферная смесь на основе  $K_2SO_4$  и графита (соотношение компонентов 1:2). Большим преимуществом такой буферной смеси является то обстоятельство, что  $K_2SO_4$  менее летуч по сравнению с другими солями щелочных металлов и не содержит кристаллизационной воды.

Одним из эффективных методов снижения пределов обнаружения микроэлементов в различных веществах является введение в анализируемые образцы носителя в количестве от 0,5 до 10%. В качестве носителя наиболее эффективно применение соединений бария и стронция. Соединения бария и стронция испаряются из кратера электрода равномернее, чем соединения щелочных металлов и лучше удовлетворяют требованиям одновременного поступления в плазму дуги вместе с определяемыми элементами.

Изучение влияния носителя  $Ba(NO_3)_2$  показало, что наибольшее увеличение интенсивности спектральных линий наблюдается для элементов с наиболее низким потенциалом ионизации. Влияние носителя  $Ba(NO_3)_2$  на интенсивность спектральных линий исследовано при одновременном поступлении в плазму дугового разряда нескольких микроэлементов, содержащихся в растениях (злаковые культуры, зерно, разнотравье) и продуктах животного происхождения (мясопродукты, рыба). Установлено, что интенсивность спектральных линий меди, хрома, кадмия достигает максимума при концентрации носителя в образце 5%, линии кобальта 3%, линий железа, свинца, марганца 2%.

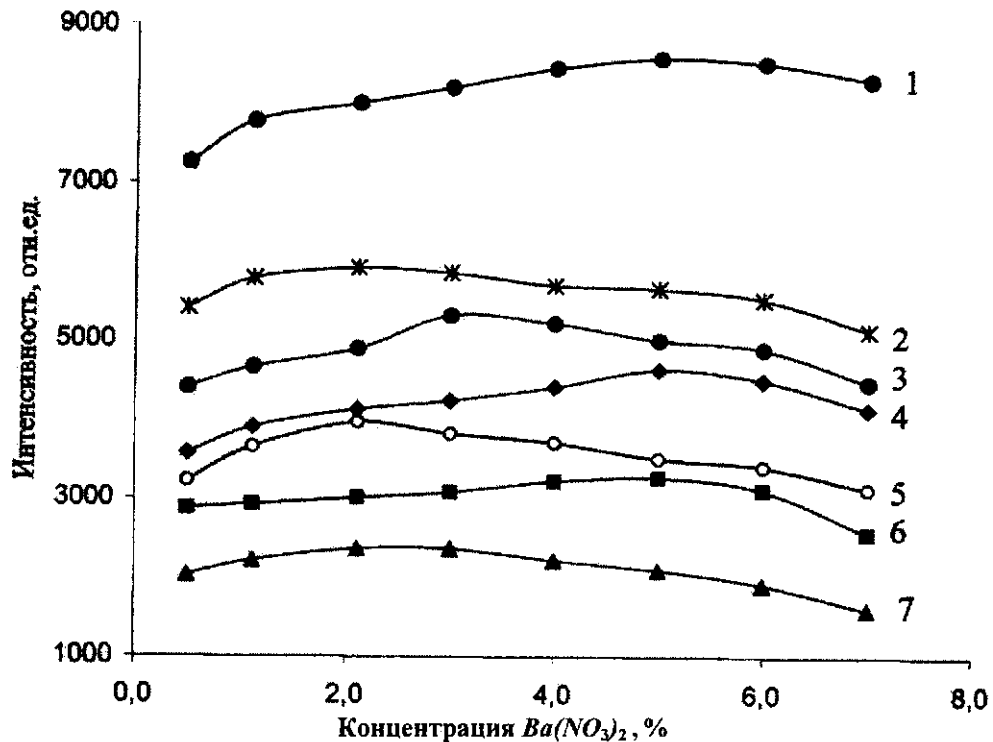
Зависимости интенсивности спектральных линий от содержания в образце носителя  $Ba(NO_3)_2$  представлены на рисунке 4.

Таким образом, оптимальное количество носителя  $Ba(NO_3)_2$  в анализируемых образцах может изменяться от 2% до 5% в зависимости от требований, предъявляемых к анализу тех или иных биологических материалов.

Экспериментами определены оптимальные значения силы тока дуги при измерениях микроколичеств кадмия, цинка, стронция, марганца – 8,0–8,5 А, железа, меди, никеля, свинца – 9,5–9,8 А, молибдена, кобальта, хрома – 13 А.

Для количественного одновременного определения концентрации микроэлементов в био-

логических материалах с применением дуги переменного и постоянного тока целесообразно весь процесс анализа разделить на два последовательно выполняемых этапа. В начале проведения измерений с использованием дуги переменного тока в течение 60–80 секунд при силе тока 8–9 А, далее переход в режим постоянного тока (образец – анод) с увеличением силы тока до 16 А и до полного выгорания образца из кратера электрода (порядка 80–120 с.).



1 – Cu I 327,396 нм, 2 – Pb I 283,307 нм, 3 – Co I 333,4137 нм, 4 – Cr II 283,563 нм, 5 – Mn I 280,1 нм, 6 – Cd I 326,109 нм, 7 – Fe I 283,243 нм

Рисунок 4 – Зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации в образце носителя Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Метрологическая оценка разработанного способа измерения концентрации микроэлементов в биологических материалах выполнялась методом добавок (внесено-найденно). Для этого в образец с известными концентрациями микроэлементов добавлялось дозированное количество этих же элементов. Результирующая концентрация микроэлементов в образце определялась АЭСМ. Выполнялось пять параллельных измерений контролируемых образцов. Внешнее количество микроэлементов определялось как разность между измеренным экспериментально и известным содержанием их в образце. Учитывая, что среди полученных результатов возможны аномальные значения,

проводилась оценка пригодности экспериментальных данных. Для этого экспериментальные результаты представляются в виде вариационного ряда  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ . Так как аномальными могут быть крайние значения  $C_1$  или  $C_5$ , то от них сильно зависит среднее значение  $C_{cp}$ . Поэтому более эффективной статистической будет медиана вариационного ряда  $C_3 = C_{md}$ . Резко выделяющиеся результаты можно выявить с использованием  $Q$ -критерия [4]

$$Q = \frac{C_n - C_{n-1}}{R}, \quad (2)$$

где  $C_n$  – аномальное значение,  
 $C_{n-1}$  – соседнее значение в вариационном ряду,

$$R = C_5 - C_1.$$

Если  $Q_{эксп} > Q_{табл}$ , то результат  $C_n$  отклоняется с вероятностью, равной доверительной 0,95 [7, прил.7].

Доверительные границы определялись по формуле с использованием  $t$  – критерия

$$\xi = C_{мд} \pm \frac{t_{\alpha, f} s}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

где  $t_{\alpha, f}$  – критерий Стьюдента,

$n$  – число параллельных измерений (в нашем случае  $n = 5$ ),  $\alpha = 0,95$ ,  $f = n - 1$ ,  $s = \sqrt{s^2}$ .

Дисперсия при малом объеме выборки определяется по формуле:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n C_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n C_i \right)^2 \right] \quad (4)$$

Среднеквадратическая погрешность отдельного результата измерения определялась по формуле [7]:

$$\Delta S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_{мд})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где  $n$  – количество параллельных измерений,

$C_i$  – концентрация элемента при  $i$  – ом измерении,

$C_{мд}$  – значение медианы вариационного ряда при  $n$  измерениях.

Погрешность определения концентрации микроэлементов в биологических материалах, продовольственном сырье и продуктах питания при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$  определялась с использованием коэффициента Стьюдента  $t_\alpha$  по формуле  $\Delta C = t_\alpha \Delta S_n$ . Результаты экспериментов и расчетов показали, что при концентрации микроэлементов в продукте  $1,2 \cdot 10^{-3}$  мг/кг погрешность определения составила 21,5 %, при концентрации  $7,5 \cdot 10^{-3}$  мг/кг – 9,2 %.

**Подготовка образцов к измерению.** При подготовке биологических материалов к спектральным измерениям обычными операциями являются высушивание и минерализация. В практике подготовки биологических образцов к таким измерениям нашли применение сухой и мокрый способы минерализации.

Сухой способ минерализации отличается простотой, удобством, доступностью и не требует применения каких либо реактивов, которые могли бы внести загрязнения в образцы в процессе минерализации. Процесс сухой минерализации осуществляется при температуре 673–773 К. Однако в процесс сухой минерализации возможен унос некоторых химических элементов, находящихся в виде легколетучих соединений.

При мокром способе минерализации разложение органической составляющей биологических материалов производится кислотами или перекисью водорода при температуре не превышающей 350–370 К. Мокрый способ минерализации требует применения особо чистых реактивов, чтобы исключить загрязнение образцов неизвестным количеством анализируемых элементов.

Следует отметить, что практически невозможно рекомендовать единый способ минерализации и подготовки образцов, пригодный для всех видов биологических материалов. Степень потерь и загрязнений при минерализации в значительной мере зависит от физико-химического состояния основы анализируемого биологического материала, определяемых элементов и способа минерализации. Использование в процессе минерализации более низ-

кой температуры и добавление правильно подобранных реагентов обычно эффективно может предотвратить потери определяемых элементов в образцах.

При исследованиях процессов минерализации было установлено, что простой и эффективной добавкой к исходным образцам является этиловый спирт. Высушенные и измельченные образцы анализируемого материала смачиваются этиловым спиртом и выдерживаются в закрытом сосуде 60 минут и затем подвергаются минерализации муфельной печи при плавном поднятии температуры до 700 К до получения золы серого цвета. Применение этилового спирта в качестве добавки при минерализации биологических образцов позволило исключить потери анализируемых элементов и упростить процесс подготовки образцов к измерениям.

**Градуировочные графики.** Количественный атомный эмиссионный спектральный анализ является относительным методом и основывается на использовании взаимно однозначной связи между содержанием элемента в анализируемом образце и интенсивностью используемой аналитической спектральной линии этого элемента. Эта связь устанавливается в виде градуировочного графика с помощью специально изготовленных и аттестованных комплектов градуировочных образцов сравнения (ГОС) или стандартных образцов, которые содержат дозированное количество контролируемого элемента в требуемом диапазоне концентраций.

Интенсивность спектральной линии зависит как от количественного содержания в ГОС, так и от условий возбуждения спектра, равномерности распределения атомов анализируемого элемента в ГОС, стационарности поступления атомов в облако плазменного разряда, аппаратных «шумов» и от ряда других факторов, в том числе случайных. Однозначная функциональная связь между интенсивностью спектральной линии и содержанием элемента в ГОС имеет место между математическим ожиданием показания измерительного устройства и истинным содержанием. Реальные градуировочные зависимости представляют собой регрессивные зависимости, в которых независимой детерминированной переменной  $x$  является содержание химического элемента  $C$  (или  $\lg C$ ) в ГОС, а зависимой случайной величиной  $y$  показание измерительного устройства. В зависимости от выбора того или иного вида уравнения регрессии последнее описывает изучаемый процесс с большей или меньшей точностью. Регрессивный анализ позволяет оценить адекватность каждой модели и выбрать в качестве оптимального такое уравнение регрессии, которое обладает минимальной остаточной дисперсией адекватности. При построении регрессивных уравнений связи интенсивности спектральной линии и количественного содержания анализируемого элемента в ГОС целесообразно использовать полиномиальные модели градуировочных зависимостей, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [8, 9].

Регрессивное уравнение в виде полинома степени  $m$  имеет вид:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m, \quad (6)$$

где  $y$  – логарифм интенсивности спектральной линии,  
 $x$  – логарифм содержания элемента в ГОС,  
 $a_i$  – коэффициент регрессии.

Коэффициенты регрессии  $a_i$  определяются способом ортогонализации Чебышева [8, 9].

Для построения регрессивных уравнений использовались экспериментальные данные пяти параллельных измерений концентрации элемента в каждом образце из комплекта ГОС. Выделяющиеся результаты и доверительные границы определялись по формулам (2) и (3). Регрессивные уравнения для построения градуировочных графиков рассчитывались с использованием рекуррентных формул [8] для каждого контролируемого элемента. В таблице, в качестве примера, представлены уравнения регрессии первой второй степени, которые используются для построения градуировочных графиков, и сравнительные данные дисперсий этих уравнений.

Все полученные результаты по определению концентрации микроэлементов в ГОС и гра-



градуировочные графики, построенные по регрессивным уравнениям, хранятся в специальной базе данных на жестком диске компьютера.

Дисперсии адекватности регрессивных уравнений оценивались по формуле [8]:

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2}{n - m - 1}, \quad (7)$$

где  $y_i$  – логарифм медианы интенсивности спектральной линии  $i$ -ого образца,  $\tilde{y}$  – логарифм интенсивности спектральной линии  $i$ -ого образца, рассчитанный по регрессивному уравнению, соответствующему известному значению логарифма  $x_i$  в использованном ГОС.

Таблица 1 – Данные сравнительного анализа уравнений регрессии

| Элемент | Уравнение регрессии             | Диапазон концентраций элемента в ГОС, мг/кг | Дисперсии |                    | Критерий Фишера ( $F_{табл.} = 3,866$ ) |
|---------|---------------------------------|---|-----------|--------------------|---|
|         |                                 |   | $S_r^2$   | $S_e^2 \cdot 10^3$ |   |
| Cd      | $y = 2,890 + 0,760x$            | 0,494 –                                     | 0,388     | 7,76               | 1,480                                   |
|         | $y = 2,909 + 0,548x + 0,125x^2$ | – 102,0                                     | 0,388     | 0,691              | 0,178                                   |
| Zn      | $y = 1,816 + 0,753x$            | 9,90 –                                      | 0,490     | 5,986              | 1,223                                   |
|         | $y = 1,385 + 1,182x - 0,092x^2$ | – 4860                                      | 0,490     | 0,879              | 0,179                                   |
| Pb      | $y = 2,109 + 0,814x$            | 2,16 –                                      | 0,451     | 6,326              | 1,40                                    |
|         | $y = 2,316 + 0,441x + 0,124x^2$ | – 494,0                                     | 0,451     | 0,884              | 0,196                                   |
| Cu      | $y = 1,966 + 0,736x$            | 9,98 –                                      | 0,467     | 6,559              | 1,405                                   |
|         | $y = 2,270 + 0,433x + 0,065x^2$ | – 4840                                      | 0,467     | 4,134              | 0,885                                   |
| Fe      | $y = 1,788 + 0,682x$            | 10,7 –                                      | 0,389     | 4,103              | 1,053                                   |
|         | $y = 2,127 + 0,352x + 0,079x^2$ | – 4930                                      | 0,389     | 1,534              | 0,394                                   |

Средняя дисперсия измерения логарифма интенсивности спектральной линии для всех  $n$  образцов комплекта, использующихся для построения градуировочного графика для контролируемого элемента определяется по формуле:

$$S_e^2 = \frac{1}{(k-1)kn} \sum_{j=1}^n \omega_j \sum_{i=1}^n (y_{ij} - y_i)^2, \quad (8)$$

где  $y_{ij}$  – логарифм интенсивности аналитической линии при  $i$ -ом параллельном измерении  $j$ -ого образца,

$k$  – число параллельных измерений одного образца,

$\omega_j$  – статистический вес.

Адекватность построенного градуировочного графика данным спектрального анализа ГОС проверяется по критерию Фишера  $F = S_r^2 / S_e^2$ . Оптимальная степень полинома определяется по минимуму объединенной дисперсии [7, 10]:

$$S^2 = \frac{S_r^2(n - m - 1) + S_e^2(k - 1)kn}{kn - m - 1}. \quad (9)$$

### Заключение

Показано, что инструментальный метод количественного измерения концентрации токсичных элементов в биологических материалах, продовольственном сырье и пищевых продуктах с использованием спектрального комплекса ПАК-02 позволяет при анализе одного образца одновременно определять концентрацию нескольких элементов, отличается просто-

той и производительностью, использованием для анализа небольшого количества контролируемого материала, экспрессностью и исключением влияния человеческого фактора на результаты измерений. Повышение точности определения концентрации микроэлементов достигается применением оригинальной методики минерализации образцов биологических материалов, использованием статистического метода обработки результатов измерений концентрации контролируемых элементов, как в образцах исследуемых биологических материалах, так и в ГОС. На основе результатов определения концентрации анализируемых элементов в ГОС построены регрессивные уравнения второго порядка и градуировочные графики повышенной точности. Экспериментально определены оптимальные режимы спектрального анализа с учетом особенностей поступления в плазму дугового разряда легко-, средне- и труднолетучих элементов.

#### Литература

- 1 Карякин, А.В. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы./ А.В. Карякин, И.Ф. Грибовская. // М.: Химия, 1979. – С.208.
- 2 Боровик-Романова, Т.Ф. Спектральное определение микроэлементов в растениях и почвах. / Боровик-Романова Т.Ф., Фарафонов М.М., Грибовская И.Ф. // М.: Наука.– 1973. – С. 112.
- 3 Айдаров, Т.К. Спектральные методы определения вредных веществ в воздухе и биологических материалах. /Т.К. Айдаров, А.З.Разанов // Казань: Изд. Казанского университета.–1973.– С.217.
- 4 Игнатов, Б.И. Автоматизированный спектральный комплекс для анализа пищевых продуктов./Б.И. Игнатов, А.Г. Непокойчицкий, К.В. Францкевич, С.Г. Асташенко, Н.С. Гриднев. // Журнал прикладной спектроскопии. 1994.– Т. 61, № 3-4.– С. 291–296.
- 5 Зильберштейн, Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. / Под ред. Зильберштейна Х.И. // СПб., М. – 1994.– С. 412.
- 6 Русанов, А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов./ Русанов А.К. // М.: Недра.– 1978.– С. 399.
- 7 Морозов, Н.А. Регрессивные уравнения связи в атомно-эмиссионном спектральном анализе легких сплавов. / Морозов Н.А. // Журнал прикладной спектроскопии.– 1991.– Т. 55, № 1.– С.31–42.
- 8 Орлов, А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. / А.Г. Орлов.– Л.: Недра, 1986.– С223.
- 9 Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. / Е.Н. Львовский. //М.: Наука. 1988.– С. 285.
- 10 Румшинский, Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л.З. Румшинский. // М.: Наука, 1971.– С. 192.

*Поступила в редакцию 28.04.2011*