На правах рукописи

УСКОВ
Кирилл Николаевич

РАСШИРЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

специальность 02.00.02 — аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2 9 НОЯ 2012

Санкт-Петербург
2012

005055960

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Ганеев Александр Ахатович, «Санкт-Петербургский государственный университет», химический факультет, профессор кафедры аналитической химии

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Немец Валерий Михайлович, «Санкт-Петербургский государственный университет», физический факультет, профессор кафедры оптики

Доктор физико-математических наук, профессор Цыбин Олег Юрьевич, «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», радиофизический факультет, профессор кафедры физической электроники

Ведущая организация:

Федеральное государственное унитарное предприятие Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» (г. Санкт-Петербург).

Защита состоится «06» декабря 2012 года в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций на базе Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Замечания и отзывы по данной работе в одном экземпляре, заверенные печатью организации, просим отправлять в адрес Диссертационного совета.

Автореферат разослан «36» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, Панчук Виталий Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Тлеющий разряд применяется уже на протяжении 100 лет в аналитической спектроскопии и больше 30 лет в аналитической масс-спектрометрии. Этому способствуют достаточно высокая эффективность процессов распыления, возбуждения и ионизации в тлеющем разряде и простота конструкции таких источников. В аналитической масс-спектрометрии традиционно используется тлеющий разряд постоянного тока с секторным масс-анализатором. Такие системы позволяют успешно решать задачи анализа твердотельных проб, однако возможности их применения ограничены высокой стоимостью и сложностью устройства. В связи с этим в последнее десятилетие успешно развиваются другие варианты аналитической масс-спектрометрии, в частности, времяпролетная масс-спектрометрия с различными типами разрядных ячеек, с ионизацией импульсным разрядом и пакетом радиочастотных импульсов. Однако в области применения таких систем существует ряд ограничений, связанных с проблемами, возникающими при анализе трудноионизуемых элементов. Кроме того, несмотря на ряд попыток до сих пор в этой области не созданы системы, позволяющие работать с растворами. Отметим, что аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом до сих пор практически не используется в изотопном анализе, несмотря на наличие ее больших потенциальных возможностей. В связи с вышеперечисленным, расширение аналитических возможностей времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом в упомянутых областях является актуальной темой исследования.

Цель работы. Расширение аналитических возможностей времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом для прямого элементного анализа трудноионизуемых элементов и элементного и изотопного анализа микрообъемов растворов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать метод ионизации трудноионизуемых элементов с использованием газа с высоким потенциалом возбуждения и продемонстрировать его возможности на примере определения азота.
2. Использовать возможности разработанного метода для увеличения чувствительности широкого круга элементов.

3. Разработать метод ионизации атомов пробы в бесстолкновительной зоне на основе использования высокоэффективного механизма ударной электронной ионизации и продемонстрировать его возможности на примере определения хлора.
4. Разработать интерфейс, позволяющий проводить элементный и изотопный анализ микрообъемов растворов (анализ сухих остатков растворов).

Научная новизна:

1. Предложен и исследован механизм эффективной ионизации элементов с высоким потенциалом ионизации, на основе которого разработан метод определения азота в сталях для времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом при использовании добавки гелия в разрядный газ.
2. Предложен и исследован механизм увеличения чувствительности компонентов пробы за счет добавки гелия в разрядный газ.
3. Обнаружен и исследован высокоэффективный механизм ударной электронной ионизации компонентов между сэмплером и скиммером, на основе которого разработан метод определения хлора в твердотельных пробах с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.
4. Разработан интерфейс, позволивший предложить и реализовать метод определения состава растворов с помощью элементного и изотопного анализа сухих остатков растворов методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

Практическая значимость работы.

1. Разработанный метод определения азота на основе использования газа с высоким потенциалом возбуждения применяется для разработки новых конструкционных материалов в ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург.
2. Разработанный метод определения хлора, основанный на использовании нового варианта электронной ударной ионизации в бесстолкновительной зоне, используется для исследования распределения хлора в различных сталях в ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург.
3. Разработанный высокоэффективный метод анализа сухих остатков растворов используется для определения элементов и изотопов в

микрообъемах растворов в ядерной промышленности. В частности, он используется для изотопного анализа лития и бора в ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академика Е. И. Забабахина», г. Снежинск и для изотопного и элементного анализа делящихся материалов в ОАО ВНИИНМ имени академика А.А.Бочвара, г. Москва.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм эффективной ионизации элементов с высоким потенциалом ионизации, основанный на использовании добавки гелия в разрядный газ, и разработанный на его основе метод определения азота в сталях.
2. Метод ионизации атомов пробы во времяпролетной масс-спектрометрии с тлеющим разрядом на основе использования высокоэффективного механизма ударной электронной ионизации, и разработанный на его основе метод определения хлора в сталях.
3. Метод определения элементного и изотопного состава сухих остатков растворов во времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены на XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск 16–20 апреля 2011г.), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 18-22 апреля 2011г.), Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 5-9 сентября 2011г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 25 - 30 сентября 2011г.).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 4 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков, 14 таблиц и 134 наименования в списке цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель работы.

В первой главе, состоящей из 6 разделов, приведен обзор литературы, рассмотренной в рамках решения поставленных задач.

Первый раздел посвящен истории развития масс-спектрометрии с тлеющим разрядом. Описаны варианты применения различных типов разрядных ячеек и масс-анализаторов. Рассмотрены основные области применения и преимущества масс-спектрометрии с тлеющим разрядом.

Второй раздел посвящен основным процессам, протекающим в тлеющем разряде. Отмечено, что доминирование пеннинговской ионизации приводит к уменьшению разброса чувствительностей для разных элементов, что облегчает градуировку при отсутствии стандартных образцов.

В третьем разделе описаны основные варианты масс-спектрометров с тлеющим разрядом и области их аналитического применения. Особое внимание уделено времяпролетной масс-спектрометрии с тлеющим разрядом.

В четвертом разделе приведен краткий обзор существующих методов изотопного анализа. Указано, что большинство работ в этой области выполнено с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Основные трудности при использовании данного метода связаны с тем, что подавляющее большинство методик изотопного анализа различных объектов с помощью ICP-MS требует обязательного применения процедур предварительного выделения необходимого элемента. Отмечены основные преимущества времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом применительно к изотопному анализу.

Пятый раздел посвящен описанию различных видов интерференций, присутствующих в разрядах. Также приведены основные методы борьбы с ними.

В шестом разделе описано использование метода относительных чувствительностей в аналитической масс-спектрометрии. Отмечены преимущества импульсных источников тлеющего разряда при использовании этого метода.

Вторая глава состоит из одного раздела, посвященного описанию используемого в экспериментах времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом ЛЮМАС-30. В разделе приведено описание принципа работы и основных составных частей масс-спектрометра, рассмотрена конструкция разрядной ячейки. Кроме того, описан процесс смены образца.

В третьей главе представлены результаты разработки методов прямого анализа азота и хлора в твердотельных пробах. Данная глава состоит из 3 разделов.

В первом разделе описан подход, предложенный для решения проблемы анализа трудноионизуемых элементов, заключающийся в использовании добавки гелия в разрядный газ. Показано, что в круг определяемых при помощи времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом элементов не попадают такие важные элементы как азот, кислород, хлор, бром, фтор, криптон, ксенон, неон. Причиной является то, что в данном случае ионизуются только атомы, энергии ионизации которых находятся ниже энергии возбуждения метастабильного уровня аргона, равного 11,6 эВ. Это ограничение связано с доминированием пеннинговского механизма ионизации в послесвечении импульсного разряда. Поскольку энергии ионизации атомов указанных элементов существенно выше, то последние не могут быть ионизованы с помощью пеннинговского механизма метастабильными атомами аргона. Для решения данной проблемы предложено использовать добавку гелия в разрядный газ, имеющего значительно более высокую энергию возбуждения метастабильного уровня (20,61 эВ), а значит способного ионизовать интересующие элементы за счет формирования дополнительного канала ионизации (1).

$$Me + He^* \rightarrow Me^+ + He + e^- \qquad (1)$$

Отмечено, что перейти на использование чистого гелия не представляется возможным, т.к. гелий из-за малой массы практически не распыляет пробу.

В эксперименте было обнаружено, что добавка гелия также увеличивает интенсивности всех компонентов пробы, что связано с появлением дополнительного канала ионизации (1). Были изучены зависимости интенсивностей компонентов пробы от добавки гелия в разрядный газ, на основании чего было определено оптимальное содержание

гелия, составившее 30%. На основании полученных данных для проведения экспериментов была выбрана газовая смесь, состоящая из 69,7% аргона, 30% гелия и 0,3% водорода, последний был добавлен для снижения интерференций газовых компонентов.

Второй раздел посвящен разработке метода прямого определения азота в сталях. Азот был выделен из круга трудноионизуемых элементов в связи активным его использованием в качестве основного легирующего компонента, формирующего уникальный комплекс свойств новых конструкционных сталей, таких как коррозионная устойчивость и прочность. Отмечено, что современные методы определения азота в сталях обладают рядом существенных недостатков, связанных с трудоемкой процедурой пробоподготовки, низкой точностью и затратами больших количеств образца для анализа.

Приведены результаты оптимизации параметров анализа, в частности, времени задержки выталкивающего импульса, необходимость оптимизации связана с высокой реакционной способностью и небольшим относительно других компонентов временем диффузии атома азота. Выявлено оптимальное время задержки выталкивающего импульса, составившее 80 мкс. Отмечено, что при увеличении времени задержки выталкивающего импульса часть азота регистрируется как NO, что объяснено протеканием ионно-химических реакций. Показано, что при использовании добавки гелия в разрядный газ чувствительность азота возросла более чем на 2 порядка (рисунок 1).

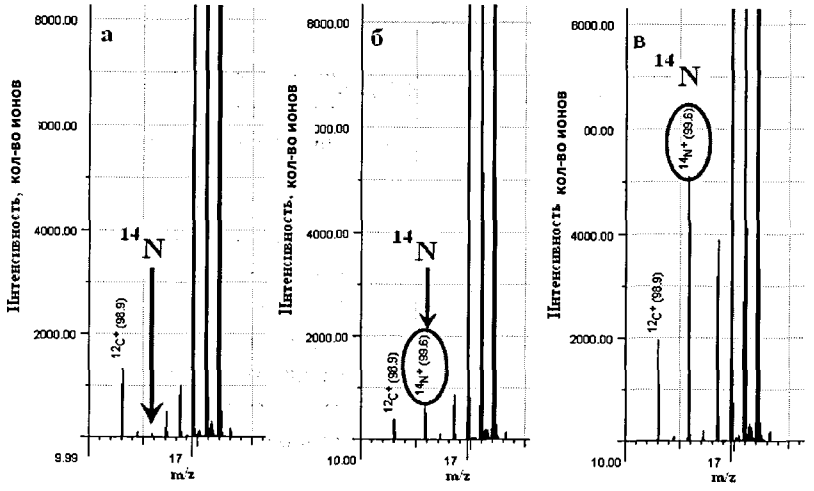

Рисунок 1. Участки спектров стали. а) – азотированная сталь №300 (содержание азота 0,3%), газовая смесь Ar-H_2, б) – неазотированная сталь ФМ8, газовая смесь Ar-He-H_2, в) – азотированная сталь №300 (содержание азота 0,3%), газовая смесь Ar-He-H_2.

Приведена градуировочная зависимость для азота, построенная с использованием стандартных образцов азотированной стали, по которой было определено содержание азота в двух образцах стали известного состава (таблица 1).

Таблица 1. Определение азота в сталях. Сравнение полученных данных с табличными

	Образец стали №1		Образец стали №2	
Элемент	С полученная, %	С табличная, %	С полученная, %	С табличная, %
N	0,48±0,02	0,51±0,03	0,33±0,02	0,32±0,03

Близость полученных и табличных результатов свидетельствует о правильности предложенного метода.

Предел обнаружения предложенного метода составил 0,03%.

Разработанный метод применяется для анализа сталей и сплавов в ЦНИИКМ «Прометей», г. Санкт-Петербург.

Третий раздел посвящен разработке метода определения хлора для изучения послойного распределения хлора в сталях. Хлор участвует в

процессах коррозионного растрескивания в сталях и для исследования этих процессов требуется метод, позволяющий проводить послойный анализ образцов с целью изучения глубины проникновения хлора через оксидную пленку вглубь металла. Описаны основные методы определения хлора, подчеркнуты их недостатки. В связи с отсутствием твердотельных хлорсодержащих стандартов, было разработаны и изготовлены синтетические образцы известного состава. Попытка использования методологического подхода с ионизацией за счет добавки гелия в разрядный газ, который был предложен для разработки метода определения азота, не привела к успешным результатам. Чувствительность определения хлора оказалась на 2 порядка ниже, чем чувствительность определения азота и других элементов в тех же условиях. Это связано с высокой реакционной способностью ионов хлора, которые реагировали с присутствующими в разряде газовыми компонентами. В связи с этим был предложен и исследован другой механизм ионизации хлора, основанный на использовании ударной электронной ионизации пакетом высокоэнергетичных электронов. Показано, что в этом случае необходимо применять относительно небольшие задержки выталкивающего импульса, поскольку ударная электронная ионизация происходит в бесстолкновительной зоне, где время пролета ионов до выталкивающей зоны составляет несколько микросекунд. На рис.2 представлены зависимости интенсивностей хлора и ряда других элементов от времени задержки, начиная с 1 мкс.

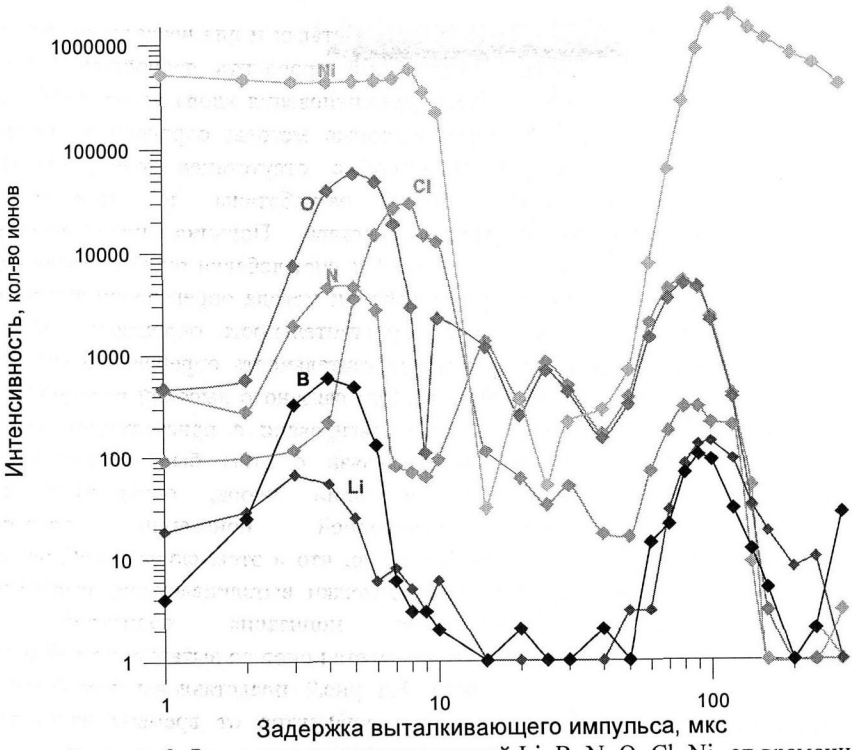

Рисунок 2. Зависимости интенсивностей Li, B, N, O, Cl, Ni от времени задержки выталкивающего импульса.

Наличие первого максимума, возникающего при задержках от 3 до 10 мкс, обусловлено ударной электронной ионизацией, а второй максимум определяется пеннинговской ионизацией. Максимум интенсивности для хлора наблюдался при задержке 8 мкс, этот параметр и был использован в эксперименте. Приведены коэффициенты относительных чувствительностей для хлора и других элементов при задержках, соответствующих максимумам интенсивностей сигналов, из которых следует, что чувствительность для хлора превышает чувствительности для остальных элементов как для обычной пеннинговской ионизации (большие задержки), так и для ударной электронной ионизации (малые задержки). Предложенное объяснение этого эффекта основано на существенном отличии времени жизни атома хлора от времен жизни атомов и ионов других элементов пробы. Относительно большое время жизни атома хлора, связано с отсутствием его сорбции на

стенках ячейки и определяется временем прокачки разрядной ячейки, в то время как времена жизни остальных компонентов пробы, определяются временем их диффузии на стенки. Для подтверждения этого предположения из измеренных зависимостей интенсивности хлора и других элементов I_n от периода следования импульсов T определены значения времени жизни атомов хлора и других элементов τ_n. Для определения этих времен использовалось выражение (2).

$$I_n = I_{n0} \exp((T_0 - T)/\tau_n) \qquad (2)$$

Здесь T_0 – период, соответствующий максимально возможной частоте следования импульсов. Полученные значения сравнивались с данными, полученными на основе теоретических оценок. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Измеренные и рассчитанные значения времени жизни (τ_n).

Элемент	Значение τ_n полученное на основе выражения (1), мкс	Значения τ_n полученные на основе данных теоретических оценок, мкс
Ni	144±15	130 ±10
Sr	123±15	140 ±10
Cl	950±50	960±100

Близость экспериментальных и теоретических данных подтверждает правильность предложенной гипотезы.

Построены градуировочные графики для хлора и ряда других элементов с использованием двух синтетических образцов, хорошая линейность этих графиков служила подтверждением адекватности процедуры пробоподготовки и гомогенности полученных образцов.

Полученные оптимальные параметры были использованы для послойного анализа сталей. На рис.3 приведены профили распыления образца стали Х18Н10Т0.5, подвергшегося кипячению в растворе хлорида натрия в течение 10 часов (рисунок 3).

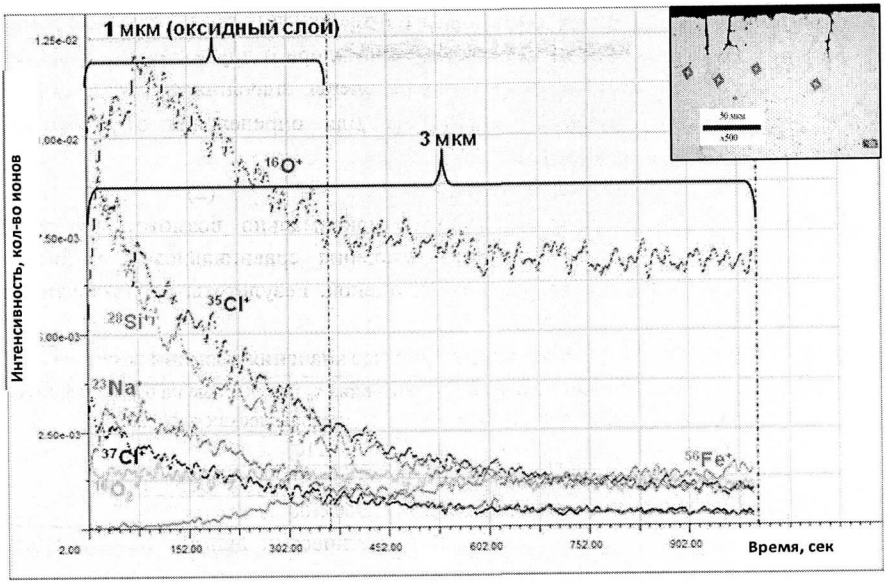

Рисунок 3. Профили распыления образца стали Х18Н10Т0.5 подвергшемуся кипячению в растворе NaCl в течение 10 часов.

Обнаружено, что после распыления оксидного слоя наблюдалась заметная концентрация ионов хлора в образце, что свидетельствовало о проникновении хлора вглубь металла через зоны коррозионного растрескивания, что было подтверждено приложенными снимками, сделанными с помощью светового микроскопа.

Разработанный метод определения хлора в стали для изучения послойного распределения хлора используется в ЦНИИКМ «Прометей», г. Санкт-Петербург.

<u>В четвертой главе,</u> состоящей из двух разделов, представлен разработанный метод прямого элементного и изотопного анализа сухих остатков растворов.

В первом разделе приведен краткий обзор основных методов анализа растворов. Отмечено, что, несмотря на более низкие чувствительности при использовании тлеющего разряда в сравнении с индуктивно-связанной плазмой, выбор тлеющего разряда может быть оправдан для решения ряда задач, связанных с анализом радиоактивных образцов, где требуется

использование микрообъемов растворов для снижения радиационной нагрузки. Кроме того, в случае близости коэффициентов относительной чувствительности определяемых элементов для твердотельных проб и сухих остатков растворов, последние можно использовать для градуировки тех проб, для которых отсутствуют стандартные образцы.

Во втором разделе, посвященном разработке метода прямого элементного и изотопного анализа сухих остатков растворов, описана методика проведения эксперимента с использованием различных видов подложек для нанесения растворов. Приведены данные об увеличении чувствительности компонентов сухих остатков растворов при использовании добавки гелия в разрядный газ. Изучена динамика распыления образцов и определено оптимальное время интегрирования, составившее 3-5 минут.

Особо выделена проблема присутствия воды в разрядной ячейке, рассмотрены наиболее распространенные способы ее устранения. Приведено описание запатентованного интерфейса, предназначенного для решения проблемы удаления воды из разрядной ячейки без использования сложных систем с охлаждением жидким азотом или элементами Пельтье. Продемонстрировано, что использование разработанного интерфейса существенно упрощает процедуру смены образца и значительно сокращает общее время анализа. Приведены градуировочные зависимости для ряда элементов (рисунок 4). Подчеркнуто, что использование внутреннего стандарта улучшает воспроизводимость результатов.

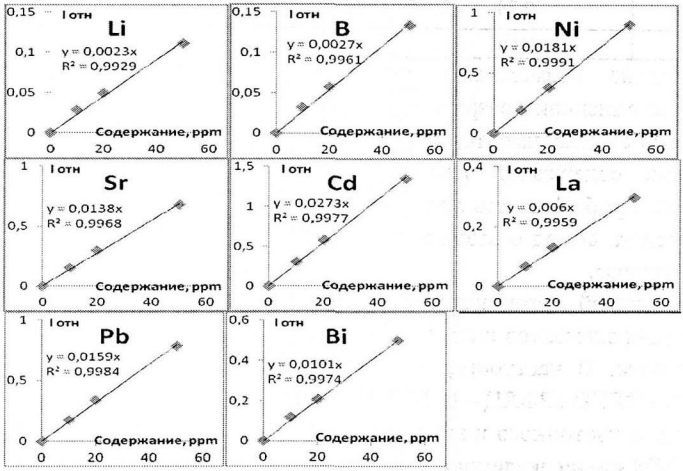

Рис.4. Градуировочные зависимости для Li, B, Ni, Sr, La, Pb, Bi при использовании Mg как внутреннего стандарта.

В таблице 3 приведены коэффициенты относительных чувствительностей (КОЧ) определения ряда элементов, измеренные для твердотельных проб и сухих остатков растворов, позволившие сделать вывод о возможности использования КОЧ полученных для сухих остатков растворов при полуколичественном анализе твердотельных образцов.

Таблица 3. Коэффициенты относительной чувствительности для растворов в монолитном медном полом катоде, комбинированном катоде из ниобия и для эталона меди 535

Определяемый элемент	КОЧ, комбинированный катод из Nb	КОЧ, монолитный медный катод	КОЧ, стандарт меди 535
Li	0,14	0,22	
B	0,17	0,12	
Mg	1	1	1
Ni	1,0	1,4	1,4
Sr	0,87	0,82	
Cd	1,6	1,1	
La	0,38	0,25	
Pb	0,88	0,83	0,84
Bi	0,60	0,55	0,56

Рассмотрена возможность использования времяпролетной масс-спектрометрии с тлеющим разрядом для изотопного анализа.

Приведены экспериментальные и статистические ошибки определения относительных содержаний изотопов, как для растворов, так и для твердотельных проб. Близость экспериментальной и статистической ошибок позволяет сделать вывод о возможности использования данного метода для изотопного анализа.

Разработанный метод анализа сухих остатков растворов используется для определения элементов и изотопов в микрообъемах растворов в ядерной промышленности. В частности, он используется для изотопного анализа лития и бора в ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академика Е. И. Забабахина», г. Снежинск и для изотопного и элементного анализа делящихся материалов в ОАО ВНИИНМ имени академика А.А.Бочвара, г. Москва.

ВЫВОДЫ

1. Предложен и исследован механизм эффективной ионизации элементов с высоким потенциалом ионизации, основанный на использовании добавки гелия в разрядный газ, и на его основе разработан метод определения азота в сталях.
2. Предложен и исследован механизм увеличения чувствительностей компонентов пробы за счет добавки гелия в разрядный газ.
3. Обнаружен и исследован высокоэффективный механизм ударной электронной ионизации компонентов между сэмплером и скиммером, на основе которого разработан метод определения хлора в твердотельных пробах с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.
4. Разработан интерфейс, позволивший предложить и реализовать метод определения состава растворов с помощью элементного и изотопного анализа сухих остатков растворов методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. К.Н. Усков. Определение азота в сталях с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом ЛЮМАС-30 / А.А. Ганеев, А.Р. Губаль, В.И. Мосичев, Н.В. Першин, С.Н. Петров, С.В. Потапов, К.Н. Усков // Масс-спектрометрия. – 2011. – Т.8, № 1. – С. 65-69.
2. К.Н. Усков. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом / А.А. Ганеев, А.Р. Губаль, С.В. Потапов, К.Н. Усков // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – № 4. – С. 748-764.
3. К.Н. Усков. Определение содержания элементов и их изотопного состава в сухих остатках растворов с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом / А.А. Ганеев, А.Р. Губаль, С.В. Потапов, К.Н. Усков // Масс-спектрометрия. – 2012. – Т.1, №9. – С. 58-64.
4. К.Н. Усков. Определение азота с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом / К.Н. Усков, А.А. Ганеев, А.Р. Губаль // Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». – 2011 г. – Новосибирск, Россия. – С. 34.

5. К.Н. Усков. К.Н. Определение азота в сталях с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом / Усков, А.А. Ганеев, А.Р. Губаль // Материалы V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире». – 2011 г. – Санкт-Петербург, Россия. – С. 27.
6. К.Н. Усков. Определение содержания элементов и их изотопного состава в микрообъемах растворов с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с тлеющим разрядом / К.Н. Усков, А.А. Ганеев, А.Р. Губаль // Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». – 2011 г. – Москва, Россия. – С. 90.
7. К.Н. Усков. Метод определения элементного и изотопного состава сухих остатков растворов с помощью времяпролентой масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом / К.Н. Усков, А.А. Ганеев, А.Р. Губаль // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 2011 г. – Волгоград, Россия. – С. 44.

Подписано к печати 25.10.12. Формат 60 × 84 1/16 .
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 1,00.
Тираж 100 экз. Заказ 5549.

Отпечатано в Отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26
Тел.: (812) 428-4043, 428-6919