

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕДИЦИНА

УДК 61:[661.8:543.51]:340.6:615.9-074

© А.В. Воронин, 2018

А.В. Воронин

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ЭКСПЕРТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НЕКОТОРЫХ ОБЪЕКТОВ

ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет»

Минздрава России, г. Самара

Цель исследования – сформулировать принципы сравнительного анализа металлов и неметаллов при экспертных исследованиях некоторых объектов биологического и небиологического происхождения методами рентгенофлуоресцентной и атомно-эмиссионной спектрометрий без применения стандартных образцов. Объектами исследования являются образцы марихуаны, изъятые из незаконного оборота; образцы голубой глины Ундоровского месторождения с различным временем и местом пробоотбора. Рассмотрены примеры сравнительного анализа марихуаны и голубой глины. В пробах, близких по структуре и химическому составу, осуществляли сравнение величин аналитических сигналов химических элементов, а также проводили количественное определение без стадии градуировки. Данные приемы позволяют решать вопрос об идентичности элементного состава образцов. Таким образом, при сравнительных исследованиях марихуаны и голубой глины количественная оценка содержания элементов металлов и неметаллов может быть выполнена без применения стандартных образцов. Предложены принципы сравнительного элементного анализа на основе сравнения аналитического сигнала в образцах и путем оценки расчетного содержания химических элементов, полученного с использованием математической модели, например метода фундаментальных параметров в рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Данные методические подходы могут применяться в судебно-химическом, криминалистическом и фармацевтическом анализах.

Ключевые слова: соединения металлов, элементный анализ, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия, марихуана, голубая глина.

A.V. Voronin

THE COMPARATIVE ASSAY OF CHEMICAL ELEMENTS FOR EXPERTISE OF SOME OBJECTS

The study objective was to formulate the comparative assay principles of metals and non-metals at expertise of some objects of biological and non-biological origin using X-ray fluorescence spectrometry and atomic emission spectrometry without use of references samples. The study objects were criminal cannabis samples, blue clay samples from Undorovsky field with different sampling time and sampling place. The study considers examples of comparative analysis of cannabis and blue clay samples. In samples of similar structure and composition, the values of analytical signals of chemical elements were compared. The chemical elements quantitation without use of calibration stage was performed. These approaches enable to define the identity of samples composition. Thus, during comparative expertise of cannabis and blue clay quantification of metal and non-metal elements can be performed without use of references samples. The following principles of comparative element analysis were proposed: the principle of comparative chemical element analysis based on the analytical signal comparison in the samples; the other principle of comparative chemical element analysis was based on assessment of the calculated chemical concentration using a mathematical model, for example, fundamental parameters method for X-ray fluorescence spectrometry. These methodological approaches for expertise of different analysis objects can be used in forensic chemistry, criminalistics and pharmaceutical analysis.

Key words: metal compounds, chemical elements analysis, X-ray fluorescence spectrometry, atomic emission spectrometry, cannabis, blue clay.

Методы атомной спектрометрии получили широкое распространение для рутинных исследований при решении задач судебно-химической, медико-криминалистической экспертиз и фармацевтического анализа [1-3].

Экспертизы, связанные с определением соединений металлов и некоторых неметаллов в объектах биологического и небиологического происхождения, в большинстве случаев предполагают их количественное определение. Исследуемые объекты имеют сложный состав, набор сопутствующих веществ сильно варьирует в пробах, а также вклад в изменение содержания анализируемых химических элементов в объекте вносят особенности пробоотбора [4].

Возможность количественного определения химических элементов в объектах исследования определяется наличием доступ-

ных стандартных образцов сравнения для процедуры градуировки и контрольных измерений. Однако при практическом отсутствии данных образцов для проведения экспертных исследований необходимы альтернативные способы количественной оценки содержания химических элементов [5].

Цель исследования – сформулировать принципы сравнительного анализа металлов и неметаллов при экспертных исследованиях некоторых объектов биологического и небиологического происхождения методами рентгенофлуоресцентной и атомно-эмиссионной спектрометрий без применения стандартных образцов.

Материал и методы

Объекты исследования – образцы марихуаны из незаконного оборота, представленные для экспертизы единства источника про-

исхождения; образцы голубой глины Ундоровского месторождения с различным временем и местом пробоотбора [6].

Методика анализа методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС). Оборудование: программно-аналитический комплекс на основе портативного рентгенофлуоресцентного кристаллдифрагционного сканирующего спектрометра «Спектроскан МАКС-GV».

Образцы марихуаны влажностью не более 15% измельчали до размера частиц 0,5 мм. Образцы голубой глины подвергали термической обработке (обжигу) при температуре 800 С до постоянной массы, затем измельчали до размера частиц 70 мкм на оборудовании, не загрязняющем пробу.

При определении металлов в образцах марихуаны и голубой глины измеряли интенсивность рентгеновской флуоресценции (имп/с) при следующих длинах волн (мÅ): К – 3572,0 (Ка-линия); Са – 3360,3 (Ка-линия); Fe – 1935,0 (Ка-линия); Sr – 876,7 (Ка-линия); Al – 8076,0 (Ка-линия); Si – 7126,3 (Ка-линия); S – 5374,0 (Ка-линия); Ti – 2749,8 (Ка-линия).

Количественное содержание элементов (% мас.) в образцах голубой глины рассчитывали безэталоным методом – методом фундаментальных параметров с помощью компьютерной программы «FPM» (НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург) [7].

Метод анализа - атомно-эмиссионной спектрометрия (АЭС). Оборудование: комплекс спектрографический ИСП-30 с модифицированным многоканальным регистратором спектров. Установка источника света с трехлинзовой системой. Источник возбуждения – дуга переменного тока (сила тока 7-8 А).

Около 1,0 г образца марихуаны (точная навеска) подвергали минерализации путем

сжигания при температуре 450-500⁰С и смешивали с углем спектральным особой чистоты (ос.ч.) в соотношении 1:1.

При определении металлов в образцах марихуаны измеряли интенсивность (усл. ед.) аналитических линий следующих длин волн (нм): Са – 317,93; Mg – 278,14; Fe – 280,45; Al – 396,15; Cu – 324,75; Ва – 233,52; 263,48; 277,14; Ti – 294,83; V – 437,92; Mn – 257,61.

Статистическую обработку полученных данных осуществляли методом однофакторного дисперсионного анализа с применением программы Statistica 6.0 (Statsoft Inc., USA) [8].

Результаты и обсуждение

Интенсивность рентгеновской флуоресценции зависит не только от концентрации элемента, но от химического состава и структуры поверхности образца, что усложняет выполнение количественного анализа. Также отсутствуют доступные коммерческие стандартные образцы для проведения градуировки при исследованиях объектов биологического происхождения.

Методический подход оценки первичного аналитического сигнала элементов был использован при исследовании образцов марихуаны для установления единства источника происхождения по используемому сырью (т. е. для определения идентичности образцов).

Сравнение образцов проводили по элементам: кальций, калий, железо и стронций. Для всех элементов проводили измерения в пяти аналитических повторностях для обеспечения возможности статистической обработки.

В качестве альтернативного варианта анализа вышеуказанные пробы марихуаны после минерализации исследовали методом АЭС.

Таблица 1

Аналитические сигналы элементов в образцах марихуаны методами РФС и АЭС

Исследуемые образцы	Интенсивность рентгеновской флуоресценции, имп/с				Интенсивность аналитической линии, усл. ед		
	Са	К	Fe	Sr	Cu	Mn	V
Образец № 1 Среднее значение, A_i	23473,60	10343,60	8009,80	17076,00	62,00	56,00	37,20
Стандартное отклонение, S_{A_i}	64,49	76,52	19,12	74,18	2,74	4,18	4,38
Образец № 2 Среднее значение, A_i	13782,00	8730,60	8453,40	16236,60	55,00	50,40	32,40
Стандартное отклонение, S_{A_i}	91,19	45,29	26,94	117,78	7,07	4,28	3,36
Образец № 3 Среднее значение, A_i	17734,80	8072,80	8413,80	15774,40	66,00	54,60	34,00
Стандартное отклонение, S_{A_i}	135,26	47,17	30,82	37,88	7,18	3,13	5,48

При использовании метода АЭС сравнение образцов (меди, марганца и ванадия) проводили по содержанию элементов, имеющих наиболее интенсивные аналитические

линии в спектрах эмиссии электромагнитного излучения.

Различия в перечнях определяемых элементов связаны с различием пределов об-

наружения методов РФС и АЭС, а также потерями металлов в ходе минерализации объекта исследования.

Результаты измерения интенсивности Ка-линий кальция, калия, железа и стронция, а также интенсивности аналитических линий

меди, марганца и ванадия представлены в табл. 1.

Для проверки значимости различия средних значений аналитических сигналов использовали однофакторный дисперсионный анализ.

Таблица 2
Результаты дисперсионного анализа для сравнения содержания элементов в образцах марихуаны (методы РФС и АЭС)

Элемент	SS _{общ}	MS _{эф}	SS	MS _{ошиб}	F-критерий	p
Ca	237475940,0	118737970,0	123076,0	10256,3	11577,0	< 0,01
K	13651670,8	6825835,4	40525,2	3377,1	2021,2	< 0,01
Fe	602608,5	301304,3	8164,8	680,4	442,8	< 0,01
Sr	4353972,9	2176986,5	83240,4	6936,7	313,8	< 0,01
Cu	310,0	155,0	300,0	25,0	6,2	0,014
Mn	84,9	42,5	182,4	15,2	2,8	0,10
V	59,7	29,9	242,0	20,2	1,5	0,27

Статистическую гипотезу о равенстве содержаний элементов (кальция, калия, железа и стронция) в образцах № 1-3 можно отвергнуть. При использовании метода АЭС все исследуемые образцы марихуаны значимо различаются по содержанию меди и не различаются по содержанию марганца и ванадия (табл. 2).

Для детализации различий по содержанию каждого элемента, оценочной характеристикой которого является величина аналитического сигнала, использовали апостериорные сравнения средних с применением критерия наименьшей значимости Фишера (табл. 3).

В рассмотренном случае все три исследуемых образца марихуаны значимо различаются по содержанию кальция, калия, железа и стронция. Однако переход на более высокий уровень статистической значимости – 0,01 позволяет сделать заключение о сходстве образцов № 2 и № 3 по содержанию железа.

В рассмотренном случае все три исследуемых образца марихуаны значимо различаются по содержанию кальция, калия, железа и стронция. Однако переход на более высокий уровень статистической значимости – 0,01 позволяет сделать заключение о сходстве образцов № 2 и № 3 по содержанию железа.

Таблица 3
Результаты апостериорного сравнения количественной оценки содержания элементов в образцах марихуаны (метод РФС)

	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Ca			
Образец №1		< 0,01	< 0,01
«-» №2	< 0,01		< 0,01
«-» №3	< 0,01	< 0,01	
K			
Образец №1		< 0,01	< 0,01
«-» №2	< 0,01		< 0,01
«-» №3	< 0,01	< 0,01	
Fe			
Образец №1		< 0,01	< 0,01
«-» №2	< 0,01		0,034
«-» №3	< 0,01	0,034	
Sr			
Образец №1		< 0,01	< 0,01
«-» №2	< 0,01		< 0,01
«-» №3	< 0,01	< 0,01	

Таблица 4
Результаты апостериорного сравнения количественной оценки содержания элементов в образцах марихуаны (метод АЭС)

	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Cu			
Образец №1		0,047	0,23
«-» №2	0,047		0,0046
«-» №3	0,23	0,0046	
Mn			
Образец №1		0,042	0,58
«-» №2	0,042		0,11
«-» №3	0,58	0,11	
V			
Образец №1		0,12	0,28
«-» №2	0,12		0,58
«-» №3	0,28	0,58	

Детализация различий по содержанию элементов показала различие образцов № 1 и

№ 2, № 2 и № 3 по содержанию меди, а также образцов № 1 и № 2 – по марганцу. При пере-

ходе на уровень статистической значимости 0,01, только образцы № 2 и № 3 различаются по содержанию меди (табл. 4).

Также был рассмотрен способ количественной оценки содержания химических элементов в образцах голубой глины на основе безэталонного расчетного метода фундаментальных параметров. Расчет содержания элементов в данном варианте анализа базируется на использовании математической модели и теоретических величин – массовых коэффициентов поглощения излучения соответствующих аналитических линий элементов в исследуемой пробе.

Анализ спектров рентгеновской флуоресценции образцов голубой глины свидетельствовал о наличии следующих металлов – алюминия, калия, кальция, железа, стронция и титана, а также неметаллов – серы и кремния.

Результаты количественной оценки содержания элементов в образцах голубой глины с различным временем и местом пробоотбора на Ундоровском месторождении, условно обозначенные № 1-4, представлены в табл. 5.

Сравнение элементного состава вышеуказанных образцов голубой глины показывает достоверное различие по содержанию кремния, серы и всех металлов, кроме стронция (табл. 6).

Детальное сравнение содержания в образцах голубой глины некоторых металлов показывает, что образцы № 1 и № 2, № 1 и № 3, № 2 и № 4 не различаются по содержанию алюминия; образцы №1 и №3 не различаются по содержанию кальция, напротив, содержание стронция отличается только в образцах № 3 и № 4 (табл. 7).

Таблица 5

Образцы	Элементный состав образцов голубой глины							
	Концентрации элементов, % (мас.)							
	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Sr
Образец №1	1,31±0,20	4,52±0,27	0,087±0,004	0,60±0,046	3,70±0,24	0,091±0,008	0,84±0,072	0,013±0,001
Образец №2	1,65±0,31	5,55±0,57	0,26±0,029	0,72±0,045	5,15±0,58	0,12±0,013	1,08±0,15	0,013±0,001
Образец №3	1,26±0,17	4,35±0,35	0,84±0,023	0,58±0,041	3,56±0,49	0,088±0,005	0,81±0,029	0,012±0,001
Образец №4	1,71±0,24	5,75±0,42	0,27±0,021	0,75±0,10	5,35±0,57	0,12±0,012	1,12±0,14	0,013±0,003

Таблица 6

Результаты дисперсионного анализа для сравнения состава образцов голубой глины						
Элемент	SS _{общ}	MS _{эф}	SS	MS _{общ}	F-критерий	p
Al	0,59	0,20	0,88	0,055	3,61	0,037
Si	6,90	2,30	2,77	0,17	13,27	< 0,01
S	1,64	0,55	0,0074	0,00046	1186,15	< 0,01
K	0,054	0,018	0,067	0,0042	4,31	0,021
Ca	12,08	4,03	3,84	0,24	16,77	< 0,01
Ti	0,0095	0,0032	0,0017	0,0001	30,45	< 0,01
Fe	0,32	0,11	0,19	0,012	8,85	< 0,01
Sr	0,00002	0,000008	0,00005	0,000003	2,78	0,075

Таблица 7

Результаты апостериорного сравнения содержания ряда элементов в образцах голубой глины				
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Al				
Образец №1		0,083	0,76	0,029
«-» №2	0,083		0,046	0,59
«-» №3	0,76	0,046		0,015
«-» №4	0,029	0,59	0,015	
Ca				
Образец №1		< 0,01	0,87	< 0,01
«-» №2	< 0,01		< 0,01	0,017
«-» №3	0,87	< 0,01		< 0,01
«-» №4	< 0,01	0,017	< 0,01	
Sr				
Образец №1		0,55	0,25	0,13
«-» №2	0,55		0,089	0,33
«-» №3	0,25	0,089		0,012
«-» №4	0,13	0,33	0,012	

Заключение

На примерах экспертизы образцов махиуаны и голубой глины было показано, что при сравнительных исследованиях количественная оценка содержания элементов металлов и неметаллов в объектах биологического и небиологического происхождения может быть выполнена без применения стан-

дартных образцов. Сравнительный элементный анализ образцов с целью установления их идентичности не предполагает определения характера градуировочной зависимости.

Предложены следующие методические принципы сравнительного элементного анализа:

– оценка содержания химических элементов в объектах на основе сравнения пер-

вичного аналитического сигнала (измеряемой величины) метода элементного анализа;

– оценка расчетного содержания химических элементов, полученного с использованием формализованной математической модели, например метода фундаментальных параметров в РФС.

Необходимыми условиями реализации вышеуказанных методических принципов являются: стандартизация условий измерения аналитического сигнала элемента (аналитиче-

ское оборудование, программное обеспечение, пробоподготовка, близкие по структуре и химическому составу объекты исследования); необходимость статистической обработки результатов измерений с применением параметрических методов.

Описанные методические подходы к исследованию образцов биологического и небиологического происхождения могут применяться в судебно-химическом, криминалистическом и фармацевтическом анализах.

Сведения об авторе статьи:

Воронин Александр Васильевич – к.фарм.н., доцент, зав. кафедрой химии фармацевтического факультета ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России. Адрес: 443099, г. Самара, ул. Чапаевская, 89. E-mail: dimmu2000@mail.ru.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безпалый, Ю.Б. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ: обобщение десятилетнего практического / Ю.Б. Безпалый, Э.Х. Мусин, Н.А. Романько // Судебная медицина. – 2016. – № 2. – С. 162-163.
2. Аспекты исследования гашиша методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.Ю. Кузовлев [и др.] // Успехи химии и химической технологии. – 2015. – № 9. – С. 24-25.
3. X-ray fluorescence trace metal analysis of environmental liquid samples after membrane preconcentration / E. Margui [et al.] // Spectroscopy Europe. – 2008. – Vol. 20, № 1. – P. 11-14.
4. Сидорина А.В. Оптимизация методики определения элементного состава биологических объектов методом РФА-СИ: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2014. – 26 с.
5. Осолок, К.В. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ многоэлементных объектов сложной формы без использования образцов сравнения / К.В. Осолок, А.В. Гармай, А.В. Моногарова // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2014. – Т. 55, № 1. – С. 10-14.
6. Симакина, А.А. Голубая глина как перспективное вспомогательное вещество в технологии сорбционно-активных лекарственных средств / А.А. Симакина, П.Г. Мизина // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – № 1 (6). – С. 1308-1310.
7. Артамонов, Д.О. Применение метода фундаментальных параметров при определении химического состава пластовых вод на рентгенофлуоресцентном спектрометре / Д.О. Артамонов, П.А. Иванов, О.В. Орлова // Литология, петрография, минералогия, геохимия. – 2013. – № 1 (13). – С. 79-84.
8. Халафян, А.А. Статистический анализ данных. Statistica 6.0.: учеб. пособие / А.А. Халафян. – Краснодар: Изд-во КубГУ, 2005. – 192 с.

REFERENCES

1. Bezpal'y Yu.B., Musin E.X., Roman'ko N.A. Rentgenospektral'nyj fluorescentnyj analiz: obobshhenie desyatiletnego prakticheskogo. Sudebnaya medicina. 2016; 2: 162-163. (In Russ.).
2. Kuzovlev V.Yu., Mokrousov A.A., Polosin A.A., Ovchinnikova A.A. Aspekty issledovaniya gashisha metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoj plazmoj. Uspexi khimii i khimicheskoy tehnologii. 2015; 9: 24-25. (In Russ.).
3. Margui E., Fontas C., Van Meel K., Hidalgo M., Queralt I. X-ray fluorescence trace metal analysis of environmental liquid samples after membrane preconcentration. Spectroscopy Europe. 2008; 20(1):11-14.
4. Sidorina A.V. Optimizaciya metodiki opredeleniya elementnogo sostava biologicheskix ob"ektov metodom RFA-SI: avtoref. dis. ... kand. xim. nauk. – Novosibirsk, 2014. – 26 s. (In Russ.).
5. Oskolok K.V., Garmaj A.V., Monogarova A.V. Kolichestvennyj rentgenofluorescentnyj analiz mnogoelementnyx ob"ektov slozhnoj formy bez ispol'zovaniya obrazcov sravneniya. Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Ximiya. 2014; 55(1): 10-14. (In Russ.).
6. Simakina A.A., Mizina P.G. Golubaya glina kak perspektivnoe vspomogatel'noe veshhestvo v tehnologii sorbcionno-aktivnyx lekarstvennyx sredstv. Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2009; 1(6): 1308-1310. (In Russ.).
7. Artamonov D.O., Ivanov P.A., Orlova O.V. Primenenie metoda fundamental'nyx parametrov pri opredelenii khimicheskogo sostava plastrovyx vod na rentgenofluorescentnom spektrometre. Litologiya, petrografiya, mineralogiya, geoximiya. 2013; 1(13): 79-84. (In Russ.).
8. Xalafyan A.A. Statisticheskij analiz dannyx. Statistica 6.0.: Ucheb. posobie. Krasnodar: KubGU, 2005. – 192 s. (In Russ.).

УДК 617.713

© М.М. Бикбов, Л.Р. Марванова, 2018

М.М. Бикбов, Л.Р. Марванова НОВЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ТРАНСПЛАНТАТОВ ДЛЯ ЭНДОТЕЛИАЛЬНОЙ КЕРАТОПЛАСТИКИ ГБУ «Уфимский НИИ глазных болезней АН РБ», г. Уфа

Цель работы - экспериментально обосновать возможность формирования эндотрансплантата для проведения задней автоматизированной послойной кератопластики.

Экспериментальная работа выполнена на 8 интактных свиных глазных яблоках. В первой серии опыта было воспроизведено внутриглазное давление (ВГД) в 50 мм рт. ст. (n=4, № 1-4), во второй – 60 мм рт. ст. (n=4, №5-8).

После расслоения микрокератомом «PocketMaker» (Австрия) роговица свиной подвергалась гистологическому исследованию.