

Второй съезд аналитиков России

<http://analystscongress.ru>

Тезисы докладов



23-27 сентября 2013 г.,

Москва

ОРГАНИЗАТОРЫ

Российская академия наук,

Научный совет РАН по аналитической химии

Ассоциация «Аналитика»

Ассоциация «Экоаналитика»

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

ОРГКОМИТЕТ

Председатель Оргкомитета академик РАН Ю.А. Золотов

Зам. председателя, проф., д.х.н. В.П. Колотов

Зам. председателя, член-корр. РАН Ю.А.Карпов

Ученый секретарь, к.х.н. В.И. Широкова

Члены Оргкомитета:

И.В. Болдырев,

проф., д.х.н. В.И. Вершинин,

член-корр. РАН К.В.Григорович,

проф., д.х.н. Б.Б. Дзантиев,

к.х.н. М.М. Залетина,

к.х.н. И.Н. Киселева,

член-корр. АН РБ В.Н. Майстренко,

проф., д.х.н. В.В. Малахов,

проф., д.х.н. Е.И. Моросанова,

проф., д.х.н. Л.Н. Москвин,

академик РАН Б.Ф. Мясоедов,

член-корр. РАН Б.Я. Спиваков,

проф., д.х.н. З.А. Темердашев,

проф., д.х.н. Г.И. Цизин,

проф., д.х.н. В.А. Шапошник,

проф., д.х.н. Т.Н. Шеховцова,

член-корр. РАН О.А. Шпигун,

проф., д.х.н. Л.К. Шпигун,

проф., д.х.н. С.Н. Штыков,

проф., д.х.н. Я.И. Яшин

СПОНСОРЫ СЪЕЗДА



Российская академия наук



Российский фонд фундаментальных исследований



ООО "Аналит Продактс"



Agilent Technologies



*ООО Научно Техническая
Фирма "Вольта"*



ООО «Термо Техно»

КОМПАНИИ-УЧАСТНИКИ

ЗАО Аквилон,

Шимадзу Европа ГмбХ,

МС-Аналитика,

ООО"НПО "СПЕКТРОН",

ООО"Соктрейд Ко",

Scheltec AG, Авторизованный дистрибьютор PerkinElmer в СНГ,

Уотерс ГмбХ, Австрия,

Московское Представительство общества "Абакус аналитические системы ГмбХ", Германия,

ООО "Брукер",

ООО "Амзонд"

Группа компаний "ИнтерАналит",

Компания Eppendorf,

LECO Corporation,

*Общество с ограниченной ответственностью «Научно-коммерческий центр
«ЛАБТЕСТ»*

ООО "Люмэкс-маркетинг",

Аналитик Йена АГ, Германия (Analytik Jena AG),

Sigma-Aldrich,

ООО "Агенство Химэксперт"

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ БОЛЬШЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

The Measure of Confidence

www.agilent.com/chem/atomicspec

Лучшее по разумной цене:

240 AA



Стоимость от
1 299 000 руб.*

7700 ICP-MS



Стоимость от
7 000 000 руб.*

710/715 ICP-OES



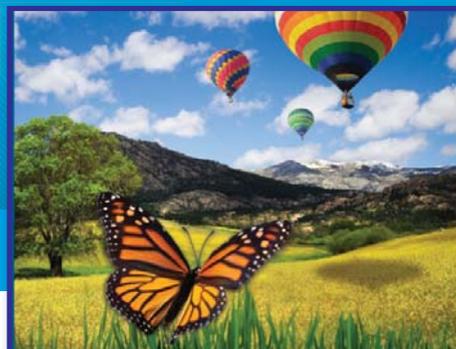
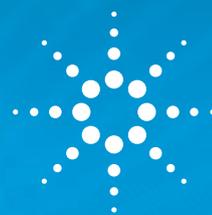
Стоимость от
2 999 000 руб.*

4100 MP-AES



Стоимость от
1 999 000 руб.*

- * 1. Указанные цены являются ориентировочными и могут отличаться в зависимости от комплектации и УСЛОВИЙ ПРИОБРЕТЕНИЯ покупаемого прибора.
2. Указанные условия действуют при заказе ПРИБОРОВ у ПАРТНЕРОВ КОМПАНИИ AGILENT TECHNOLOGIES в период с 15 марта 2013 г. по 1 ноября 2013 г.
(* Сроки проведения данной акции могут быть изменены без предварительного предупреждения).
3. Партнеры компании Agilent Technologies, участвующие в данной акции, указаны на вебсайте: <http://www.chem.agilent.com/en-US/Contact-Us/Pages/Russian-Federation.aspx>
Наиболее подробную информацию о размещении заказов в рамках данной акции можно узнать у любого партнера компании Agilent Technologies, участвующего в акции.
Акция действует до 1 ноября 2013 г.



Оборудование для атомной спектрологии



240AA 4100 MP-AES 700 ICP-OES 7700 ICP-MS 8800 ICP-QQQ

Атомная Абсорбция

Самые быстрые в мире пламенные AA-спектрометры, самые чувствительные - с электротермической атомизацией

4100 МП-АЭС Атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой (СВЧ) плазмой

Быстрый мультиэлементный анализ. По чувствительности превосходит пламенные AA спектрометры. Не требует аргона и горючих газов.

700 ИСП-ОЭС

Самые производительные и чувствительные в мире параллельные ИСП - ОЭС

7700 ИСП-МС

Лучшие в мире ИСП-МС, устойчивые к матричным эффектам, практически полное устранение интерференций

8800 ИСП-QQQ

ИСП-МС/МС первый в мире тандемный ИСП-МС (с функцией МС/МС) Новые режимы работы, уникальные возможности по устранению интерференций

The information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies Inc. 2013
Published in Russia, August 2013



Agilent Technologies



КАЧЕСТВО AGILENT ПО РАЗУМНОЙ ЦЕНЕ

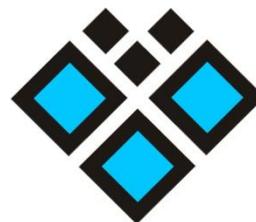
Уникальная возможность приобрести газовый хроматограф Agilent 7820A по цене российского производителя *

Газовый хроматограф с ручным вводом	Газовый хроматограф с автосамплером	Газовый хроматограф с парофазным пробоотборником
<p>Стартовая цена от 599 000 рублей</p> 	<p>Стартовая цена от 799 000 рублей</p> 	<p>Стартовая цена от 1 199 000 рублей</p> 
<p>Конфигурация:</p>	<p>Конфигурация:</p>	<p>Конфигурация:</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Газовый хроматограф 7820A • Испаритель для капиллярных колонок • Пламенно-ионизационный детектор • Программное обеспечение • Капиллярная колонка • Установочный набор 	<ul style="list-style-type: none"> • Газовый хроматограф 7820A • Автосамплер на 16 виал • Испаритель для капиллярных колонок • Пламенно-ионизационный детектор • Программное обеспечение • Капиллярная колонка • Установочный набор 	<ul style="list-style-type: none"> • Газовый хроматограф 7820A • Парофазный пробоотборник на 12 виал • Испаритель для капиллярных колонок • Пламенно-ионизационный детектор • Капиллярная колонка • Установочный набор

- * 1. Указанные цены могут отличаться в зависимости от комплектации и условий приобретения прибора.
 2. В указанную стоимость не входят и приобретаются дополнительно: персональный компьютер, монитор, принтер, генератор водорода, компрессор, доставка прибора и пуско-наладочные работы.
 3. Указанные условия действуют при заказе приборов у партнеров компании Agilent Technologies в период с 1 июля 2013 г. по 31 декабря 2013 г. (Сроки проведения данной акции могут быть изменены без предварительного предупреждения).
 4. Партнеры компании Agilent Technologies, участвующие в данной акции, указаны на вебсайте: <http://www.chem.agilent.com/en-US/Contact-Us/Pages/Russian-Federation.aspx>



Научно-техническая фирма Вольта занимается разработкой, производством и продажей аналитического оборудования.



Основные направления деятельности ООО “НТФ”Вольта”:

- ❖ Разработка и производство приборов химического анализа;
- ❖ Разработка методического обеспечения;
- ❖ Комплексные решения аналитических задач клиента;
- ❖ Поставка электрохимического оборудования ведущих зарубежных производителей: Gamry Instruments, DropSens, Hach, HANNA, Kern, Sartorius и др.;
- ❖ Комплексные решения аналитических задач клиента;
- ❖ Участие в научно-технических и экологических проектах;
- ❖ Оснащение лабораторий под ключ;
- ❖ Сервисные услуги по доставке, пуско-наладке оборудования, обучению персонала.

Оборудование, выпускаемое фирмой, успешно эксплуатируется в научно-исследовательских лабораториях НИИ и университетов, в промышленных, экологических и химико-технологических лабораториях крупных промышленных предприятий, в лабораториях водоканалов и ЦГиЭ.

Основная продукция фирмы:

Вольтамперометрический анализатор АВС-1.1 – универсальный компьютерный комплекс для определения содержания Cu, Pb, Cd, Zn, Bi, Ni, Hg, I, As, Sb, Se и др. в различных объектах.



Установка с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 - предназначена для проведения научных исследований и испытаний материалов, требующих постоянства гидродинамических условий вблизи поверхности рабочего электрода.

Интерфейсный блок ГраФит-2 – аналогово-цифровой преобразователь, являющийся достойной заменой различных аналоговых самописцев и позволяющий выводить данные с различных приборов на компьютер.



Ионоселективные электроды – высокочувствительные электроды с твердым внутренним контактом, используемые в комплекте с любым иономером при анализе водных проб. Электроды выпускаются трех типов – с кристаллической мембраной (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , S^{2-} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}), пленочные электроды (K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , $(Ca+Mg)$, NH_4^+) и халькогенидные стеклянные электроды (Ag^+ , Tl^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , $Cr^{(6+)}$, S^{2-}).





Представительство DropSens Co.Ltd (Испания) в России

Фирма DropSens производит и поставляет продукцию, предназначенную для проведения научных исследований и химического и биохимического анализа.



Планарные печатные электроды. Производятся на основе углерода, золота, платины, серебра, углеродных нанотрубок и наночастиц золота.

Потенциостаты. Портативные μ Stat потенциостаты могут использоваться, как с планарными печатными электродами, так и с любыми другими электродами. Управление потенциостатом осуществляется с помощью мощного программного обеспечения DropView.

Вспомогательные принадлежности к планарным печатным электродам. Это проточные электрохимические ячейки, ячейки для “пакетного” анализа, коннекторы для соединения планарного печатного электрода с потенциостатом.



Представительство Gamry Instruments (США) в России

С 1989 года фирма Gamry Instruments известна на рынке разработки и производства высокоточного электрохимического оборудования. Изучение коррозионной стойкости различных материалов, разработка и испытание аккумуляторов, топливных ячеек и суперконденсаторов, вольтамперметрический и кулонометрический анализ, импедансные измерения, а также прецизионные исследования любых электрохимических систем – всё это возможно с использованием оборудования для электрохимических измерений фирмы Gamry Instruments.

Gamry Instruments предлагает широкий спектр оборудования и аксессуаров, ориентированный главным образом на исследования в области электрохимии и изучения материалов.



Потенциостаты. Серии Reference и Interface, многопотенциостатные системы.

Вспомогательные устройства. Мультиплексер, вращающийся дисковый электрод, клетка Фарадея.

Ячейки.

Кварцевые микровесы.

Приставка спектроэлектрохимических измерений.

Развитое программное обеспечение.

ЭКСПЕРТНЫЕ РЕШЕНИЯ НА РЫНКЕ
АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
И УСЛУГ



ШИРОКИЙ СПЕКТР ОБОРУДОВАНИЯ



КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ

- ⇒ Лаборатории
- ⇒ Лабораторная Автоматизация
- ⇒ Мобильные диагностические комплексы
- ⇒ Анализаторы в потоке
- ⇒ Автоматизированные системы аналитического контроля (АСАК)
- ⇒ Автоматы выдачи и учета СИЗ

ThermoFisher
SCIENTIFIC

INNOVATEST
Advanced Materials Testing Solutions

NANOSIGHT
seeing is believing

SPEX
SamplePrep

SCHÜTZ + LICHT
Analytische Geräte

nucomat

MPM&P
RESEARCH INC.

DT Dispersion
Technology Inc.

HERZOG

LAM PLAN

FRITSCH

SOE

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ





АНАЛИТ

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИКИ И АНАЛИТИКОВ

КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ • ОБУЧЕНИЕ ПЕРСОНАЛА • МЕТОДИЧЕСКАЯ И СЕРВИСНАЯ ПОДДЕРЖКА



Жидкостные и газовые хроматографы и хроматомасс-спектрометры

Оборудование для исследования поверхности и нано-объектов, лазерные анализаторы размеров частиц

Оборудование для термоанализа • Испытательные машины

Оборудование для молекулярной спектроскопии: УФ/Вид-спектрофотометры, ИК-Фурье спектрометры, спектрофлуориметры • Анализаторы общего органического углерода и азота

Элементный анализ: анализаторы H, C, N, O, S • Атомно-абсорбционные и ICP-спектрометры

Рентгенофлуоресцентные спектрометры, дифрактометры • Оборудование для био и нано-технологий

Системы пробоподготовки, вспомогательное и общелабораторное оборудование



WWW.ANALIT-SPB.RU | info@analit-spb.ru

Т./ф.: (812) 325-4008 | (495) 637-9155 | (843) 519-4618

(347) 233-8831 | (831) 416-4686

Генеральный дистрибьютор
 **SHIMADZU**
Excellence in Science

ШИРОКИЙ АССОРТИМЕНТ

СОБСТВЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

ПОСТАВКИ ПО РОССИИ И СНГ

ПОЛНЫЙ СПЕКТР УСЛУГ

ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ ПОД КЛЮЧ



Стайер М

Оборудование для хроматографии:

Жидкостные хроматографы,
Газовые хроматографы,
Колонки для хроматографии, шприцы,
Вспомогательные и расходные материалы.



AAC A2

Аналитическое оборудование:

Спектрометры, спектофотометры,
Титраторы, рН-метры, ионометры
Анализаторы влажности,
белка/азота, клетчатки,
нефтепродуктов

Микроскопы
Весы и многое другое.



СФ-102



рН-420

Лабораторное оборудование:

Дистилляторы, деионизаторы
Термостаты, колбонагреватели
Климатические камеры, насосы
Пробоотборные и дозирующие устройства
Системы микроволновой подготовки проб
Мельницы, центрифуги
Моечные машины



Аналитическое и лабораторное
оборудование

www.akvilon.ru
www.akvilon@akvilon.ru

119991, г.Москва, 5-й Донской проезд, д.15, стр.2
тел./факс: (495) 925-7221, (495) 708-4505





Аналитическое и испытательное оборудование



www.shimadzu.ru

Компания Шимадзу предлагает весь спектр приборов для аналитических и испытательных лабораторий:

- ◆ сканирующие спектрофотометры УФ-видимого диапазона
- ◆ ИК-спектрометры с преобразованием Фурье
- ◆ атомно-абсорбционные и атомно-эмиссионные спектрометры
- ◆ рентгеновские дифрактометры
- ◆ рентгенофлуоресцентные спектрометры
- ◆ сканирующие зондовые микроскопы
- ◆ электронно-зондовые микроанализаторы
- ◆ спектрофлуориметры
- ◆ высокоэффективные и ультравысокоэффективные жидкостные хроматографы
- ◆ жидкостные хроматомасс-спектрометры
- ◆ времяпролётные масс-спектрометры (включая MALDI)
- ◆ газовые хроматографы
- ◆ газовые хроматомасс-спектрометры
- ◆ анализаторы общего органического углерода и азота
- ◆ анализаторы ДНК/РНК
- ◆ автоматические секвенаторы белков
- ◆ биохимические «принтеры»
- ◆ лазерные анализаторы размеров частиц
- ◆ твердомеры и оборудование для механических испытаний
- ◆ аналитические весы и гравиметрические влагомеры

Представительство Шимадзу в Москве

тел.: (495) 989-13-17,
e-mail: smo@shimadzu.ru

Представительство Шимадзу в Санкт-Петербурге

тел.: (812) 325-72-61,
e-mail: spo@shimadzu.ru

Представительство Шимадзу во Владивостоке

тел.: (4232) 266-651,
e-mail: svl@shimadzu.ru



ЯМР-, ЭПР-спектроскопия
и магнитная томография

ИК-Фурье, FT-NIR,
КР- и терагерцовая
спектроскопия

Масс-спектрометрия
Газовая хроматография

Рентгеновская
спектрометрия и
дифрактометрия
Оптико-эмиссионный
анализ

See the World of Bruker.
Лидер аналитического
приборостроения

www.bruker.com

ООО Брукер

Пятницкая ул. 50/2, стр. 1

119017 Москва

Тел. +7 495 517 9284

Факс +7 495 517 9286

E-Mail: info@bruker.ru

Innovation with Integrity



ХИМЭКСПЕРТ



Лучшие решения в области ВЭЖХ/МС спектрометрии от лидера рынка:

Системы TripleQuad на базе тройного квадруполя для количественного анализа – непревзойденная чувствительность и высокая производительность для рутинных методов

Системы QTrap – гибрид тройного квадруполя и ионной ловушки. Быстрый количественный анализ, скрининг и подтверждение идентификации с помощью МС/МС библиотек за один анализ

Системы MALDI TOF/TOF, включая технологию tissue Imaging

Системы высокого разрешения TripleTOF 5600+ – скорость, точность определения масс, высокая чувствительность и разрешение в сочетании с количественным анализом. Революционная технология SWATH™, позволяющая идентифицировать и количественно оценить практически все пептиды и белки в образце за один анализ.

ВЭЖХ системы

Специализированное ПО, готовые ВЭЖХ/МС/МС методы и библиотеки



European MASSTastic Voyage 2013 снова в России!



Эксклюзивный дистрибьютор AB SCIEX в России «Агентство Химэксперт» +7(499)9739280 www.khimexpert.ru



Модульные решения для фракционирования нано- и микрочастиц в потоке от создателя технологии FFF и мирового лидера в данной области

AF4 / HF5 / Centri FFF / Thermal FFF / Splitt FFF

Полностью интегрированные модульные системы для разделения частиц размером от нескольких нанометров до сотен микрометров, основанные на методе фракционирования в потоке в поле внешних сил (FFF), впервые предложенном проф. Кельвином Гиддингсом. Простой физический принцип, лежащий в основе всех методов FFF, позволил создать ряд надежных и удобных приборов, способных провести разделение нано- и микрочастиц в практически любой жидкости без использования колонок или неподвижной фазы.



Системы фракционирования в асимметричных потоках (AF4) при комнатной, средней (+5..+90°C) и высокой (+20..+200°C) температуре в аналитическом и полупрепаративном исполнении

Система фракционирования в мембранных каналах (HF5) выпущенная компанией Postnova в 2011 году

Система фракционирования в поле центробежной силы (CF3) для разделения частиц по массе и по объему.

Система фракционирования в поле градиента температур (TF3) для разделения частиц полимеров с ультравысокой массой

Система фракционирования в гравитационном поле (SPLITT) для быстрого препаративного разделения микрочастиц

В системы входят модули подготовки элюента и организации потоков, с запатентованными технологиями **FOCUS** и **Slot-outlet**, взаимозаменяемые модули FFF и большое число всевозможных детекторов (UV, DRI, FL, DLS, SAXS, XPD...), включая специально созданный компанией **Postnova** для определения сверхвысокой молекулярной массы **21-угловой MALS**. Все модули системы контролируются единым ПО **NovaFFF**, позволяющим также считывать и обрабатывать информацию с датчиков.

Системы FFF могут комбинироваться с большинством приборов ИСП-МС, что позволяет не только получать распределения частиц по размерам, но и изучить их элементный состав.

More information in English: www.postnova.com



СокТрейд – это российская компания, находящаяся в Москве и занимающаяся поставками и обслуживанием различного лабораторного оборудования, для исследований и контроля качества. За 25 лет успешной работы на рынке компания приобрела репутацию надежного партнера у множества заказчиков и производителей.

Компания **СокТрейд** рада представить инновационную продукцию компании **Postnova Analytics GmbH** в области фракционирования микро- и наночастиц в потоке в поле внешних сил, поскольку одной из своих главных задач мы считаем привлечение новейших аналитических методик и приборов на рынок России.

Информация на русском: www.soctrade.com

Аналитическое оборудование

от ведущих мировых производителей



Хроматографы и пробоподготовка:

- Ионные хроматографы Dionex ICS
- ВЭЖХ системы Dionex UltiMate
- Программное обеспечение Chromeleon™
- Системы для пробоподготовки Dionex ASE, Dionex AutoTrace

Портативный ГХ-МС TRIDION™-9 GC-TMS

Элементные анализаторы Elementar:

- С-, Н-, N-, O-, S- анализаторы
- Анализаторы общего азота/белка
- Анализаторы общего углерода (TOC)
- Анализаторы SN в нефти и нефтепродуктах

Оборудование для он-лайн контроля:

- Он-лайн Ионные хроматографы Dionex Integral
- Он-лайн ВЭЖХ системы Dionex Integral
- Он-Лайн TOC анализаторы Abacus TOC pro

А также:

Оборудование и технологии для
производства биопрепаратов
Ферментёры, биореакторы

www.abacus-lab.ru
e-mail: lab@abacus-lab.ru



Группа компаний «ИнтерАналит»

уже более 12 лет предлагает своим клиентам лучшие решения для аналитических задач любой сложности, используя широкий спектр продуктов и услуг.

Наше оборудование:



Excellence in Science



Хроматография;
Масс-спектрометрия;
Спектроскопия;
Анализаторы размеров частиц;
Биотехнология и MALDI масс-спектрометры;
Рентгеновские спектрометры и дифрактометры;
Испытательные машины.



Микроволновые системы для пробоподготовки;
Микроволновые системы для органического синтеза;
Технологические анализаторы.



Лабораторные генераторы водорода, воздуха и азота;
Промышленные генераторы водорода и азота.

Наши преимущества:



Собственная сервисная служба:
- установка и ввод в эксплуатацию;
- поверка и валидация;
- инструктаж персонала;
- гарантийное и послегарантийное обслуживание;
- текущие консультации.



Три Демонстрационно-методических центра на базе:
- ГЕОХИ РАН;
- Аналитического центра МГУ им. М.В. Ломоносова;
- ЦВТ "ХимПап"

Полная методическая поддержка:
- постановка методик;
- обучение специалистов в лабораториях;
- разработка индивидуальной программы курса;
- технические и методические консультации.



За подробной информацией обращайтесь к нашим менеджерам:
117545, г. Москва, Варшавское шоссе, дом 129, корпус 2
Тел.: +7 (499) 709-81-01, Факс: +7 (495) 640-78-39,
E-mail: info@analyt.ru, Web: www.analyt.ru



То, что анализируется в лабораториях, является неотъемлемой частью нашей жизни

Развитие новых технологий в медицине, которые помогут нашему здоровью. Анализ продуктов питания и напитков, которые мы используем. Аналитические решения для создания безопасных полимерных, синтетических материалов, из которых сделаны игрушки, предметы быта, одежда, которую мы носим. Ранняя диагностика заболеваний. Анализ загрязнения окружающей среды и высокие стандарты методов очистки.

Все это анализируется с помощью высокотехнологичного оборудования компании Waters — мирового лидера в производстве оборудования для ВЭЖХ, ультраскоростной хроматографии, масс-спектрометрии и программного обеспечения для лабораторий.

Представительство Waters в РФ:
117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая 16/10
Тел./факс: +7 (495)727-44-90
e-mail: waters@co.ru

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

Фармацевтическое производство | Пищевая промышленность | Анализ объектов окружающей среды
Клинические исследования | Химическая промышленность

Оборудование, комплектующие и расходные материалы для производственных, экологических, научно-исследовательских лабораторий, специализирующихся на изучении состава и свойств материалов.

Спектрометры для элементного анализа ICP-OES, ICP-MS, АА

Анализаторы ртути (Teledyne Leeman Labs, США). Методы атомной абсорбции или флуоресценции с холодным паром. Метод термического разложения.

Атомно-эмиссионные дуговые спектрометры Prodigy DC-Arc (Teledyne Leeman Labs, США).

Спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Prodigy ICP (Teledyne Leeman Labs, США).

XRF Портативные Рентгено-Флуоресцентные (Olympus Innov-X, США).

XRF Рентгено-флуоресцентные лабораторные (Xenometrix, Израиль).

Пламенные фотометры (BWB, Великобритания).

Комплектующие и расходные материалы для спектрометров

Горелки, распылители, графитовые кюветы, конусы, датчики, лампы с полым катодом, компрессоры;

Рециркуляторы, автосамплеры, стандартные образцы для приборов всех производителей:

Agilent, GBC, Horiba, Perkin-Elmer, Spectro, Shimadzu, Teledyne, Thermo, Varian (Glass Expansion, Schunk, Spectron, Polyscience, KNF, Heraeus, Inorganic Ventures).

Системы пробоподготовки для элементного анализа

Микроволновые системы разложения (Корпорация SEM, США).

Системы кислотного разложения (Environmental Express, США).

Мельницы для неорганических образцов (Fritsch GMBH, Германия).

Системы очистки воды производства ELGA, Великобритания.

Системы очистки кислот производства SavilleX, США.

Подробную информацию о компании вы можете найти на нашем сайте:

www.labtest.su

ЛАБТЕСТ 123557, Россия, г. Москва, Б.Тшинский пер. д.38
+7(495)605-3610, +7(495)605-3507, +7(495)518-9452, info@lab-test.ru



МС-АНАЛИТИКА

- эксклюзивный дистрибьютор оборудования для хроматографии и масс-спектрометрии
ведущего мирового производителя аналитических приборов **Thermo Fisher Scientific**.

Корпорация **Thermo Fisher Scientific** разрабатывает и производит лучшие в мире аналитические приборы - от настольных газовых и жидкостных хроматографов и их комбинаций с масс-спектрометром до масс-спектрометров высокого и сверхвысокого разрешения для измерения с высочайшей точностью и чувствительностью изотопного, элементного и молекулярного состава веществ. Масс-спектрометрия, в особенности в сочетании с хроматографией, на сегодня представляет собой один из самых мощных методов анализа вещества, поскольку может с высочайшей точностью измерять фундаментальную характеристику индивидуальной молекулы - массу.

МС-АНАЛИТИКА

предлагает Вам оборудование

для любого вида анализа - органического, элементного, изотопного,
в любой области применения - науке, промышленности, экологии, медицине, криминалистике,
обеспечивает поддержку любого уровня - от приборного обеспечения аналитическими новинками
до сервиса любой сложности, проведения обучения и семинаров.

У нашей компании в частности, и у концерна **Thermo Fisher Scientific** есть огромный опыт в поставках и эксплуатации подобных научных приборов по всему миру, в том числе и в СНГ.

ЛУЧШЕЕ ИЗ ВСЕГО, ЧТО ЕСТЬ В МИРЕ!

Q Exactive™ - новая эра настольных масс-спектрометров высокого разрешения (до 400,000 и точностью определения массы лучше 1 ppm) - представляет простую в пользовании настольную систему ВЭЖХ/МС/МС, в которой масс-спектрометр на основе технологии орбитальной ловушки ионов с преобразованием Фурье работает с источником атмосферной ионизации (электроспрей или химическая ионизация при атмосферном давлении) и жидкостным хроматографом. Высокое разрешение, точное определение массы, быстрое сканирование делают этот прибор идеальным, как для анализа сложных смесей органических соединений, содержащих пестициды, метаболиты лекарственных средств, наркотиков, допингов, и любых других видов целевого анализа, так и обеспечивает однозначность идентификации при великолепной чувствительности.

TSQ Quantum XLS Ultra™ - тройной квадрупольный масс-спектрометр с высокоточными гиперболическими квадрупольными высокоразрешения, обеспечивает высочайшую чувствительность из всех доступных на сегодняшний день тройных квадрупольных масс-спектрометров и устанавливает новые стандарты качества для ГХ-МС/МС анализа в широком круге применений: анализ объектов окружающей среды, безопасность пищевых продуктов, фармацевтика, клинический анализ, криминалистика, допинговый анализ.



ГХ/МС Thermo Scientific ISQ™ - это прибор, обладающий не только самыми высокими аналитическими параметрами, но и самой высокой устойчивостью к загрязнениям, так как соединяет в себе новую конструкцию источника ионов, позволяющую в течение длительного времени поддерживать прибор в чистом состоянии с максимально доступными аналитическими характеристиками для малогабаритных приборов. Идеальный выбор для множества областей применения ГХ/МС, в том числе: криминалистика, скрининг допингов, анализ объектов окружающей среды, продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

УЗНАЙТЕ БОЛЬШЕ О НАШЕЙ ПРОДУКЦИИ НА НАШИХ САЙТАХ И ПО ТЕЛЕФОНАМ:

+ 7 495 995 88 90

+ 7 495 937 96 33

www.textronica.com;

www.lcms.ru; www.gcms.ru

moscow@textronica.com



рентгеновские
спектрометры
и анализаторы

РЕНТГЕНОВСКИЕ АППАРАТЫ И АНАЛИЗАТОРЫ СЕРИИ «СПЕКТРОСКАН» ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

ООО «НПО «СПЕКТРОН» производит несколько модификаций анализаторов и аппаратов рентгеновских серии «СПЕКТРОСКАН» для определения химических элементов в различных средах, в том числе в нефти и нефтепродуктах

СПЕКТРОСКАН SW-D3

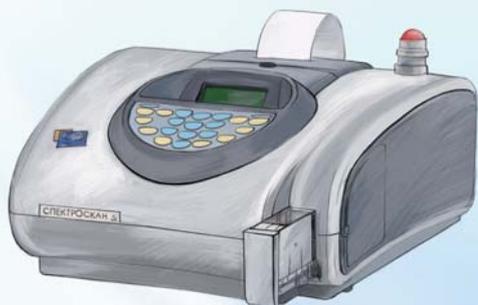
Анализатор серы рентгеновский флуоресцентный волнодисперсионный

Предназначен для измерения массовой доли серы низких концентраций волнодисперсионным методом в соответствии с ГОСТ Р 52660-2006 (ISO 20884:2001) и ГОСТ Р 53203-2008 (ASTM D2622-10) при проведения испытаний автомобильного топлива 3, 4 и 5-го классов, а также нефти и нефтепродуктов. Определение серы от 1 ppm, уникальная боковая пробозагрузка на 3 образца, простота и удобство в работе, отсутствие необходимости подвода дополнительных источников воды и гелия



Анализатор серы в нефти и нефтепродуктах рентгеновский энергодисперсионный

СПЕКТРОСКАН SL



Предназначен для измерения массовой доли серы энергодисперсионным методом в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D4294-10, ISO 20847:2004; ISO 8754:2003 в нефти и нефтепродуктах. Определение серы от 7 ppm, уникальное боковое расположение пробозагрузки, простота и удобство в использовании, 2 года гарантии

СПЕКТРОСКАН МАКС-GV

Аппарат рентгеновский волнодисперсионный

Решает следующие задачи по анализу нефти и нефтепродуктов:

- Определение хлорорганических соединений в нефти по ГОСТ Р 52247-2004, метод В
- Определение металлов в нефти и нефтепродуктах
- Определение элементов в маслах и присадках, пластичных смазках, катализаторах
- Определение серы в нефти и нефтепродуктах по ГОСТ Р 53203-2008 (ASTM D2622-10)



ООО «НПО «СПЕКТРОН» Россия, 190103, г. Санкт-Петербург,
ул. Циолковского, д.10А, а/я 214, тел. +7 (812) 325-8183, факс +7 (812) 325-8503,
e-mail: info@spectron.ru, www.spectron.ru



Компания **Eppendorf** разрабатывает, производит и поставляет оборудование и расходные материалы для научно-исследовательских лабораторий на рынке Life Science.

Во всех трех сферах деятельности – Liquid Handling, Sample Handling и Cell Handling – компания **Eppendorf** использует свой опыт и инновационные технологии, учитывая потребности и пожелания пользователей.

На сегодняшний день ассортимент продукции компании **Eppendorf** включает:

- механические и электронные ручные дозаторы;
- автоматические станции для пипетирования и пробоподготовки;
- надежные лабораторные центрифуги;
- вакуумные концентраторы;
- широкую линейку высококачественных расходных материалов;
- приборы для термостатирования и перемешивания;
- амплификаторы;
- фотометры;
- приборы для микроманипуляций с клетками.

Компания **Eppendorf** производит товары для комплексного оснащения лабораторий.

Новое подразделение компании **Eppendorf New Brunswick Scientific** – является одним из ведущих мировых производителей оборудования, которое находит свое применение в самых различных научных и медицинских сферах: от исследовательских лабораторий до фармацевтического производства.

На сегодняшний день ассортимент продукции включает:

- морозильные камеры для длительного и надежного хранения образцов;
- CO₂ инкубаторы с расширенными функциональными возможностями;
- лабораторные шейкеры для различных пользовательских потребностей;
- широкий модельный ряд ферментеров и биореакторов.

Более подробная информация представлена на сайте компании: www.eppendorf.com

LECO Corporation производит хромато-масс-спектрометрическое оборудование для решения широкого спектра актуальных аналитических задач, таких как: контроль хлорорганических токсикантов в питьевой воде, идентификация пестицидов в пищевых продуктах, поиск органических экотоксикантов в природных водоемах и промышленных сточных водах, анализ процесса производства топлива, классификация и подтверждение источника происхождения нефтепродуктов, детектирование токсичных компонентов в табачном дыме или в воздухе, контроль аллергенов в парфюмерии и косметике, подтверждение подлинности и региона происхождения натуральных препаратов, поиск новых вкусоароматических и функциональных ингредиентов.



Pegasus® GC-HRT

- ▶ Новое поколение времяпролетных масс-спектрометров с концепцией многоотражательного анализатора позволяет достичь высокого разрешения до 50'000
- ▶ Возможность работы в режимах электронной и химической ионизации
- ▶ Удобное в использовании обновленное программное обеспечение ChromaTOF-HRT™ с автоматической деконволюцией масс-спектров высокого разрешения
- ▶ Надежная идентификация химического строения неизвестных компонентов пробы
- ▶ Возможность использования библиотек масс-спектров электронной ионизации



Pegasus® 4D GCxGC-TOFMS

- ▶ Уникальная система двумерной газовой хроматографии не имеет аналогов в мире
- ▶ Сокращение времени интерпретации результатов анализа благодаря визуализации структурных, изомерных и гомологических закономерностей
- ▶ Быстрое выявление интересующих веществ в сложных матрицах, состоящих из нескольких сотен компонентов, и программа сравнения многокомпонентных проб
- ▶ Надежный алгоритм деконволюции, поиска, распознавания и интегрирования аналитических сигналов программного обеспечения ChromaTOF
- ▶ Удобная форма представления, обработки и систематизации результатов



Pegasus® HT GC-TOFMS

- ▶ Высочайшая скорость сканирования до 500 спектров в секунду
- ▶ Диапазон сканируемых масс от 5 а.е.м. до 1000 а.е.м.
- ▶ Программное обеспечение ChromaTOF облегчает процедуру поиска и идентификации компонентов и увеличивает производительность системы
- ▶ Высокая скорость сканирования спектров в широком диапазоне масс позволяет увеличить точность регистрации аналитических сигналов и результатов интегрирования
- ▶ Конструкция ионного источника предохраняет его от загрязнения в процессе эксплуатации и облегчает сервис оборудования



GCxGC

- ▶ Уникальная система с модулятором позволяет достичь в двумерной хроматографии эффективного разделения многокомпонентных смесей
- ▶ Возможность сопоставления с результатами качественного хромато-масс-спектрометрического анализа для надежной идентификации аналитов
- ▶ Снижение себестоимости рутинных однотипных анализов
- ▶ Совместимость с пламенно-ионизационным или электронозахватным детектором

LECO Corporation производит надежное аналитическое оборудование для лабораторий металлургической и угледобывающей промышленности с 1936 года. Компания является непревзойденным лидером в области элементного анализа. В каждом новом поколении приборов она внедряет самые передовые инновационные идеи и сочетает их с многолетним опытом в достижении точных результатов и надежностью технологий. Наиболее востребованные модели: ONH836, CS844, GDS850A, TruMac, CHN628S, TGA701, AC600, SC632. С нашим аналитическим оборудованием процесс решения стоящих перед Вами задач станет быстрым, а результат - гарантированно точным.



Представительство **LECO Corporation** в России

115280, Москва, 1-й Автозаводский проезд, д. 4, корп.1

Тел.: +7(495) 710-38-24 • Факс: +7(495) 710-38-26 • E-mail: referent@leco.ru • Web: www.leco.ru





АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ПРИБОРЫ - МЕТОДИКИ - СЕРВИС

**Группа компаний «ЛЮМЭКС» -
лидер российского рынка аналитического
приборостроения и методического
обеспечения для современных лабораторий
в 90 странах мира**

Для рутинных и научно-исследовательских задач мы предлагаем широкий спектр аналитических приборов:

- люминесцентного и фотометрического анализа
- капиллярного электрофореза
- высокоэффективной жидкостной хроматографии
- атомно-абсорбционной спектрометрии
- ИК-фурье-спектрометрии (ближний и средний ИК-диапазоны)

CAPillary ELectrophoresis: ЖИЗНЬ В ДВИЖЕНИИ

Области применения:

- наука и образование
- экологический и санитарный контроль
- агропромышленный комплекс
- индустрия напитков
- фарминдустрия
- технологический контроль
- криминалистическая экспертиза
- биомедицинские исследования



103PT



104T



105M



205

Центральный офис «ЛЮМЭКС»:
ООО «ЛЮМЭКС-МАРКЕТИНГ»
192029, Санкт-Петербург,
пр. Обуховской обороны, д. 70, корп. 2
Тел.: +7 (812) 718-5390/91,
Факс: +7 (812) 718-6865,
Эл. почта: lumex@lumex.ru

Московское отделение «ЛЮМЭКС»:
ООО «ЛЮМЭКС-ЦЕНТРУМ»
117246, Москва,
Научный проезд, д. 20, стр. 3, 6 этаж
Тел.: +7 (495) 981-5449,
Эл. почта: byl@lumex.ru

www.lumex.ru

SIGMA-ALDRICH

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И РАСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ВЭЖХ

- Колонки для малых молекул и биомолекул
- Хиральные колонки
- Трубки, фитинги, инжекторы
- Буферы и дериватизационные реагенты

Флэш-хроматография/ ТСХ

- Пластины для ТСХ
- Колонки стеклянные
- Силикагель
- Сорбенты и ионообменные смолы

Реактивы для качественного и количественного анализа

- Органические и неорганические реактивы
- Индикаторы и комплексоны
- Фиксаналы

Пробоподготовка

- Твердофазная экстракция
- Твердофазная микроэкстракция
- Сорбционные трубки и пакеты для анализа воздуха
- Фильтры

Спектроскопия

- Стандартные образцы элементов для ААС и ИСП
- Пробирки ЯМР
- Кюветы

Газовая хроматография

- Колонки капиллярные и насадочные
- Носители и фазы для насадочных колонок
- Оборудование для подачи и очистки газа, генераторы газов

Титрование по методу Карла Фишера / HYDRANAL®

- Волюметрическое и кулонометрическое титрование
- Стандарты содержания воды

Аналитические стандарты

- Пищевая промышленность
- Окружающая среда
- Фармацевтика
- Ветеринария и криминалистика
- Нефтехимия

Расходные материалы для лабораторий

- Виалы и септы
- Шприцы хроматографические
- Лабораторное стекло
- Перчатки и СИЗ

Растворители

- ВЭЖХ LC/MS качества
- Безводные растворители
- Дейтерированные растворители

ООО «Сигма-Алдрич Рус»

105062, Россия, Москва,
ул.Макаренко, 2/21 стр.1, оф 22

E-mail: ruorder@sial.com

Тел./Факс: +7(495) 621-58-28

sial.com/russia

SIGMA

Fluka

SUPELCO

Cerilliant

SIGMA-ALDRICH®

Аналитик Йена АГ, Германия (Analytik Jena AG)

Штаб-квартира в городе Йена (Jena) по адресу: Конрад-Цузе-Штрассе (Konrad-Zuse-Strasse) 1, 07745. Сайт: www.analytik-jena.de

РП в России: 101000, Москва, Старосадский переулок, д. 7/10, стр.3. Тел.: +7(495) 6247748. E-mail: jkylova@analytik-jena.ru.



Компания **Аналитик Йена** – немецкий производитель высокотехнологичного оборудования для проведения химического анализа спектральными методами и термического элементного анализа.

ПРОДУКЦИЯ КОМПАНИИ ПРЕДСТАВЛЕНА СЛЕДУЮЩИМ ОБОРУДОВАНИЕМ:

▪ Спектрофотометры УФ-ВИД области



Серия спектрофотометров SPECORD[®] PLUS представлена всеми типами приборов, от псевдодвухлучевых до реальных двухлучевых систем с двойным монохроматором. Серия SPECORD[®] S – это диодно-матричные спектрофотометры для проведения экспресс измерений.

Огромный перечень аксессуаров и библиотека готовых методик, вшитых в программное обеспечение, для всех типов приложений.

▪ Атомно-абсорбционные спектрометры



Традиционные спектрометры с ЛПК: бюджетные модели серии novAA[®] и тандемные спектрометры серии ZENit с усовершенствованным способом коррекции фона по методу Зеемана.

Системы для высокочувствительного анализа ртути mercur[®].

ААС высокого разрешения с источником сплошного спектра contrAA[®].

Приставки для прямого анализа твердых проб solidAA[®].

Системы микроволновой проподготовки TOPwave[®].

▪ Анализ суммарных параметров (общий органический углерод)



Приборы для определения общего органического углерода и общего связанного азота в различных типах вод серии multi N/C[®], отличающиеся между собой по чувствительности (LOD от 2 ppb) и способу разложения проб (НТ или UV), а также различных форм органически связанных галогенидов (AOX/TOX, EOX, POX) серии multi X[®].

▪ Элементные CNSX анализаторы



Умные приборы для проведения термического элементного анализа углерода, азота, серы и хлора в пробах с органическими матрицами серии multi EA[®] с уникальной чувствительностью и высочайшим уровнем автоматизации.

Компания осуществляет всестороннюю методическую поддержку, сервисное и техническое обслуживание оборудования, проводит ознакомительные и обучающие семинары. Все оборудование сертифицировано на территории Российской Федерации, программное обеспечение и руководство пользователя переведены на русский язык.

Аналитические приборы, разработанные в Казанском (Приволжском) федеральном университете

при участии Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, Агентства инвестиционного развития Республики Татарстан и инновационных компаний



ООО «Атзонд» 420111, РФ,
г. Казань, ул. Чернышевского, д. 17/38
тел. (843)518-52-62, +79172473763
e-mail: IDSRus@yandex.ru
Web: www.atzond.ru

ПРИСТАВКА К АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ СПЕКТРОМЕТРАМ С ГРАФИТОВЫМ АТОМИЗАТОРОМ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ ПОМЕХ

1. Сокращает стоимость и время анализа
2. Увеличивает относительную чувствительность анализа
3. Решает проблему выбора стандартных образцов.
4. Расширяет диапазон определяемых концентраций.
5. Обеспечивает прямой анализ проб в виде суспензий.



Принцип действия:

Проба атомизируется в печи при 1500-3000°C в потоке аргона с улавливанием элементов на вольфрамовом зонде над дозирующим отверстием и удалением мешающих компонентов. После такого фракционирования пробы зонд вводят в печь для вторичной атомизации элементов и измерения аналитического сигнала без помех.

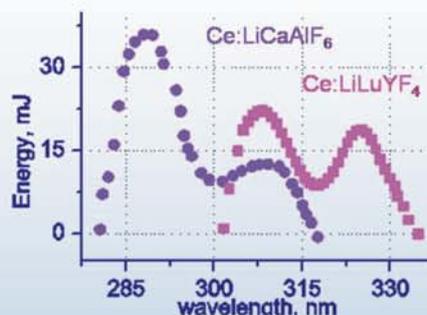


Ультрафиолетовые решения

www.usol.net
420100, РФ, г. Казань, пр.
Победы, 184-65
Тел.: +7(917)237-62-43
E-mail: ultravioletsol@mail.ru

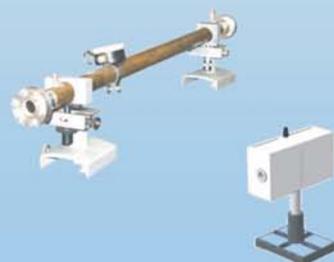
■ Твердотельные перестраиваемые лазеры УФ диапазона спектра

Активная среда	$\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$	$\text{LiLuYF}_4:\text{Ce}^{3+}$
Диапазон перестройки, нм	280 - 317	305 - 335
Дифференциальный КПД	20 %	20 %
Длительность импульса, пс	>590	>700



■ Инструментарий для лазерного эксперимента

Газовые ВКР преобразователи
Оптические аттенюаторы широкого
диапазона длин волн
Измерительные системы для
экспериментов pump-probe



К УЧАСТНИКАМ СЪЕЗДА

Глубокоуважаемые коллеги!

Первый съезд аналитиков России состоялся в 2010 году и, по общему мнению, был весьма удачным. И вот теперь, через три года, такой съезд организован Научным советом РАН по аналитической химии еще раз.

Съезд отличается от регулярно проводимых конференций, особенно узкопрофильных, во-первых, контингентом участников. Дело даже не в численности этого контингента. Важнее, что съезд – это платформа, на которой одновременно присутствуют аналитики-исследователи; преподаватели; работники прикладных, контрольно-аналитических лабораторий; разработчики, производители и распространители аналитических приборов и других средств анализа; издатели; метрологи и представители других смежных областей науки.

Во-вторых, в отличие от узкопрофильных конференций, на съезд, наряду со многими другими, выносятся общие вопросы аналитической химии – вопросы ее истории и методологии, терминологии, подготовки кадров, издательской политики и другие.

Кроме того, съезд – это совокупность разных мероприятий. В программе нынешнего съезда мы имеем многоплановую научную конференцию «Аналитика России», пять тематических симпозиумов, молодежную конференцию с конкурсом стендовых докладов, лекции крупных ученых-смежников, годовичную сессию Научного совета по аналитической химии, культурно-развлекательную часть.

Съезд подготовлен его оргкомитетом; особенно большую работу проделали заместитель председателя оргкомитета В.П. Колотов и ученый секретарь оргкомитета В.И. Широкова. Многие сделали также ученый секретарь НСАХ И.Н. Киселева, руководители симпозиумов, программный комитет. Я хотел бы искренне поблагодарить всех их.

Финансовую поддержку съезду оказали Российская академия наук, РФФИ, многочисленные фирмы. Всем сердечное спасибо.

Программа работы съезда, надо надеяться, будет успешно выполнена.

От всей души желаю всем участникам съезда плодотворной работы, полезной информации, новых знакомств и деловых контактов. Докладчикам – заинтересованных и благожелательных слушателей. Организаторам съезда – чувства удовлетворения.



академик Ю.А.Золотов

Тезисы докладов

Тезисы докладов расположены в порядке их регистрационных номеров, которые показаны на первой строке. Возможны пропуски некоторых номеров (доклады аннулированные автором, оргкомитетом и т.п.)

Пользуйтесь возможностями Adobe Acrobat для поиска авторов, терминов...

На левой панели приведена навигация для быстрого ознакомления с названиями тезисов, а также поиска по регистрационному номеру.

Для ссылки на тезисы используйте номер страницы, приведенный внизу тезисов, а не номер страницы в окне Adobe Acrobat Reader.

Материалы съезда будут размещены в специальном разделе сайта ИСХ РАН
www.rusanalytchem.org

№12 ЭЛЕКТРОННЫЙ ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ОНТОЛОГИЧЕСКИЙ РЕСУРС ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Колотов В.П., Широкова В.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Создание онтологий - один из наиболее сложных аспектов построения семантической сети. Онтологии должны стать своего рода «ключом» для каталогизации информации (в том числе и знаний) с целью обеспечения их адекватного поиска в различных информационных средах, включая и Интернете. Одной из проблем является отсутствие совместимых онтологий различного уровня по различным отраслям знаний и до сих пор неясен механизм их применения для каталогизации информации на реальных сайтах, что только усиливает неопределенность ситуации на фоне значительного прогресса систем полнотекстового поиска.

В последние годы широкое распространение в корпоративной среде получила система MS SharePoint Server (MS SPS), соединившая технологии Web и возможности современной системы управления данными, работающая на основе MS SQL сервера. Эта система предназначена для быстрого развертывания сайтов для хранения записей, документов и другой информации. В версии 2010 система имеет развитые средства поиска и индексации. Появилась служба управляемых метаданных, которая обслуживает целиком ферму серверов, на которой могут быть развернуты десятки-сотни сайтов. Управляемые метаданные — это иерархически упорядоченная совокупность терминов, управляемая централизованно (т.е. это таксономия, имеющая жесткую классификацию). Термины наделены их дефинициями и рядом других свойств. Важно, что все термины «тегированы», т.е. могут быть использованы как семантические дескрипторы содержательной части хранимой информации (записи, документы). Помимо терминов, MS SPS 2010 подразумевает использование ключевых слов. Если терминология и вся ее атрибутика составляет основу таксономии метаданных аналитической химии (утвержденную и официально принятую систему иерархии понятий-терминов), то ключевые слова отражают изменчивость научного познания, появление новых объектов-методов исследования. Ключевые слова формируются научным сообществом и составляют основу фолксономии. Все ключевые слова сайта являются частью одного неиерархического набора терминов, который называется набор ключевых слов.

Использование новой платформы MS SPS 2010 открыло расширенные возможности для практической адаптации разрабатываемой онтологии для задач семантического индексирования документов на ряде специализированных сайтов (Журнал аналитической химии, НСАХ РАН, ГЕОХИ РАН и др.).

Разработанный ранее двуязычный тезаурус по общим вопросам аналитической химии был импортирован на эту новую платформу. Тезаурус включает около 10 утвержденных источников данных, среди которых выделяется «Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и связанные с ними термины (VIM)» (3-е издание, 2007-05-18), как наиболее глубоко проработанная система терминологии, переведенная на русский язык в 2010 г. (перевод также включен в электронный тезаурус). Тезаурус доступен в Интернете по прежнему адресу: <http://www.wssanalytchem.org/ontology>.

Часть тезауруса, относящаяся к VIM, была преобразована в формат управляемых метаданных и легла в основу таксономии общего раздела аналитической химии (Рис.1).

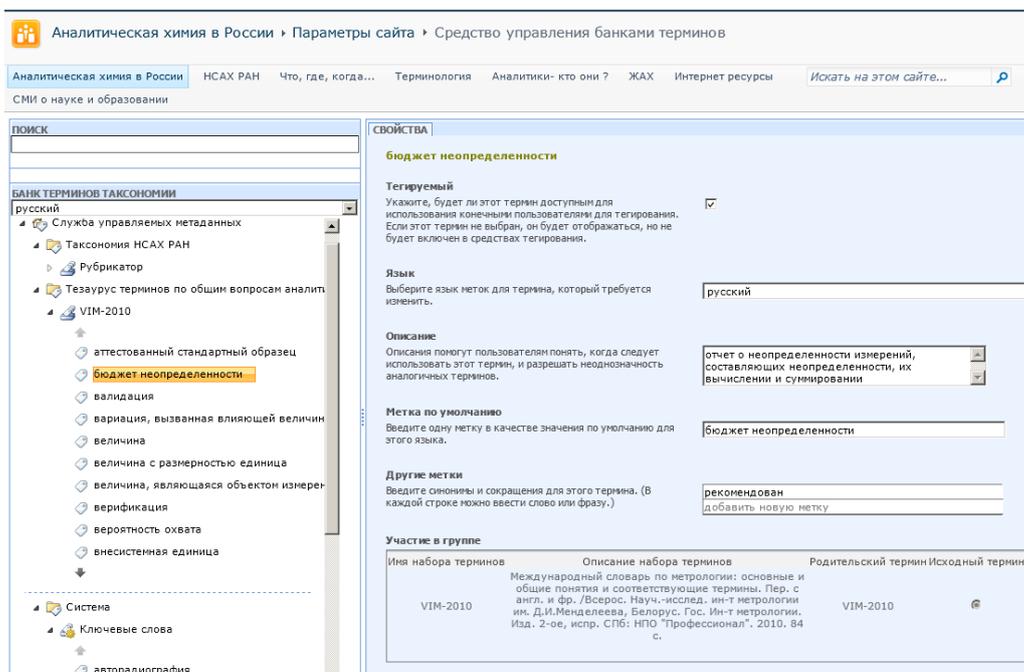


Рис.1. Фрагмент таксономии на основе VIM-2010

Для индексации документов НСАХ РАН (отчеты и др. информация) разработана специальная иерархическая таксономия, объединяющая объекты и методы анализа (Рис.2) . Эта таксономия использована для индексации электронной версии ежегодного отчета НСАХ РАН с которым можно ознакомиться на сайте <http://www.wssanalytchem.org/nsakh/SitePages/reports.aspx>, а также при регистрации тезисов съезда аналитиков России.

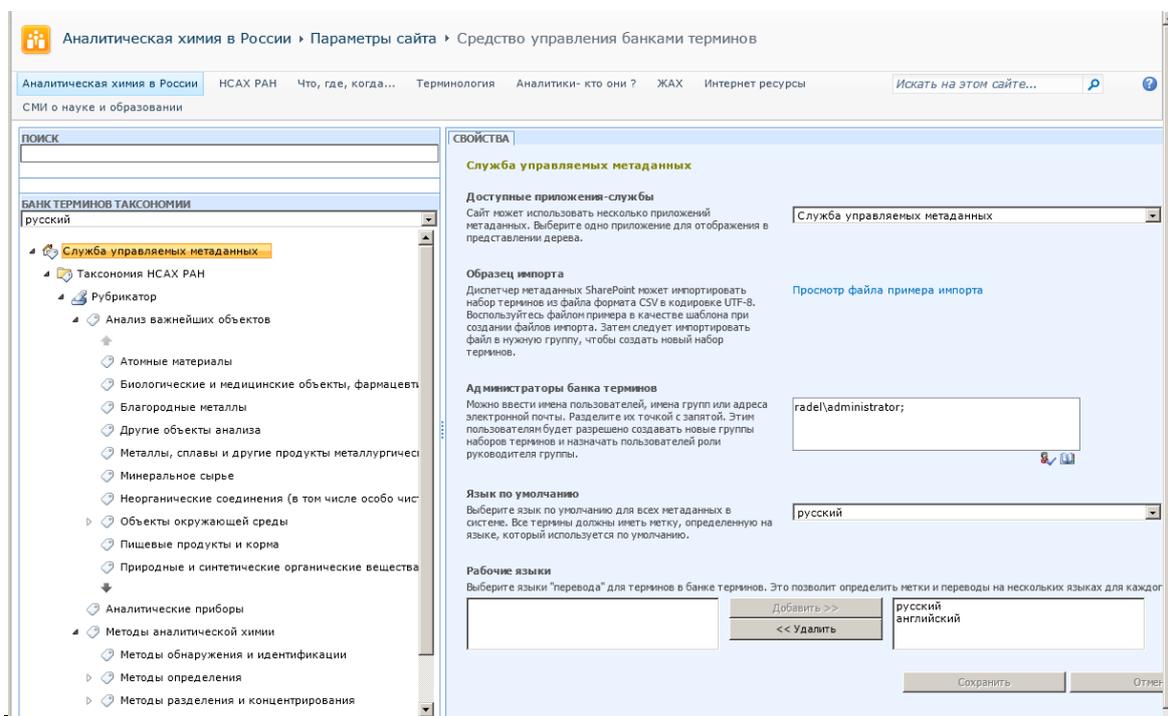


Рис.2. Иерархическая таксономия для индексации документов НСАХ РАН (фрагмент).

Использование таксономии как средства систематизации информации на основе определенной, заданной и в определенном смысле, неизменной структуры (по крайней мере, на каком-то временном участке) удобно для структурирования информации, но, с другой стороны, ограничивает возможности тонкой настройки поиска. Для того, чтобы составить

более широкую систематизацию информации, MS SPS 2010 поддерживает систему ключевых слов. Пример окна «Банка терминов» показывает фрагмент банка ключевых слов на Рис.3.

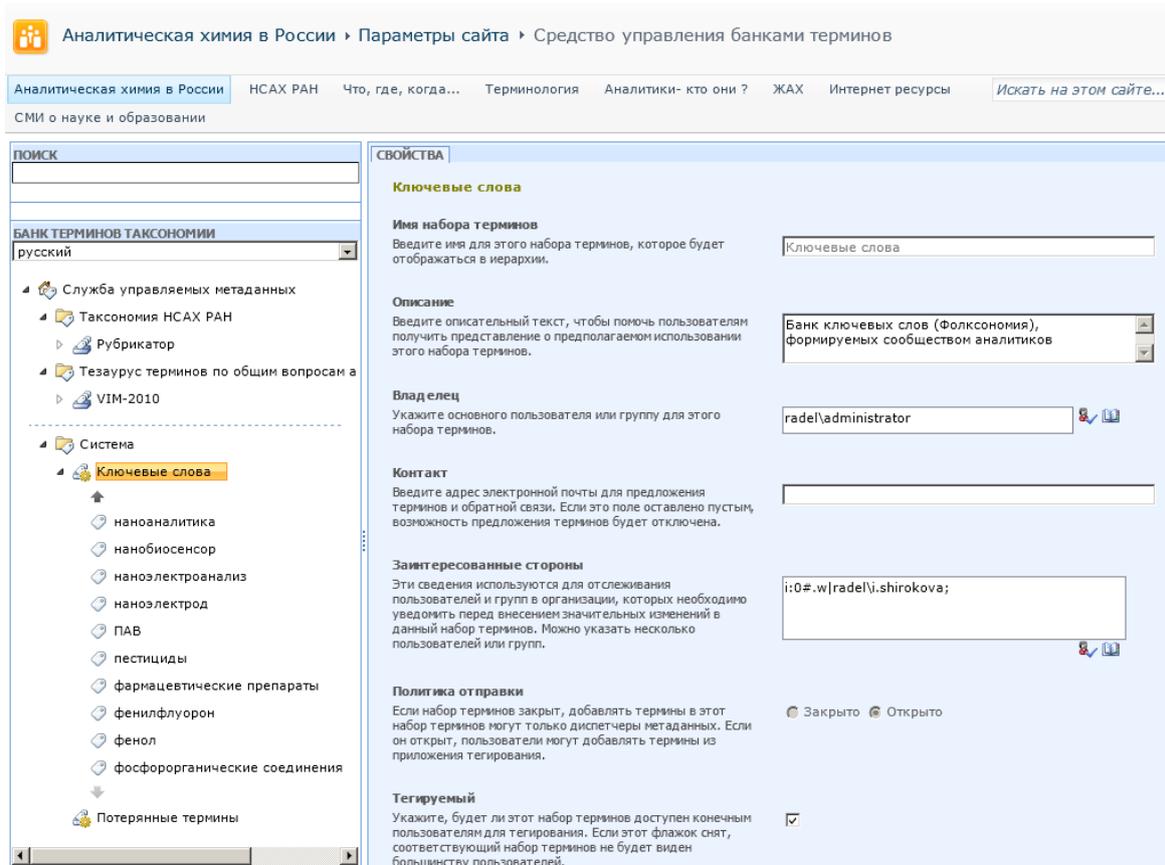


Рис.3. Пример окна «Банка терминов» для банка ключевых слов.

Банк ключевых слов, будучи свободно формируемым объединением терминов, составляет фолксономию, т.е. классификацию, задаваемую пользователем, при отсутствии какой-либо структуры. Метаданные, созданные вручную, имеют большую ценность, поскольку это гарантирует осмысленность. Наличие этой технической возможности позволяет по новому взглянуть на работу комиссии по терминологии НСАХ РАН. Так коллективная (интерактивная) разработка новой предметной фолксономии (по отдельным разделам аналитической химии), вполне может превратиться в таксономию метаданных после должной обработки и обсуждения коллективом специалистов.

Для управления документами на сайте НСАХ РАН (и других родственных сайтах) принят стандарт Дублинского ядра - стандарт метаданных, пригодный для описания широчайшего диапазона сетевых ресурсов (набор отобранных метаданных). Метаданные становятся важны в World Wide Web по причине необходимости обеспечения поиска полезной информации среди огромного количества доступной.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ 11-03-01136

№ 14
ИНТЕРВАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ

Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Антонова Т.В., Цюпко Т.Г., Федорова М.А.
Омский государственный университет им. Достоевского, Омск,
vyvershinin@yandex.ru

Суммарные содержания (c_{Σ}) однотипных аналитов (X_i) оценивают в виде интегральных показателей (ИП), в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$, не определяя X_i по отдельности. Примеры - фенольный индекс, содержание нефтепродуктов, антиоксидантная активность и другие ИП. Обычно измеряют A_{Σ} - обобщенный аналитический сигнал всех X_i , а затем рассчитывают показатель c^* по графику, построенному с помощью растворов $X_{ст}$. Величина c^* зависит от выбора $X_{ст}$ и способа измерения A_{Σ} . Несовпадение чувствительности определения X_i и $X_{ст}$, а также другие, менее значимые факторы, - ведут к систематической погрешности $\delta c = (c^* - c_{\Sigma})/c_{\Sigma}$, которая при неверном выборе $X_{ст}$ или способа измерения A_{Σ} может составлять десятки и даже сотни процентов. Способы прогнозирования и снижения δc ранее не изучались. Нами разработаны алгоритмы прогнозирования δc [1]. Доказано, что δc не зависит от c_{Σ} . Выведены формулы, позволяющие оптимизировать выбор $X_{ст}$. Правильность прогнозов и рекомендаций подтверждена при спектрометрическом определении антиоксидантов полифенольного типа, фенолов, углеводов и т.д., а также в ходе рефрактометрического определения суммарного содержания углеводов и кондуктометрического определения суммарного содержания сильных электролитов.

Алгоритм [1] неприменим для объектов с неизвестным набором или соотношением однотипных аналитов. Чтобы снять это ограничение, можно прогнозировать предельные значения δc [2], а затем представлять c_{Σ} в интервальном виде [3]. В отсутствие других факторов, формирующих δc , величина c_{Σ} лежит в границах интервала $K_1 c^* \leq c_{\Sigma} \leq K_2 c^*$, где коэффициенты K_1 и K_2 зависят от чувствительности определения аналитов, а также от выбора $X_{ст}$. Выведены формулы, позволяющие вычислять K_1 и K_2 в разных случаях. Неопределенность оценки c_{Σ} тем больше, чем шире «веер градуировок» при определении аналитов данного типа по данной методике. Интервальные оценки c_{Σ} особенно важны в исследованиях загрязнения окружающей среды, поскольку известные ИП (в частности, фенольный индекс) нередко сильно отличаются от действительного суммарного содержания соответствующих поллютантов.

Используя ширину веера в качестве параметра оптимизации, можно подбирать условия анализа неразделенных смесей, природу $X_{ст}$ и способы расчета ИП, не зная индивидуальный состав смеси аналитов в единичных пробах. Реализация этого подхода позволила нам снизить предельную погрешность спектрофотометрической оценки суммарных содержаний фенолов в водах [4] и антиоксидантов в винах [5] до 20 % отн. Для более точной оценки c_{Σ} мы рекомендуем использовать многоволновую спектрометрию и многомерные градуировки [6].

1. Вершинин В.И., Бриленок Н.С., Цюпко Т.Г. // ЖАХ. 2012. Т.67. № 7. С.715.
2. Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Кулешова М.П. и др. ЖАХ. 2013. Т.68, № 6.
3. Вершинин В.И., Исаченко Н.А. Вестник Омского ун-та. 2012. №4. С. 96.
4. Антонова Т.В., Вершинин В.И. Аналитика и контроль. 2012.Т.17, №4. С.343
- 5.Цюпко Т.В., Петракова И.С., Бриленок Н.С. и др. Аналитика и контроль. 2011. Т.15, № 3. С.287
- 6.Власова И.В., Цюпко Т.Г., Шелпакова А.С. Методы и объекты хим. анализа. 2012, Т.7, № 1. С.18.

№ 15
**О ПРИМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ
МНОГОМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ
В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ
ОБРАЗЦОВ**

Шабанова Е.В., Васильева И.Е.
ИГХ СО РАН, Иркутск, e-mail shev@igc.irk.ru

Использование в атомно-эмиссионном анализе (АЭА) различных источников плазмы обеспечивает определение элементного состава разнообразных природных и техногенных образцов в любых агрегатных состояниях. Однако для всех вариантов метода с фотографической или фотоэлектрической регистрацией спектров присущи матричные влияния и спектральные помехи, наблюдаемые наиболее ярко при анализе твёрдых образцов. Эти эффекты ограничивают список одновременно определяемых элементов и диапазоны их содержаний, разнообразие типов проб, анализируемых по единым градуировочным графикам, а также снижают точность результатов. Современные автоматизированные приборы обеспечивают регистрацию и надёжное измерение излучения твёрдотельными детекторами в широких спектральном и динамическом диапазонах. При этом важное свойство атомно-эмиссионной спектрометрии – одновременная регистрация спектральных линий макро- и микроэлементов, составляющих пробу, – до сих пор в полной мере не используется. Повышение информативности и улучшение точности метода могут быть достигнуты использованием либо традиционных приёмов трансформации к единообразному макросоставу вещества проб, либо хемометрическими методами обработки спектральной информации.

В докладе даны оценки применения многомерных методов обработки данных на этапах: предварительной обработки спектров при подготовке к градуированию (оптимизационные и логико-вероятностные подходы); градуирования и получения результатов анализа (n -мерные регрессионные методы); проверки показателей качества градуирования и полученных результатов (логико-вероятностные подходы). Цель предварительной обработки заключается в нахождении полезного аналитического сигнала (ПАС) всех аналитов для улучшения n -мерной градуировочной модели и получения лучших предсказаний. Способы введения твёрдого или жидкого вещества пробы в плазму и регистрации (интегральный или импульсный) спектров влияют на вариант определения ПАС. Вариации химического и минерального состава проб искажают статистические параметры ПАС. Эти изменения корректируют выбором типа n -мерной градуировки и структуры обучающей выборки. На конкретных примерах прямого АЭА образцов природных и техногенных сред показана предпочтительность многомерных градуировочных моделей, в частности регрессия проекций на латентные структуры. С одной стороны, методики многомерного градуирования требуют отсутствия нулевых компонент (пустых позиций в таблице данных) при создании обучающей выборки. С другой стороны, для анализа образцов неизвестного состава идеальная обучающая выборка должна включать всё разнообразие типов объектов (стандартные образцы (СО) и референтные материалы) и диапазонов содержаний элементов. В условиях ограниченного набора СО для улучшения точности результатов проводят кластеризацию исследуемых объектов или заполняют пустые позиции данными виртуальных СО. Эти приёмы в разной степени улучшают точность и информативность результатов, но большой и разнообразный набор образцов в обучающей выборке является более надёжным способом повышения точности анализа. Дополнительное использование критерия информативности аргументирует выбор методики анализа, наиболее подходящей по отношению "цена – качество" результатов.

№ 16
МИКРОЧИПОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Сляднев М.Н.^{1,2}

¹*Химический факультет СПбГУ, СПб*

²*Группа компаний “Люмэкс”, СПб, e-mail: merlin_pro@lumex.ru*

Достижения в области технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС) привели к развитию миниатюризированных сенсоров и аналитических систем. В течение последних десятилетий МЭМС-технологии были широко использованы для создания миниатюризированных аналитических приборов для применений в биологии и медицине. Развитие технологии изготовления миниатюрных оптических и спектральных элементов, оптоэлектронных преобразователей, источников излучения, электродов с различными характеристиками, привело к возникновению нового класса систем детектирования. По сравнению с существующим аналитическим оборудованием эти устройства могут выполнять такие же функции, но с меньшими объемами реактивов, при этом сокращая время, стоимость анализа и расход энергии. Наиболее востребованы такие системы в области медицинской диагностики, высокопроизводительного скрининга лекарственных препаратов, для создания сетей экологического мониторинга, удаленного технологического контроля, при создании передвижных лабораторий.

В последние годы активно накапливается опыт практического применения микроаналитических систем. Традиционно высок интерес к микрочиповым устройствам электрофоретического и электрохроматографического разделения, в основном для приложений в области разделения фрагментов ДНК, белков и лекарственных препаратов. Микрочиповые системы ДНК/РНК диагностики, в которых реализуется метод полимеразной цепной реакции (ПЦР), остаются востребованными на рынке. Ещё одной нишей, которую активно занимают микрочиповые аналитические системы, является экспрессный биохимический анализ, анализ состава клеток, оценка функционирования тканей.

Кроме того, миниатюрные аналитические системы применяются в качестве сенсоров различных химических соединений для мониторинга степени загрязнения окружающей среды и рабочей зоны, для наблюдения за параметрами технологических процессов, а также в системах жизнеобеспечения и сигнализации применения химических отравляющих веществ и биологических агентов.

В докладе будут рассмотрены основные принципы построения микрочиповых аналитических систем, а также проведен анализ тенденций их развития в различных областях аналитической химии и биологии. На примерах нескольких разработок будут показаны преимущества микрофлюидных аналитических систем для решения актуальных аналитических задач, а также будут рассмотрены перспективные подходы для реализации анализаторов нового поколения.

ТОЧНОСТЬ ИК-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ

М.А.Федорова, С.В.Усова, В.И.Вершинин

*Омский государственный университет им.Ф.М. Достоевского, Омск;
harcovamarisha@mail.ru*

Для контроля суммарного содержания углеводов (УВ) в природных и сточных водах разработан ряд методик, не требующих разделения смеси УВ. Сумму УВ выделяют экстракционным и/или сорбционным методами, а затем определяют интегральный показатель «содержание нефтепродуктов», используя методы ИК-спектрометрии или ИК-фотометрии. В обоих случаях аналитический сигнал формируют С-Н связи метильных и метиленовых групп, присутствующих почти во всех УВ. В РФ более распространены ИК-фотометрические методики, в которых измеряют оптическую плотность экстракта, усредненную в некотором интервале длин волн. Результат анализа выражают в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$ (смесь Симарда и др.) [1]. Аналитические возможности ИК-фотометрии при определении НП в водах изучены недостаточно, в отличие от ИК-спектрометрии. Как правило, результаты экстракционно-фотометрического определения НП систематически занижены по сравнению с действительным значением суммарного содержания УВ. Ранее было показано, что причинами систематических погрешностей могут быть неполнота извлечения УВ, неаддитивность аналитических сигналов и др. [2]. В настоящем докладе рассматривается еще один источник погрешности – неверный выбор $X_{ст}$. Учитывая общие рекомендации по использованию интегральных показателей [3], следует использовать такие $X_{ст}$, чтобы коэффициент поглощения ими ИК-излучения был приблизительно равен коэффициенту поглощения того же излучения НП, содержащимися в пробе. Однако этому мешает отсутствие в справочной литературе данных по коэффициентам поглощения индивидуальных УВ, растворенных в CCl_4 . Из-за многочисленности и разнообразия УВ находить значения K_i опытным путем затруднительно. В докладе представлен разработанный в ОмГУ экспрессный способ прогнозирования удельных коэффициентов поглощения (K_i) индивидуальных УВ произвольного типа и их смесей известного состава [4]. Способ основан на выявленной линейной корреляции значений K_i и числом С-Н связей в метильных и метиленовых группах соответствующего УВ, отнесенным к единице его массы. Градуировочную зависимость строят по 10 углеводородам (алканам, цикланам, алкиларенам), фотометрируя их разбавленные растворы на том же концентратомере, что будет использован при определении НП. Несмотря на то, что тип и строение УВ при построении градуировочной зависимости не учитываются, коэффициент корреляции превышает 0.98. Для прогнозирования K_i по предварительно полученной градуировке требуется знать только формулу i -го УВ. Погрешность прогнозов не превышает 20 % отн. Предложенный способ пригоден и для смесей УВ известного состава. Точность прогнозов снижается при переходе к измерениям на фиксированной длине волны (спектрометр ФТ-801) или при прогнозировании коэффициентов поглощения неуглеводородных соединений. В докладе приведены примеры применения таких прогнозов для оптимизации методик анализа.

1. РД 52.24.476-2007. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом. 2007. – 15с.
2. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Федорова М.А. // Зав.лаборатория. Диагностика материалов. 2013 (в печати).
3. Вершинин В.И., Бриленок Н.С., Цюпко Т.Г. // Ж. аналит. химии. 2012. Т.67. №7. С.715.
4. Усова С.В., Федорова М.А., Вершинин В.И.//Ж. прикл. спектроскопии. 2013 (в печати).

№ 18
**МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА АВАРИЙНО ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В ВОЗДУХЕ И ВОДЕ**

*Газиев Г.А., Простакишин Г.П., Московкин А.С., Бызова В.Н.
ФГБУ «Всероссийский центр медицины катастроф «Защита»
Минздрава России, г. Москва, e-mail: moskovkin@vcmk.ru*

При ликвидации последствий химических аварий и террористических актов для оценки влияния аварийно опасных химических веществ (АОХВ) на здоровье людей и принятия адекватных мер по оказанию медицинской помощи поражённым необходима оперативная информация по идентификации и количественному анализу АОХВ.

В первоочередной список АОХВ входят наряду с кислотами, галогенами, оксидами углерода, серы и азота группы фосфорорганических соединений, включая боевые отравляющие вещества (зарин, зоман, V_x-газы), компоненты ракетных топлив (гидразин и его производные), а также галогенуглеводороды, амины, цианистые соединения, фенол и его производные, органические растворители.

Описаны методические подходы и требования к санитарно-химическому анализу АОХВ, включающие использование в полевых условиях переносных анализаторов, хроматографов, спектрометров, хромато-масс-спектрометров и индикаторных средств.

Трудновыполнимым условием является сочетание экспрессности аналитических измерений и высокой селективности анализа, связанной с трудоемким процессом идентификации АОХВ. Преодоление этого противоречия возможно либо использованием современных быстродействующих малогабаритных (или ранцевых) хромато-масс-спектрометров и спектральных газоанализаторов, либо созданием комплексного химико-аналитического и токсикологического метода идентификации АОХВ. По второму направлению, в полевых условиях оценка степени загрязнённости среды проводится с помощью быстрых методов группового анализа АОХВ, основанных на химической классификации. Клиническая симптоматика поражений, как правило, зависит от вида АОХВ, проявляясь определённым синдромом. Поэтому сравнение групп АОХВ, сформированных на основании химического анализа и данных клинической симптоматики поражений даёт возможность сузить область скрининга для предварительной идентификации АОХВ в полевых условиях.

В нормативной гигиенической литературе по анализу токсичных загрязнений в воде недостаточно внимания уделяется разработке и применению методик на основе ионной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Экспрессность и селективность ионной хроматографии, надёжная идентификация и высокая чувствительность хромато-масс-спектрометрии позволяют определить как солевой состав, так и состав сложных органических загрязнений.

Приведено описание передвижных лабораторий экспрессного анализа токсичных веществ в воздухе и воде, разработанных в России (в том числе в ВЦМК «Защита») и за рубежом.

Проведён анализ состояния оснащённости Всероссийской службы медицины катастроф в субъектах РФ приборами и методиками экспрессного анализа АОХВ в окружающей среде по результатам мониторинга, осуществлённого в 2002, 2006 и 2013 годах. По степени оснащённости оборудованием большинство субъектов РФ ограниченно соответствуют предъявляемым требованиям.

Предлагаемая методология была апробирована при ликвидации медицинских последствий ряда чрезвычайных ситуаций химического характера. Авторами разработаны и апробированы 16 стандартных методик, утверждённых Минздравом России.

№ 19
НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ

Нехорошев В.П., Туров Ю.П., Нехорошев С.В., Лопатина Е.С.
Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа
- Югры, г. Сургут, Россия, nvp.atact@mail.ru

Разработаны новые составы химических маркеров на основе смесей фталейнов и низкомолекулярных продуктов окисления атактического полипропилена. Составы на основе фталейнов обеспечивают повышение времени сохранности скрытой маркировки на маркируемых объектах, высокую конспиративность применения маркеров и их надежную идентификацию при экспертном исследовании. Химический маркер содержит в мас. %: 42,3-50,2 фенолфталеин, 5,3-12,5 о-крезолфталеин, 5,3-6,3 тимофталеин, 0,1-1,0 флуоресцеин, 20,0-30,0 силикагель, 2,0-4,1 лимонная или щавелевая кислота, 5,0-15,9 низкоокисленный атактический полипропилен. Химический маркер получают путем нанесения адгезионно-активного полимера на внешнюю поверхность порошкообразных частиц фталейнов. Смесь фталейнов предварительно суспензируют в 10-15% растворе низкоокисленного атактического полипропилена в гексане или бензоле. Отгоняют растворитель при нагревании суспензии до кипения. Сушат порошок в тонком слое толщиной 2-5 мм на воздухе при 15-25 °С. Затем дозируют силикагель и карбоновую кислоту с последующей гомогенизацией сухих компонентов при интенсивном перемешивании.

Упрощенный состав получают синтезом нового фталейна, содержащего несимметричные фенольные заместители 3-(3'-метил-4'-гидроксифенил)-3-(4"-гидроксифенил) фталида, который позволяет повысить надежность маркировки веществ, материалов и изделий, уменьшить вероятность фальсификации (копирования) маркера. Новые фталейновые маркеры обладают высокой чувствительностью определения на маркируемых объектах, маркер уверенно обнаруживается в количестве $1,0 \times 10^{-6}$ грамма. Идентификация маркера проводится несколькими независимыми методами: экспресс-анализ присутствия маркера путем изменения окраски фталейнов в 1% растворе щелочи, изменение окраски в серной кислоте, физико-химическая экспертиза на наличие маркера методом тонкослойной хроматографии на пластинах марки «Sorbfil», которая выполняется по специально разработанной методике и заключительный хромато-масс-спектрометрический анализ.

Новой группой химических маркеров являются многокомпонентные смеси углеводов. К этой группе относятся нефтепродукты, т.к. химический состав для любого нефтепродукта является своеобразным “отпечатком пальца” и, в достаточной степени, описывается его хроматографическими характеристиками.

Для повышения индивидуальности и надежности обнаружения углеводородных химических маркеров был разработан способ “нарушения” распределения углеводов в нефтепродукте.

В результате исследований были предложены химические маркеры с атипичным углеводородным составом, которые нашли применение для маркировки запрещенных, опасных и ценных веществ (наркотики, взрывчатые вещества, автомобильные бензины). Такие маркеры обладают рядом ценных свойств: многовариантностью и устойчивостью состава, конспиративностью, низкой себестоимостью при изготовлении и очень высокой стоимостью при копировании.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ИРИДИЯ В РУДАХ
НА ДВУХСТРУЙНОМ ДУГОВОМ ПЛАЗМАТРОНЕ**

Тагильцева Е.А., Карпов Ю.А., Тагильцев А.П., Антонова Ю.В., Зевакин Е.А.
1. ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»», Москва
2. Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва.

E-mail: tagiltseva_helen@mail.ru

Работа выполнена на атомно-эмиссионном спектрометре с двухструйным дуговым плазматроном в качестве ИВС и оригинальным устройством ввода порошка в плазму. Спектрограф – ДФС-8-3 с решеткой 1800 шт/мм. Регистрирующая система – фотоэлектронная кассета производства ООО «МОРС».

Для выбора наиболее чувствительных и свободных от спектральных наложений аналитических линий иридия были приготовлены образцы сравнения с разными концентрациями иридия на основе графита и на основе смесей оксидов породообразующих элементов. Концентрации оксидов в смесях для основ выбраны согласно результатам РФА реальных проб золотосодержащих руд и хвостов обогащения. По спектрам образцов сравнения на основе графита определяли наиболее чувствительные линии Ir для нашего метода. По спектрам образцов сравнения на основе искусственных смесей определяли свободные от спектральных помех линии Ir, и степень влияния матриц проб на интенсивность аналитических линий Ir. Результаты работы показали, что аналитические линии Ir - I 322.078 нм, I 351.365 нм, I 292.479 нм, I 380.012 нм, I 284.973 нм. Наиболее чувствительная линия I 322.078 нм часто закрыта крыльями линий Ti I 322.137нм, Fe I 322.207нм, Fe I 321.981нм. Поэтому наиболее часто используемая линия при определении Ir в пробах сложного состава – I 292.479 нм. Предел обнаружения иридия определяли по 3σ -критерию: $I_{л+ф} - I_{хол} = 3S_{ф}$, где $S_{ф}$ – СКО измерений холостых значений сигнала. Предел обнаружения Ir в угольном порошке - 0,1 ppm, но в пробах сложного состава он повышается как минимум на порядок.

Иридий в рудах и продуктах их переработки чаще всего распределен неравномерно по объему пробы, поэтому во время регистрации спектра пробы с малой концентрацией иридия большую часть времени сигнал отсутствует в аналитической зоне, что демонстрирует временная развертка спектра. В данной работе в качестве аналитического сигнала использована не интегральная интенсивность аналитической линии за все время экспозиции, а сумма интенсивностей сигналов-вспышек аналитической линии в спектрах-кадрах временной развертки спектра, как и в [1, 2]. Это способствовало снижению пределов обнаружения до 0,1 ppm в пробах сложного состава. Однако погрешность определения таким способом низких концентраций иридия высока - $\pm 30\%$.

1. Тагильцева Е.А. и др. Анализ проб сложного состава с крайне неравномерным распределением определяемого элемента на двухструйном дуговом плазматроне// мат. Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии, Краснодар, 2012 г.

2. Тагильцева Е.А. и др. Экспресс-оценка минимальной аналитической навески для атомно-эмиссионного анализа на двухструйном дуговом плазматроне// журн. Заводская лаборатория № 01 (79), 2013 г.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 16.552.11.7065 и ГК 16.513.11.3138) и гранта РФФИ №13-03-00440.

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ АНТИОКСИДАНТОВ В САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СРЕДАХ

Зиятдинова Г.К., Зиганишина Э.Р., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяют методам, дающим возможность определения биологически активных веществ в условиях близких к физиологическим. Поскольку многие из них нерастворимы в воде, определение, как правило, проводят в органических средах, чаще всего неполярных растворителях (гексане, бензоле, толуоле, дихлорметане). Однако последние обладают высокой токсичностью и летучестью. Для решения этой проблемы стали активно использовать самоорганизующиеся среды на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ самоассоциируются в растворах с образованием мицелл, что меняет растворимость органических соединений в водной среде и оказывает влияние на электродные реакции, а это позволяет управлять чувствительностью и селективностью отклика.

Антиоксиданты (каротиноиды, токоферолы, фенольные соединения) играют одну из ключевых ролей в системе антиоксидантной защиты живых организмов и являются важными составляющими продуктов питания и лекарственных средств. Электродные реакции с их участием включают либо отрыв электронов, либо взаимодействие с электрогенерированной частицей, что позволяет использовать эти реакции в аналитических целях. Представляет интерес применение самоорганизующихся сред на основе ПАВ для вольтамперометрического и кулонометрического определения индивидуальных антиоксидантов в различных объектах.

Установлены закономерности электрохимической генерации титрантов-окислителей в присутствии ПАВ в условиях гальваностатической кулонометрии и предложены способы определения индивидуальных АО (α -токоферола, ретинола, рутина и аскорбиновой кислоты) в лекарственных препаратах, в том числе и при совместном присутствии.

Изучено вольтамперометрическое поведение ряда важнейших низкомолекулярных антиоксидантов (α -токоферола, ретинола, β -каротина, эвгенола и пространственно-затрудненных фенолов) в водных и водно-органических средах в присутствии ПАВ, что позволило разработать способы их количественного определения в пищевых продуктах и фармпрепаратах.

Показано, что применение ПАВ в электроанализе антиоксидантов улучшает аналитические характеристики их определения, а также дает возможность перейти к анализу в водных средах или уменьшить содержание органических растворителей и приблизиться к модельным процессам, протекающим *in vivo*. При этом ПАВ могут оказывать различное действие на систему электрод – раствор. Они обеспечивают достаточную растворимость органических соединений и изменяют скорость и направление электрохимических реакций, то есть позволяют управлять аналитическим сигналом. Кроме того, модифицирование электродной поверхности за счет адсорбции ПАВ приводит к концентрированию молекул аналита, а, значит, и понижению пределов определения. В целом, использование ПАВ в электроанализе антиоксидантов расширяет возможности этого метода при решении медико-биологических задач и оценке качества пищевых продуктов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-03-00395-а).

ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ И КАЧЕСТВА КОНЬЯКОВ И БРЕНДИ ПО ДАННЫМ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Зиятдинова Г.К., Салихова И.Р., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

Оценка качества алкогольной продукции представляет актуальную задачу, имеющую важное социальное значение. Согласно статистике около 30 % алкогольной продукции, присутствующей сейчас на российском рынке, является контрафактной, причем наибольшая доля приходится на крепкие алкогольные напитки, в том числе коньяки и бренди. Поэтому необходим контроль их качества, что требует разработки новых простых и доступных способов его оценки.

Как известно, коньяки и бренди обладают антиоксидантными свойствами, которые обусловлены присутствием фенольных соединений, экстрагирующихся из дубовых бочек в процессе выдерживания спиртов. Один из наиболее часто встречающихся способов фальсификации основан на замене коньячных спиртов на спирт зерновой или технический и введением в подобные «коньяки» большого количества синтетических ароматизаторов, красителей и других добавок, имитирующих органолептические свойства коньяков. Такие «коньяки» не содержат фенольные антиоксиданты, что позволяет использовать параметры, характеризующие антиоксидантные свойства напитков для оценки их качества.

Фенольные антиоксиданты легко окисляются, поэтому можно применять электрохимические методы, в частности, кулонометрию, для оценки антиоксидантных свойств коньяков и бренди. В качестве параметров были выбраны интегральная антиоксидантная емкость (АОЕ) и железовосстанавливающая способность (ЖВС).

По данным Национального Межпрофессионального Бюро Коньяка основными фенольными антиоксидантами коньяка являются эллаговая и галловая кислоты, их эфиры, сиреневый альдегид и кониферальдегид, а также ванилин и соединения фуранового ряда. Найдены стехиометрические коэффициенты их реакций с титрантами. Полученные результаты позволяют использовать электрогенерированные титранты для оценки антиоксидантных свойств коньяков и бренди.

Исследовано 29 образцов коньяков и бренди различных производителей. Установлено, что ЖВС ниже, чем интегральная АОЕ, что объясняется природой реакций фенольных антиоксидантов с титрантами. Интегральная АОЕ и ЖВС коньяков и бренди растет по мере увеличения их возраста, что хорошо согласуется с литературными данными.

Установлены корреляции интегральной АОЕ и ЖВС коньяков и бренди с антирадикальной активностью и общим содержанием фенольных соединений, что позволяет использовать их как альтернативные методы, характеризующиеся простотой, доступностью и надежностью результатов.

Показана возможность использования интегральной АОЕ и ЖВС коньяков и бренди для оценки их качества. Были исследованы 10 образцов бренди, из которых 5 признаны фальсификатами по данным газовой хроматографии. Сравнительный анализ результатов показывает, что параметры, характеризующие антиоксидантные свойства, для фальсификатов, статистически достоверно отличаются от коллекционных образцов в 6 и 7 раз для интегральной АОЕ и ЖВС, соответственно. Это позволяет использовать вышеуказанные параметры для оценки качества коньяков. Таким образом, параметры АОЕ и ЖВС можно использовать для первичного скрининга и оценки качества коньяков и бренди, а также стадий технологического процесса их получения.

№ 23
НАБОР РЕАГЕНТНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ ПОЛОС
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

*Островская В.М.¹, Золотов Ю.А.¹, Маньшев Д.А.²,
 Прокопенко О.А.², Цыганков А.В.¹*

¹*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
 Российской академии наук, г. Москва, E-mail: ostr@igic.ras.ru*

²*ФАН "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
 Министерства обороны Российской Федерации", г. Москва*

Пероксид водорода применяется в лабораторных исследованиях, в химической, пищевой и атомной промышленности, в ракетной технике, медицине и других областях. Во многих случаях необходимо его экспрессное обнаружение, в том числе в окружающей среде. Для этой цели могут быть использованы тест-средства, например, индикаторные полосы (ИП). Первые ИП для определения пероксида, основанные на использовании неканцерогенного индикатора 3,3¹,5,5¹-тетраметилбензидина (ТМБ) созданы ряд лет назад [1].

К настоящему времени мы разработали целый набор ИП для определения пероксида водорода в водных средах от следовых количеств ($5 \cdot 10^{-7}\%$) до высоких концентраций (десятки процентов). Полосы созданы на основе индикаторов, закрепленных адсорбционно или ковалентно на бумаге. Использована бумага с очень низким содержанием железа (не более 0,003 %), меди (не более 0,0006 %) и марганца (не более 0,001 %), что обеспечило значительные сроки хранения полос (таблица).

Характеристика ИП для определения пероксида водорода

Наименование	Композиция индикатора	Форма полосы	Диапазон концентраций	Цветовой переход	Срок сохранности, г.
РИБ-Пероксид-Тест	ТМБ-целлюлоза ^а , пероксидаза	Бумажная полоса РИБ + КПУ ^б	0,005–0,05 мг/л	Белый – голубой	1
РИП-Пероксид-Тест	ТМБ ^б , пероксидаза	Квадрат бумаги на подложке	0,5–20 мг/л 1–10 мг/л ^г	Белый – голубой	1
РИБ-Пероксид-Тест-2	Целлюлозо-гидразидинат меди(II) ^а	То же	0,01–0,2%	Желтый – синий	1
РИП-Пероксид-Тест-2	1,5-Ди(2-карбокситетрагидрофенил)-3-фенилформазан ^б	То же	5,0–85%	Красно-коричневый–белый	5

Примечания: а – ковалентное закрепление; б – адсорбционное закрепление; в – карманное прокачивающее устройство; г – для воздуха.

Показано, что с помощью ИП можно определять пероксид водорода в объектах окружающей среды, рабочих растворах, фармацевтических и косметических препаратах, в промышленных образцах, в окислителях для ракетных двигателей, для контроля стерилизации космического груза.

Литература

1. Островская В.М., Золотов Ю.А., Давыдов А.В. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 8. С. 860.

ИНДИКАТОРНЫЕ ТРУБКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ПРИСАДОК И ПРИМЕСЕЙ В АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНАХ

Островская В.М.^{1,2}, Прокопенко О.А.¹, Сергеев С.М.¹

¹ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации", г. Москва, E-mail: ostr@igic.ras.ru

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, г. Москва

С 31 декабря 2012 г. в силу вступил Технический регламент Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту" по которому применение в автомобильных бензинах металлосодержащих антидетонационных присадок (АДП), таких как тетраэтилсвинец (ТЭС), циклопентадиенилтрикарбомарганец [цимантрен (ЦМТ)], бис(η-циклопентадиенил)железо [ферроцен (ФЕЦ)] запрещается, а по применению монометиланилина (ММА) дан ряд ограничений. Производство ТЭС закрыто, а применение ФЕЦ, ЦМТ и ММА практиковалось на АЗС и в меньшем масштабе на заводах. Контроль топлив для автомобильной техники «на месте» с помощью оперативных индикаторных средств является одним из препятствий к использованию автомобильных бензинов, не отвечающих требованиям Регламента.

Целью работы является создание комплекта индикаторных трубок (ИТ) для оперативного определения АДП в автомобильных бензинах по месту заправки.

На основе хромогенных индикаторных реакций [1–3] разработаны индикаторные трубки ИТ-ФЕЦ, ИТ-ЦМТ и ИТ-ММА с наполнителями из двуокиси кремния В качестве хромогенных индикаторов использованы следующие реагенты. Для ИТ-ФЕЦ применен гексацианоферрат(III) калия, продуктом тест-реакции является «водорастворимая» берлинская лазурь сине-голубого цвета $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ (масс-спектр: m/z 39 и m/z 268). Для ИТ-ЦМТ применен периодат натрия $NaIO_4$, продуктами тест-реакции являются оксиды марганца(III,IV) темно-бурого цвета и перманганатная кислота розово-фиолетового цвета, которая затем быстро разлагается до оксидов марганца. Для ИТ-ММА применен прочный 4-метоксифенилдиазотат тетрафторбората, продуктами тест-реакции являются 4-(4-метоксифенил)-N-метиланилин и 2,4-ди(4-метоксифенил)-N-метиланилин (масс-спектр: соответственно m/z 242 и m/z 387) темно-красного цвета. Тест-методы определения АДП в бензине с помощью ИТ – линейно-колористические, по градуировочным графикам (ГГ) зависимости длины окрашенной зоны наполнителя трубки от концентрации АДП. Диапазон определяемых содержаний АДП лежит в интервале концентраций, которые заметно повышают октановое число бензина: 10–200 мг/л ферроцена, 10–150 мг/л цимантрена, 0.1–1.5 % масс. N-метиланилина. Погрешность определения на середине ГГ до 10 %, в начале ГГ при меньших концентрациях – до 25 %. Кроме того, разработана ИТ для прямого высокоизбирательного определения ионов железа в бензинах с чувствительностью 0.1 мг/л. Было проведено тестирование автомобильных бензинов АИ-95 АИ-92, АИ-98, Супер-Евро 98/4, Премиум Евро 95, ЭКТО-95, Регуляр-92. Правильность определения подтверждены методом «добавлено–найдено», а при обнаруженном в ряде бензинов ММА – методом жидкостной хроматографии.

Литература

1. Островская В.М., Шпигун Л.К., Прокопенко О.А., Марталов А.С. Пат. РФ 2327157 (2008). Бюл. № 17.
2. Островская В.М., Марталов А.С. Прокопенко О.А., Пат. РФ 2446395 (2012).
3. Решение о выдаче патента от 28.03.2013. Заявка РФ № 2012139689 (18.09.2012).

РЕАГЕНТНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ ТРУБКИ НА ОСНОВЕ ХРОМОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Островская В.М.¹, Прокопенко О.А.², Уткин А.С.²

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, 119991, г. Москва

²ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации", г. Москва, E-mail: ostr@igic.ras.ru

Индикаторные трубки (ИТ) с наполнителями из дисперсных силикагелей с адсорбированными реагентами или с реагентами, введенными в ксерогель, применяют в режиме «прокачивание» (способ концентрирования аналита из жидкой среды на ИТ с помощью шприца или насоса) для достижения высокой чувствительности тест-реакции [1, 2]. Однако сорбционное закрепление не обеспечивает полного удержания реагентов на матрице, и достигаемый предел обнаружения ($c_{\text{мин}}$) металла колеблется в области 0,06–0,6 мг/л воды, что не достигает уровня предельно-допустимой концентрации.

Нами разработаны ИТ для определения металлов в жидких средах, которые в качестве наполнителя содержат хромогенные ионообменные дисперсные кремнеземы с привитыми полидентатными группировками (металл-аналит, $c_{\text{мин}}$, мг/л): 8-гидрокси-5,7-дихлорхинол-6-илгидразонил- ($\text{Fe}^{2+,3+}$, 0.002), 1-оксо-4-хлор-1,2-дигидроизохинолин-3-оилгидразонил- (Fe^{3+} , 0.0005), 1-(2-карбоксифенил)-5-(4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)-формазанил- (Cu^{2+} , 0.001), 1-фенил-5-(3,4-дигидро-6-метил-4-оксо-[3Н]-пиримидин-2-ил)-формазанил- (Zn^{2+} , 0.005), 1-(2-метоксифенил-5-(3,4-дигидро-6-метил-4-оксо-[3Н]-пиримидин-2-ил)-формазанил- (Cd^{2+} , 0.05), 1-фенил-5-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-формазанил- (Pd^{2+} , 0.001), 1-(2-карбоксиметоксифенил-5-[6-метил-5-этил-2-(4-этил-3,5-ди-н-пропил-1Н-пиразол-1-ил)-пиримидин-4-ил]-формазанил- (Bi(III) , 0.03), 1-(2-карбоксиметоксифенил)-5-(бензоксазол-2-ил)-формазанил- (ΣM $2,5 \cdot 10^{-8}\text{M}$), 1-[3(5)-метилпиразол-5(3)-ил]-5-(бензтиазол-2-ил)-формазанил- (Co^{2+} , 0.005), 1,5-бис(2-тиазолил)-формазанил- (Hg^{2+} , 0.005). Состав и форма ионообменных диасорбов обеспечивают прочное удерживание на носителе ковалентно привитого реагента в режиме «прокачивание», что в свою очередь обеспечивает осуществление высокочувствительного тест-метода селективного определения металлов на уровне от 0,0005 мг/л и выше. Металл-ионы (М), которые образуют при взаимодействии со свободными лигандами L соединения состава М : L, где $L > 1$, не могут участвовать в образовании соединений с ковалентно закрепленными лигандами-аналогами по стерическим причинам, что повышает фактор избирательности ИТ в 10–200 раз. Проведены определения с помощью ИТ висмута, железа, кадмия, кобальта, меди, палладия, ртути, цинка, суммы тяжелых металлов (кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, ртути, свинца, цинка и общего железа) в водных объектах, а также железа и меди в бензинах. ИТ имеют преимущества по чувствительности и селективности определения металлов перед известными ИТ для водных сред [1,2] и бензинов [3].

Литература

1. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ФГУП «ВТИИ», 2002. С. 139-141.
2. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. С. 249–251.
3. Дедов А.Г., Котова Н.Н., Перевертайло Н.Г., Мясоедов Б.Ф., Некрасова В.В., Филиппенкова Н.М. Пат. РФ 2339942 (2008). Бюл. № 33.

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ ПОЛОСЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

*Островская В.М.¹, Маньшев Д.А.², Прокопенко О.А.²,
Сергеев С.М.², Уткин А.С.², Решетняк Е.А.³*

¹*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, E-mail: ostr@igic.ras.ru*

²*ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации", г. Москва, E-mail: ostr@igic.ras.ru*

³*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, Украина, E-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua*

Универсальные кислотно-основные индикаторные бумаги (УКОИБ) для определения рН в широком диапазоне, содержащие в индикаторной зоне (ИЗ) несколько кислотно-основных индикаторов (КОИ), имеют недостаток – размываемость с изменением окраски в процессе их сопоставления с цветовой шкалой. Для исключения этого недостатка созданы более сложные индикаторные полосы (ИП) в форме политестов с 4–5 зонами индивидуальных КОИ, каждый из которых ковалентно закреплен на целлюлозе бумаги [1]. Ковалентное закрепление группы индикаторов в одной ИЗ пока проблематично.

Нами предложены УКОИБ с повышенной устойчивостью к размыванию путем непрерывной пропитки хроматографической бумаги на пропиточно-сушильной машине [2, 3] раствором смеси нескольких КОИ и закрепителя – тетраалкиламмония галогенида (где алкил – этил, пропил или бутил; галогенид – хлорид, бромид или иодид). Наблюдался сдвиг цветовых окрасок этих УКОИБ по сравнению с УКОИБ без закрепителя тем больший, чем крупнее алкилрадикал; при этом размываемость ИЗ уменьшилась и повысилась точность определения рН. Например, УКОИБ рН 2–12, полученная пропиткой бумаги-основы для экспресс-тестов марки Ш (160 г/кв.м) раствором по [2], содержащим тропеолин ОО, метиловый оранжевый, метиловый красный, бромтимоловый синий, фенолфталеин, ализариновый желтый Р и 1.6 мас. % тетраэтиламмония хлорида (ТЭАХ), дала следующие цветовые интервалы (рН – цвет): 2 – оранжево-красный, 3 – красно-оранжевый, 4 – оранжевый, 5 – желто-оранжевый, 6 – оранжево-желтый, 6.5 – желтый, 7 – зелено-желтый, 8 – зеленый, 9 – зелено-голубой, 9.5 – сине-фиолетовая, 10 – фиолетовый, 12 – красно-фиолетовый. Готовая ИП изготовлена из полимерной полосы с закрепленной на ней УКОИБ рН 2–12 в форме квадрата 10 мм. При испытании и сравнении этой ИП, с ИП УКОИБ, полученной пропиткой таким же раствором, но не содержащим ТЭАХ, по критерию "1 ед. рН" и по уровням рН: 2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0; 8.0; 9.0; 10.0; 11.0 и 12.0, каждый из 17 испытателей сделал по 22 параллельных определения рН; при этом зафиксировано уменьшение ошибок с 14 до 2% для новой УКОИБ рН 2–12.

ИП УКОИБ рН 2–12 были применены для определения рН в ряде объектов, где требовались контроль кислотности среды или соблюдение определенного интервала в 1–2 ед. рН: например, в технологических водах, при контроле нейтрализации азотсодержащих окислителей и определении в них нитрит- и нитрат-ионов.

Литература

1. Merckoquants-Tests. Teststabchen zur halbquantitativen Bestimmung von Ionen und Verbindungen, Merck. Darmstadt. S. 96.
2. Островская В.М., Прокопенко О.А., Маньшев Д.А., Кошелев Д.А. Пат. РФ 2464368 (2012). Бюл. № 29.
3. Островская В.М. Пат. РФ на полезную модель 116405 (2012). Бюл. № 15.

№ 27
**ПРИМЕНЕНИЕ МНГОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
И ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСИЙ
В РАСТВОРАХ**

*Власова И.В., Добровольский С.М., Филатова Д.В.
ФГБОУ ВПО Омский госуниверситет им. Ф.М. Достоевского,
644077, Омск, пр.Мира, 55а, vlaso-iri@yandex.ru*

Спектрофотометрия в видимой и УФ-области спектра широко применяется для исследования свойств комплексных соединений, в частности для установления их состава и констант устойчивости. Большинство имеющихся на сегодняшний день методик предполагает использование для расчетов данных, измеренных при единственной длине волны. Для повышения надежности получаемых результатов ряд авторов указывают на целесообразность использования всего диапазона длин волн, в котором наблюдается поглощение света образующимися продуктами реакции. Математическая обработка данных широких спектральных диапазонов теоретически должна обеспечивать более высокую надежность получаемых результатов, в том числе более точные оценки констант устойчивости комплексных соединений. Но пока такие подходы используются редко - недостаточная информированность о наличии и доступности необходимых расчетных программ, а также недостаточно развитая общая методология решения подобного рода задач препятствуют их широкому применению.

Цель настоящей работы – показать, что обработка больших массивов спектральных данных методом множественной линейной регрессии (МЛР) позволяет получать более точные оценки констант устойчивости комплексных соединений по сравнению с традиционными расчетами.

На примере хорошо изученных комплексных систем (водорастворимые комплексы ионов меди, свинца, железа с органическими лигандами) показано, что расчеты по поглощению при единичной длине волны не позволяют в ряде случаев выявить изменение устойчивости комплексов при изменении условий комплексообразования (снижение pH растворов, изменение концентрации буферного раствора, введение избытка ионов металла). Переход к многоволновой спектрофотометрии позволяет, во-первых, повысить точность нахождения константы устойчивости. Во-вторых, установить влияние разных факторов (pH, концентрация буферного раствора, а также избыток одного из компонентов) на значение условных констант устойчивости.

Предложенный алгоритм вычисления констант устойчивости, сочетающий первичные расчеты при единичной длине волны и повторные - с применением данных многоволновой спектрофотометрии - может быть использован для изучения равновесия и установления составов растворов новых, ранее не изученных комплексных систем. В качестве примера в докладе приводятся результаты, полученные при изучении смесей водных растворов Cu^{2+} и ПАН, а также Pb^{2+} и ПАН. Ограничением применимости предложенного метода расчета условных констант могут являться те же причины, что и для традиционных расчетов по поглощению при единичной длине волны - значения коэффициентов поглощения частиц, а также прочность комплекса. Анализ очень прочных комплексов с невысокими коэффициентами поглощения входящих в их состав частиц данным методом может привести к ошибочным результатам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №12-03-9800, а также Минобразования в рамках государственного задания высшим учебным заведениям, проект № 6.4073.2011.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСКОЛЬКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОДНОЙ ПРОБЫ

Дедкова В.П., Саввин С.Б., Швоева О.П., Гречников А.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва,

E-mail: DedVa@yandex.ru

Полиакрилонитрильное волокно, наполненное ионообменником, оказалось весьма ценным материалом в качестве твердой фазы в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа. Этот носитель сочетает в себе свойства ионообменника с удобной формой, позволяющей свободно перемещать диски полотна, перемешивать и нагревать в растворе, накладывать слоями диски с различными ионообменниками. Это позволило использовать его для разработки методов определения путем одновременной сорбции нескольких элементов из одного раствора в статическом или динамическом вариантах с последующим определением непосредственно на каждом диске или последовательными цветными реакциями на одном диске различных элементов. Разработанные к настоящему времени методы определения представлены в таблице.

Характеристики методов сорбционно-спектроскопического определения ионов элементов на твердой фазе полиакрилонитрильного волокна, наполненного ионообменником

Me	Наполнитель	Условия сорбции	Условия определения	Пр.обн. мкг/мл
V(V) <u>+Cr(VI)</u>	AB-17	<u>pH 5-7,5</u>	Гидроксихинолинсфк, 0,1 М HCl <u>Дифенилкарбазид, аск.к-та</u>	0,04 <u>0,005</u>
Mo(VI) <u>+Cr(VI)</u>	AB-17	pH 4 <u>0,1М HCl</u>	Фенилфлуорон <u>Дифенилкарбазид</u>	0,01 <u>0,005</u>
Th(IV) <u>+U(VI)</u>	KY-2	1 МHNO ₃ <u>ЭДТА pH4</u>	Арс.Ш, ДФГ уанидин, 7 М HNO ₃ <u>Арс.Ш, 0,05 М HCl</u>	0,005 <u>0,01</u>
V(V) <u>+Mo(VI)</u>	AB-17	<u>pH 5,5</u>	Гидроксихинолинсфк, 0,1 М HCl <u>Фенилфлуорон, аск.к-та</u>	0,005 <u>0,003</u>
Zr(IV) <u>+Cr(VI)</u>	KY-2 +AB-17	<u>0,25М HCl</u>	Арс.Ш, ДФГ уанидин, 7 М HNO ₃ <u>Дифенилкарбазид, 0,5 М H₂SO₄</u>	0,002 <u>0,002</u>
U(VI) <u>+Fe(III)</u>	AB-17арсШ +AB-17	pH 4,5	0,5 М HCl <u>KSCN, 0,5 М HCl</u>	0,01 <u>0,01</u>
Hg(II) <u>+Cd(II)</u>	AB-17	pH5 0,2М NaCl	Дитизон, ЭДТА 0,5 М NaOH	0,001 0,02
<u>+Pb(II)</u>		<u>0,01М KI</u>	<u>ПАР, pH 10</u>	<u>0,02</u>
Cr(VI) <u>+V(V)</u>	AB-17 +	pH 5	Дифенилкарбазид, 0,5 М H ₂ SO ₄ Гидроксихинолинсфк, 0,1 М HCl	0,002 0,005
<u>+Ni(II)</u>	KY-2		Диметилглиоксим, pH 8,5	0,01
<u>+Cu(II)</u>			Диэтилдитиокарбаминат, pH 8,5	0.02

Изучена избирательность методов определения ионов элементов на твердой фазе. Определение возможно при кратных масс. отношениях к Cr: Mo-5, V, Ni, Cu -10, Zr-3; Th в присутствии U – 30; U на фоне Th - 5; Hg, Cd, Pb до 3-каждого; другие посторонние ионы могут оказывать помехи при избытках более 5-100-кратных.

Разработка таких методов приводит к снижению предела обнаружения определяемых элементов за счет концентрирования и их определения непосредственно на твердой фазе и повышению экспрессности анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-03-01080.)

О СОДЕРЖАНИИ КУРСА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ-ХИМИКОВ ПО НОВЫМ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМ СТАНДАРТАМ

¹*Вершинин В.И.,* ¹*Власова И.В.,* ²*Починок Т.Б.,*
³*Русанова Т.Ю.,* ²*Темердашев З.А.,* ³*Чернова Р.К.*

¹*Омский государственный университет им. Достоевского, Омск, vyvershinin@yandex.ru*

²*Кубанский государственный университет, Краснодар, analyt@chem.kubsu.ru*

³*Саратовский государственный университет, Саратов, tatyanarys@yandex.ru*

Переход на подготовку бакалавров и магистров по стандартам третьего поколения требует обновления содержания учебных дисциплин. Это касается и курса аналитической химии (АХ), изучаемого в рамках бакалавриата 02010.62 –Химия. Нужна типовая программа, которая отвечала бы современному уровню АХ как науки и служила ориентиром для разработчиков рабочих программ (РПД) в каждом вузе. Отсутствие такой программы может привести к недопустимому разному содержанию курса АХ в разных вузах и к ухудшению подготовки химиков в целом. В докладе будет представлен проект типовой программы, совместно выработанный кафедрами АХ трех университетов с учетом возможного объема и времени изучения курса, а также распределения аудиторных часов между разными формами занятий (эти позиции устанавливаются каждым вузом самостоятельно). При формировании проекта учтены традиции отечественной высшей школы, требования стандартов по формированию общекультурных и профессиональных компетенций, уровень подготовленности обучающихся, межпредметные связи курса АХ и т.п. Предусмотрена возможность дальнейшего изучения АХ в рамках магистратуры. Проект впервые включает «Обоснование программы», где обсуждаются цели и задачи курса АХ. Выделены компетенции, преимущественно формируемые при изучении курса АХ. Даны рекомендации по учебникам и пособиям.

Структура проектируемой программы в основном соответствует структуре типовой программы курса АХ (МГУ, 1999) для подготовки специалистов-химиков. Выделен заключительный раздел «Тенденции и перспективы развития химического анализа». Сформированы особые подразделы по методам, внимание к которым резко выросло (биохимические методы, сорбционное разделение и концентрирование). Исключен второстепенный материал и вопросы, рассматриваемые в других учебных курсах. Планируется менее детально изучать ионные равновесия и классические методы качественного и количественного анализа, это позволит усилить внимание к практике работы аналитических лабораторий, анализу органических веществ, метрологическим аспектам анализа. Химическим (в т.ч. «физико-химическим») и физическим методам анализа в проекте типовой программы уделено примерно одинаковое внимание.

Учебный материал каждого раздела в проекте типовой программы структурирован: шрифтом выделен материал базового уровня, который не должен быть исключен разработчиками РПД, независимо от объема курса АХ и других факторов. Это наиболее важный материал, требующий обязательного рассмотрения на лекциях и включения в экзаменационные билеты. Материал второго уровня также является программным, но менее важным или более трудным, и может быть отнесен к вариативной (но не факультативной) части программы, допускающей замену части такого материала другим (по усмотрению вуза). Часть этого материала может быть предложена для самостоятельного изучения либо перенесена на старшие курсы бакалавриата, в элективные дисциплины профиля «Аналитическая химия». В некоторых случаях к материалам второго уровня отнесены целые разделы или подразделы программы.

Авторы считают, что формирование РПД с учетом предлагаемой типовой программы унифицирует и улучшит подготовку бакалавров-химиков в вузах РФ.

№ 30
ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА
ТЕТРАФТОРИДОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Сенников П.Г.,

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Десятых РАН, 603950 Нижний Новгород,
ул.Тропинина, 49. sen@ihps.nnov.ru*

Высокочистый тетрафторид кремния является востребованным веществом для различных современных технологий – от легирования фтором световодов до получения изотопов кремния. Тетрафторид германия в основном применяется как легирующая добавка при получении тонкопленочных структур. В то же время широкомасштабные международные ядерно-физические эксперименты последних лет потребовали значительных количеств высокочистых и высокообогащенных изотопов германия, исходным веществом для получения которых центробежным методом является GeF_4 . Поэтому развитие методов контроля примесного состава фторидов кремния и германия весьма актуально. Учитывая высокую реакционную способность этих веществ, применение для определения молекулярных примесей (причем ограниченного количества) газо-хроматографических методов довольно затруднительно.

В докладе рассмотрены некоторые результаты использования для этих целей ИК-фурье спектроскопии высокого разрешения.

Наиболее подробно данным методом изучен примесный состав тетрафторида кремния различного изотопного состава. Определяется около 20 различных примесей с пределами обнаружения от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$ (при длине оптического слоя 20 см и спектральном диапазоне $4500\text{-}500\text{ см}^{-1}$). Среди них наиболее важными и не регистрируемыми другими методами являются продукты частичного гидролиза SiF_4 : HF, SiF_3OH , $\text{Si}_2\text{F}_6\text{O}$, а также фторсиланы.

Примесный состав GeF_4 методом ИК спектроскопии (как и другими методами) изучен слабо. К наиболее типичным примесям относятся HF, CO, CO_2 , оксиды азота, SiF_4 и фторсиланы, CF_4 и некоторые другие. В спектре GeF_4 наблюдается большое количество пока не идентифицированных полос, некоторые из которых предположительно относятся к продуктам его гидролиза. Однако для их корректного отнесения требуется изучение механизма гидролиза этого фторида, как это было сделано ранее для SiF_4 .

Работа выполнялась при поддержке программы Президиума РАН №20.

*Трубачев А.В., Трубачева Л.В.**

Институт механики Уральского отделения РАН, Ижевск, ipm@udman.ru

**Удмуртский государственный университет, Ижевск*

Молибденовые покрытия имеют важное значение в технике для создания поверхностей, устойчивых к термическому воздействию, эрозионному изнашиванию, действию агрессивных сред и т.д., в связи с чем представляет интерес разработка новых прецизионных методов определения их состава и толщины. Локальный электрохимический анализ (ЛЭА) позволяет в достаточной мере решать указанную задачу.

Исследовались молибденовые покрытия микронных толщин, нанесенные на медную подложку методом низкотемпературного газофазного осаждения йодидов. Для проведения ЛЭА использовали пластмассовую прижимную ячейку с диаметром зонда 1 мм и объемом 5 мл. В качестве рабочих электролитов были испытаны перхлоратные, сульфатные, нитратные и хлоридные среды в широком диапазоне pH, в т.ч. содержащие органические растворители с высокой сольватирующей способностью (диметилформамид и диметилсульфоксид). Установлено, что наиболее четкие закономерности анодного растворения покрытий проявляются в базовом электролите состава 1,0 М H_2SO_4 + 2,0 М KNO_3 . В данном электролите гальваностатические кривые анодного растворения имеют несколько характерных участков (рис). Участки «a», «b», «c» на хронопотенциограмме (кривая 1) отвечают образованию и растворению окисных пленок с различными валентными состояниями молибдена, что подтверждается значениями потенциалов этих участков и потенциалов образования окрашенных продуктов на поверхности образца, участок «d» соответствует обнажению медной подложки. Толщина покрытия определяется общей протяженностью участка «a-c». Добавление диметилсульфоксида до концентрации 2 моль/л в базовый электролит приводит к существенному улучшению вида результирующей кривой (кривая 2) на участке «a-c», он выравнивается, что свидетельствует о равномерном растворении покрытия в данных условиях. Наблюдаемый эффект можно объяснить образованием растворимых сульфатодиметилсульфоксидных комплексов молибдена. На основании полученных результатов предложена новая методика электрохимического определения толщины молибденовых покрытий с применением сернокислого азотистого электролита, содержащего диметилсульфоксид.

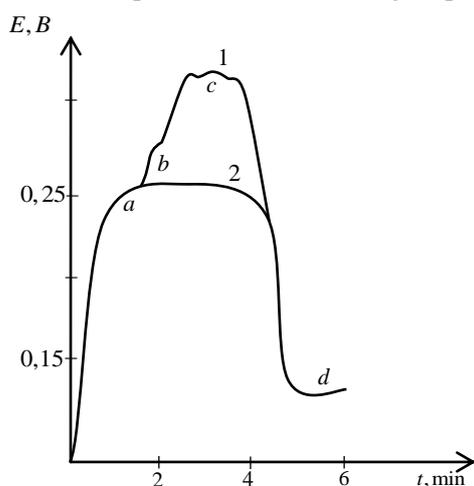


Рис. Хронопотенциограммы
анодного растворения молибденового
покрытия
(платиновый катод, $i=50 \text{ mA/cm}^2$)

**МОДЕРНИЗАЦИЯ ПОДХОДОВ К ОРГАНИЗАЦИИ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ
НА ОПАСНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ**

*Петров В.Г., Трубачев А.В., Шумилова М.А., Лебедева М.Г.
Институт механики Уральского отделения РАН, Ижевск, ipm@udman.ru*

Инциденты на опасных промышленных объектах – с одной стороны, а также развитие аналитической техники и информационных технологий – с другой обуславливают необходимость модернизации подхода к мониторингу техногенных загрязнений для получения более объективной картины их воздействия. Существующие способы контроля выбросов потенциально-опасных промышленных объектов сводятся к тому, что анализ загрязнителей в пробах проводится в специализированных лабораториях, зачастую значительно удаленных от источника выбросов. В этом случае этапы мониторинга существенно разделены между собой. Временной промежуток от отбора пробы до получения значений концентраций загрязнителей в ней может достигать нескольких дней. Анализ имеет большую трудоемкость по пробоподготовке, т.к. имеются специальные требования для проведения анализа на высокочувствительной аналитической технике, особенно при условии низкого уровня воздействия особотоксичных химических веществ. С учетом большого числа анализируемых проб в лаборатории и ее загруженности последующий отбор пробы и анализ в одной и той же территориальной точке может быть осуществлен спустя продолжительное время. В этом случае, в полном смысле говорить о мониторинге объекта не представляется возможным. Приближенность отбора пробы к технологическому событию имеет вероятностный, а не системный характер. В этом случае возможны различные трансформации загрязняющих веществ в окружающей среде в соответствии с их химическими свойствами, физическими и физико-химическими процессами в окружающей среде, биологической активностью веществ, что искажает результаты мониторинга.

Методы мониторинга потенциально опасных промышленных объектов, как правило, не учитывают специфических особенностей поведения загрязнителей в окружающей среде, к которым относятся такие процессы, как катионно-анионные обменные реакции в почвах, донных отложениях, диффузионные процессы, особенности миграции загрязнителей в почвах под действием атмосферных осадков, динамика соотношений между подвижными и неподвижными формами загрязнителей. Учет этих особенностей позволяет разработать новые принципы организации мониторинга поллютантов промышленных объектов, обладающих повышенной опасностью, в частности, таких как объекты по уничтожению химического оружия, атомные станции и др. Предложен метод контроля загрязнителей в окружающей среде с использованием специальных фиксирующих устройств, минимизирующих воздействие природных факторов, что позволяет дать более верную картину промышленного воздействия. Такой подход предложен для объекта по уничтожению фосфорсодержащих ОВ в пос. Кизнер, а также для объекта в г. Камбарке, где проводилось уничтожение люизита, при контроле фосфорсодержащих и мышьяк-содержащих техногенных выбросов на этих объектах. Метод может быть применен для контроля выброса радиоактивных веществ, в частности ^{137}Cs , при инцидентах на АЭС, а также для контроля некоторых особотоксичных веществ в других промышленных производствах [1].

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МЕТАЛЛОВ И ФЛАВОНОИДОВ С КИНЕТИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Петрова Ю.Ю., Абдулина А.Ф., Ветрова О.Ю., Мельник Ю.В.

Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, г.Сургут, yur.71@mail.ru

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – универсальный и доступный метод разделения, обнаружения и определения большого числа неорганических и органических соединений, в т.ч. металлов и флавоноидов. Кроме того, его успешно сочетают с методами определения, что позволяет повысить их чувствительность и селективность. Модификация ТСХ растворами поверхностно активных веществ (ПАВ) и ионных жидкостей (ИЖ) улучшает характеристики разделения как ионов, так и молекул, а также повышает селективность определения и расширяет круг аналитов. Особенно это важно для разделения и идентификации сложных смесей органических веществ, в том числе природного происхождения.

В данной работе изучена модификация подвижной фазы растворами ПАВ и ИЖ, а также неподвижной фазы путем статического импрегнирования поверхности тонкого слоя (пластин Сорбфил). В качестве модельных выбраны смеси: а) двузарядных катионов металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+}) и б) 5 представителей разных классов: флавонолов (рутин), изофлавонов (формононетин), флавонов (апигенин, вогонин, лютеолин). Для разделения металлов в качестве подвижной фазы использовали буфер на основе фосфорной и борной кислот, а флавоноидов – смесь этилацетат:этанол:вода. В работе использовали ионогенные ПАВ: додецилсульфат натрия (ДДСNa) и цетилтриметиламмония бромид (ЦТМАБ), и ионные жидкости: 1-бутил-4-метилпиридиния тетрафторборат (ВМР) и 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат (ВМІМ). Модельными аналитами после ТСХ выбрали медь(II) как наиболее известный катализатор индикаторных реакций, используемых в кинетических методах, и рутин, который можно определять по ингибирующему действию в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина, катализируемой марганцем(II).

Для последующего сорбционно-каталитического определения аналитов были выбраны системы ТСХ, обеспечивающие наиболее селективное и эффективное разделение меди(II) и рутина в модельных смесях: модифицирование подвижной фазы молекулярными растворами ДДСNa и ВМР и мицеллярными растворами ЦТМАБ, а также прямое статическое импрегнирование ЦТМАБ из мицеллярного раствора и ДДСNa из молекулярного раствора. Наибольшие аналитические эффекты меди(II) и рутина в индикаторных реакциях получены в случаях импрегнирования 15 мМ ЦТМАБ с добавлением триэтиламина и модификации подвижной фазы 5 мМ ДДСNa соответственно. В оптимальных условиях разработаны чувствительные и селективные методики определения меди(II) и рутина с пределами обнаружения 1×10^{-4} мкг/мл и 4×10^{-10} М соответственно, которые были применены в анализе природных и сточных вод, а также фармацевтических препаратов.

**СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ(II)
НА МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ**

Петрова Ю.Ю., Севастьянова Е.В., Булатова Е.В.

Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, г.Сургут, yyp.71@mail.ru

Поиск новых носителей для проведения индикаторных каталитических реакций представляет несомненный интерес для разработки чувствительных и селективных методов определения металлов-катализаторов и органических веществ по их действию на катализатор. С нашей точки зрения перспективными для сорбционно-каталитических методов могут явиться слоистые двойные гидроксиды (СДГ), которые, имея высокую сорбционную емкость, могут быть использованы в качестве сорбентов для эффективной очистки вод от тяжелых металлов и других компонентов, а также для анализа на уровне микропримесей. В литературе было показано, что Mg/Al-СДГ обладают хорошей адсорбционной способностью относительно Cu(II).

В данной работе были синтезированы методом соосаждения образцы Mg/Al-СДГ, исследованы их состав и структура, а также изучена сорбция Cu(II) для выбора условий сорбционного концентрирования и в последующем сорбционно-каталитического метода определения Cu(II) непосредственно на СДГ, выполняющем роль носителя для проведения индикаторной реакции. По данным химического анализа предполагаемая формула одного из образцов $[Mg_{1.9}Al(OH)_{5.2}]Cl \cdot nH_2O$, его дифрактограмма близка к теоретической (толщина слоевого пакета, равна толщине одного гидроксидного слоя плюс толщина одного межслоевого промежутка, составила 7,62 Å), на ИК-спектре образцов наблюдаются: сильная широкая полоса (3395 см^{-1}), соответствующая валентным колебаниям ОН групп, в том числе связанных водородной связью с межслоевыми молекулами воды; очень слабая полоса (1608 см^{-1}), соответствующая деформационным колебаниям молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве; множество сильных полос поглощения в диапазоне $750\text{-}500\text{ см}^{-1}$, связанных с колебаниями кристаллической решетки СДГ, в частности с колебаниями связей О-Mg-O или Mg-O-Al.

Изучение сорбционных свойств СДГ проводили в статических условиях на 0.5 г образца из 25 мл стандартного раствора Cu(II). Для концентраций 0.05 и 0.10 мкг/мл полное извлечение меди(II) из раствора наступало уже через 10 мин. При концентрации 0,5 мкг/мл в течение первых 10-20 мин происходит быстрая сорбция с последующим выходом на плато. Для описания кинетики сорбции применили модель псевдо-второго порядка. Показано, что рН 8-9 в растворе оптимально для количественного извлечения меди(II).

Для разработки методики сорбционно-каталитического определения меди(II) использовали реакцию восстановления железа(III) тиосульфатом натрия в присутствии *o*-фенантролина, проводимую на таблетках СДГ. Получена градуировочная зависимость скорости реакции от концентрации меди(II) в диапазоне 0.01-0.2 мкг/мл. Методику применили в анализе речных и сточных вод. Показано, что существенным ограничением методики является её недостаточная селективность.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛЕНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
В МОНОСИЛАНЕ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

*Аношин О.С., Гришинова Н.Д., Котков А.П., Сенников П.Г., Скосырев А.И.
ОАО <НПП<Салют>, Нижний Новгород, O.Anoshin@sahps.ru*

Эффективным методом очистки моносилана (SiH_4) является метод низкотемпературной ректификации. При очистке моносилана ($T_{\text{кип}}=-111,6^{\circ}\text{C}$) наиболее трудноудаляемой примесью, менее летучей, чем моносилан, является этилен (C_2H_4) ($T_{\text{кип}}=-103,5^{\circ}\text{C}$), а наиболее трудноудаляемой примесью, концентрирующейся в верхней части ректификационной колонны, является углекислый газ (CO_2). Для анализа моносилана на содержание примесей обычно используется газохроматографический метод. Предел обнаружения газохроматографического метода по определению CO_2 в моносилане составляет величину $1 \cdot 10^{-4}\%$ об., что не является достаточным, а методика определения этилена в моносилане недостаточно экспрессная. Поэтому для определения C_2H_4 и CO_2 в моносилане был применен метод ИК-спектроскопии высокого разрешения.

Для определения C_2H_4 в моносилане использован метод диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС). Источником излучения служит полупроводниковый DFB-лазер с длиной волны излучения $1,62\text{мкм}$ (6172см^{-1}). Коэффициент поглощения C_2H_4 в области 6172см^{-1} составляет величину $3 \cdot 10^{-21}\text{см}^2/\text{молек}$. Излучение от лазера делится на оптоволоконном разветвителе на три потока: один реперный канал и два аналитических. В реперную кювету длиной 80см напущена смесь этилена в SiH_4 . В качестве аналитической использовалась многоходовая кювета с длиной оптического пути 22 м .

Для определения CO_2 в моносилане был применен метод ИК-Фурье спектроскопии высокого разрешения. В работе использовались два вакуумных спектрометра Vertex-80v и INR-125. Максимальное оптическое разрешение спектрометров составляло $0,1$ и $0,005\text{ см}^{-1}$ соответственно, длина оптического пути 12м . Для определения CO_2 пользовались полосой поглощения $\nu_3 - 2349\text{см}^{-1}$, коэффициент поглощения $1,3 \cdot 10^{-17}\text{см}^2/\text{молек}$.

Проведено исследование влияния давления и оптического разрешения на форму линий этилена и углекислого газа в моносилане. Построены калибровочные кривые с помощью приготовленных калибровочных смесей CO_2 и C_2H_4 в моносилане. Концентрации CO_2 и C_2H_4 в смесях составляли величину от $2 \cdot 10^{-3}\%$ об. до $2 \cdot 10^{-5}\%$ об. Для приготовления смесей использовался высокочистый моносилан с содержанием исследуемых примесей менее $5 \cdot 10^{-6}\%$ об.

На основе проведенных исследований разработаны методика определения C_2H_4 в SiH_4 методом ДЛС с пределом обнаружения $n \cdot 10^{-4}\%$ об. и методика определения CO_2 в SiH_4 методом ИК-Фурье спектроскопии с пределом обнаружения $2 \cdot 10^{-5}\%$ об.

Методики определения C_2H_4 и CO_2 апробированы в процессе проведения очистки моносилана. Эксперименты показали эффективность разработанных методик для контроля поведения примесей углекислого газа и этилена в процессе очистки моносилана.

№ 40
**МЕТОДОЛОГИЯ СКРИНИНГА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ DART
В СОЧЕТАНИИ С ТСХ И ЭЛЕМЕНТНЫМ АНАЛИЗОМ**

Чернецова Е.С.¹, Калабин Г.А.¹, Ревельский И.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский университет дружбы народов",

Управление по науке и инновациям, г. Москва, chern_es@mail.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, revelsky@environment.chem.msu.ru

Масс-спектрометрия DART (Direct Analysis in Real Time, "прямой анализ в режиме реального времени") появилась в 2005 году и вызвала большой интерес благодаря возможности масс-спектрометрического анализа твердых и жидких объектов без пробоподготовки и хроматографического разделения. Целью нашего исследования являлось развитие методологии скрининга лекарственных средств, основанного на масс-спектрометрии DART (DART-MS), так как существующие масс-спектрометрические методы не обеспечивают требуемой производительности анализов в фармации [1].

Для достижения цели изучены масс-спектры DART разных соединений, выбраны критерии оптимизации анализа. Предложен способ снижения пределов обнаружения DART-MS на 2 порядка и более, основанный на концентрировании больших проб и анализе всего концентрата [2]. Исследована возможность использования подложек из разных материалов и предложен способ анализа, обеспечивающий оперативность контроля благодаря отбору проб на месте и транспортировке к анализатору. Разработаны способы визуализации ионизирующего потока DART на поверхности. Это позволило сканировать объекты, в том числе пластины для тонкослойной хроматографии (ТСХ), методом DART-MS [3]. Изучена доля вещества, нанесенного на сорбент ТСХ-пластины, регистрируемая DART-MS; установлена потеря большей части вещества на сорбенте [4]. При использовании оптимальных условий, выбранных в результате проведенных исследований DART-MS, проведен анализ ряда объектов (лекарственных препаратов и сырья) сочетанием методов масс-спектрометрии DART, планарной хроматографии и элементного анализа. Показана возможность экспрессного обнаружения и определения ряда компонентов, определяющих их качество [5-9].

Анализ и обобщение результатов, полученных нами и научными коллективами, работающими в смежной области, позволили предложить методологию быстрого анализа лекарственных средств, основанную на масс-спектрометрии DART и ее различных сочетаниях с планарной хроматографией, а также органическом элементном анализе для определения аналитов. Например, быстрое подтверждение присутствия целевого аналита в таблетках без пробоподготовки осуществляется путем регистрации характеристического сигнала в масс-спектрах DART, а для быстрого определения количеств аналитов в этих таблетках, если матрица не содержит азота, можно использовать элементный анализ.

[1] Е.С. Чернецова, А.Г. Корякова. *Журн аналит. хим.* 2010. Т. 65, №14. С. 1436-1445. [2] И.А. Ревельский, Е.С. Чернецова, А.И. Ревельский, Г.Е. Морлок. *Масс-спектрометрия.* 2011. Т. 8. N. 3. С. 235-255. [3] E.S. Chernetsova, A.I. Revelsky, G.E. Morlock. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2011. V. 25. P. 2275-2282. [4] E.S. Chernetsova, I.A. Revelsky, G.E. Morlock. *13th European Meeting on Environmental Chemistry, December 5-8, 2012 (Moscow, Russia).* [5] E.S. Chernetsova, G.E. Morlock. *International Symposium for High-Performance Thin-Layer Chromatography, July 06-08, 2011 (Basel, Switzerland).* [6] E.S. Chernetsova, G. Morlock. *Int. J. Mass Spectrom.* 2012. V. 314. P. 22-32. [7] Е.С. Чернецова, А.Б. Старостин, Г.А. Калабин. *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16. N. 2. С. 210-217. [8] И.А. Ревельский, Е.С. Чернецова, Б.П. Лузянин, И.Н. Глазков, А.А. Шнайдер. *Зав. Лабор.* 2007. Т. 73. N. 7. С. 20-26. [9] E.S. Chernetsova, E.A. Crawford, A.N. Shikov, O.N. Pozharitskaya, V.G. Makarov, G.E. Morlock. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2012. V. 26. P. 1329-1337.

Макаров А. А.

Thermo Fisher Scientific, Hanna-Kunath-Str. 11, 28199 Бремен, Германия

Доклад описывает короткую, но бурную историю анализатора Орбитрэп от его первых шагов до нынешнего положения как ведущей технологии количественного масс-спектрометрического анализа с высоким разрешением и точным измерением масс. Беря начало от идеальной (и никогда не реализованной) ловушки Кингдона, этот анализатор может обеспечить высокие аналитические характеристики только при условии высокой степени интеграции с процессом ввода ионов. Разработка импульсного ввода из внешнего накопителя ионов позволило анализатору выйти на уровень коммерчески производимого прибора в 2005 году, первоначально в составе гибридного инструмента. Сфера применения Орбитрэп была затем расширена с помощью дополнительных опций, таких как ячейка соударений высокой энергией диссоциации (HCD), диссоциация переносом электронов (ETD), дифференциальная ионная мобильность (FAIMS) и источник ионов MALDI.

При описании основных семейств масс-спектрометров, особый акцент сделан на технические решения обеспечивающие возможность количественного анализа и высокую скорость измерений. Описаны новые методы использования ионов, например параллельное накопление и детектирование, сочетание количественного и качественного анализа, суммирование популяций ионов. Описаны примеры практического использования этих приборов для анализа в протеомике, токсикологии, допинг-контроле и других областях аналитической химии.

В заключение доклада, обсуждаются основные тенденции и перспективы развития масс-спектрометрии с анализатором Орбитрэп как для сложных методов измерения белков, так и для рутинного клинического и целевого анализа.

№ 42
**ПРОТОЧНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ
В ПОПЕРЕЧНОМ СИЛОВОМ ПОЛЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ**

Федотов П.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Эл. почта: fedotov_ps@mail.ru

Разработка и применение методов фракционирования нано- и микрочастиц необходимы при решении задач аналитической химии, биохимии, химической технологии, мониторинга объектов окружающей среды. Для адекватного изучения свойств частиц различного размера часто требуется их разделение на отдельные фракции. Многообразие подходов к разделению коллоидных и твердых частиц в жидких средах подтверждает важность и сложность рассматриваемой проблемы.

Частицы, размер которых превышает 50 мкм, могут быть разделены традиционным методом мокрого (или сухого) просеивания. Последовательная мембранная фильтрация (МФ) и метод разделения потоков в узком канале (SPLITТ-системы) позволяют работать с частицами в диапазоне 1-100 мкм. Гель-проникающую хроматографию, капиллярный электрофорез, а также и МФ используют для фракционирования частиц размером менее 1 мкм.

Проточное фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП) обладает уникальными возможностями для разделения и оценки физических параметров образцов различной природы: от биополимеров и микроорганизмов до коллоидных и твердых частиц в размерном диапазоне от 1 нм до 100 мкм. Концентрационное распределение компонентов образца в силовом поле различной природы (гравитационном, электрическом, магнитном и т.д.) и воздействие неоднородного потока жидкости-носителя приводят к дифференцированной миграции частиц и макромолекул в узком щелевидном канале. ПФП с поперечным потоком, основанное на применении полупроницаемых мембран, получило достаточно широкое распространение при фракционировании и анализе природных макромолекул, коллоидных и твердых частиц, в том числе гуминовых и фульвокислот, коллоидных частиц морских, речных и поверхностных вод, и т.д. Гибридные методы, сочетающие ПФП с поперечным потоком, детектирование по рассеянию лазерного света и МС-ИСП определение элементов в режиме *on-line*, позволяют решать ряд важных задач, например, изучать коллоидный транспорт радионуклидов в почвах или оценивать связывание (ассоциирование) тяжелых металлов и других токсичных элементов с частицами в сточных водах. Несмотря на универсальность, ПФП имеет существенное ограничение – масса анализируемой пробы составляет не более 1 мг.

Во многом похожий на ПФП метод разделения потоков позволяет увеличить массу пробы до 1 г, однако в ходе одного опыта могут быть выделены всего две фракции (например, частицы более 1 мкм и менее 1 мкм). Нетрадиционный вариант седиментационного ПФП – фракционирование частиц во вращающихся спиральных колонках (ВСК) – также применим при работе с образцами массой до 0.5-1 г. Недавно при помощи фракционирования в ВСК из образцов пыли были впервые выделены весовые фракции частиц размером 50-300 нм, 300-1000 нм, 1-10 мкм и 10-100 мкм для последующего элементного анализа. Полученные данные о распределении микро- и макроэлементов между различными по подвижности и проникающей способности фракциями городской пыли важны для оценки степени негативного воздействия загрязняющих веществ на здоровье человека.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-00101, 07-03-00175) и Президиума РАН (программа № 9).

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СУБМИКРО- И МИКРОЧАСТИЦ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СПИРАЛЬНОЙ КОЛОНКЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ

Ермолин М.С.,¹ Федотов П.С.,¹ Катасонова О.Н.,¹ Карандашев В.К.,² Ладонин Д.В.³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва;

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка; ³Факультет почвоведения МГУ им М.В.Ломоносова, Москва

Эл. почта: fedotov_ps@mail.ru

Изучение происхождения, свойств и поведения твердых частиц в окружающей среде требует оценки их распределения по размерам. Особенно важно знать фракционный состав пыли, так как различные по размеру частицы имеют различную подвижность в окружающей среде, отличаются по составу и обладают различной проникающей способностью в организм человека при дыхании. Частицы размером менее 1 мкм являются наиболее опасными для здоровья человека вследствие высокой подвижности и проникающей способности. Выделение и разделение субмикронных частиц, составляющих десятые доли процента от массы пыли, является сложной задачей. С помощью препаративных центрифуг сделать это не удастся. Метод седиментации, широко используемый для фракционирования и изучения образцов почвы и пыли, позволяет выделять и разделять фракции частиц размером более 2 мкм. При этом процесс разделения трудоемок, длителен (занимает несколько дней) и требует введения дополнительных реагентов, стабилизирующих суспензию.

В настоящей работе впервые получены результаты выделения и анализа весовых количеств субмикронных фракций пыли. Проточное фракционирования образцов городской пыли проводили в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК). Для каждого опыта брали навеску 100 мг. В качестве подвижной фазы (жидкости-носителя) использовали воду без каких-либо дополнительных реагентов. При ступенчатом увеличении скорости потока подвижной фазы выделяли фракции частиц размером 50-300 нм, 300-1000 нм, 1-10 мкм и 10-100 мкм. Следует отметить, что фракции 50-300 и 300-1000 нм составляли, соответственно, 0.1 и 0.2-0.8% от массы исследуемых образцов. Все фракции были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, отфильтрованы, взвешены и проанализированы методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Выявлено неравномерное распределение элементов (в том числе тяжелых металлов) между выделенными фракциями. Показано, что элементы, имеющие антропогенное происхождение, концентрируются в мелкодисперсных фракциях образцов пыли, что, скорее всего, связано с наличием действующего источника загрязнения в районе отбора проб. Содержание таких элементов как Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb во фракции частиц размером 50-300 нм в среднем в 2-30 раз выше, чем их содержание во фракции частиц размером более 10 мкм. Наглядно продемонстрировано, что определение общего содержания элементов в образцах пыли недостаточно для оценки потенциальной опасности загрязнения.

Предложенная методология фракционирования, изучения и анализа образцов пыли может найти применение для исследования вулканического пепла и других образцов окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-00101, 07-03-00175) и Президиума РАН (программа № 9).

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) И МЕДИ (II) В МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Очертянова Л.И., Жарикова Е.Ф., Кискин М.А., Иванов В.К.

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва,
ochert@igic.ras.ru*

Модифицированные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются уникальными объектами в многочисленных исследованиях в области химии и физики. В настоящее время активно разрабатываются различные методы функционализации МУНТ органическими фрагментами и металлосодержащими молекулами, направленные на увеличение химической активности нанотрубок и придания им необычных физических свойств, что позволяет рассчитывать на получение функциональных материалов нового типа. В работе (Изв. АН, сер. хим. 2012, №7, с. 1415) изучены возможности создания нового магнитоактивного наноматериала на базе МУНТ путем модификации карбоксилированных многостенных цилиндрических углеродных нанотрубок (МУНТ'COOH) молекулами 4'(ами'нометил) пиридина с последующим присоединением магнитоактивного комплекса меди(II), $Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2$ ($HPiv = HO_2CCMe_3$), по атому азота пиридинового фрагмента. Анализ на содержание меди проводился атомно-абсорбционным методом на приборе ААС-303 в пламени ацетилен-воздух. В работе (Изв. АН, сер. хим. 2013, №3) получены магнитоактивные продукты взаимодействия модифицированных многослойных углеродных нанотрубок, МУНТ-CO-L ($L = -3-NH-CH_2-C_5H_4N$), и соединений, содержащих атомы Fe(III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (в том числе с изотопами Fe^{57}) и трехядерного пивалата $Fe_2NiO(Piv)_6(HPiv)_3$ ($HPiv = HO_2CCMe_3$). Новые вещества охарактеризованы методами термогравиметрии совмещенной с масс-спектральным анализом, мессбауэровской спектроскопией, атомно-абсорбционной спектrophотометрией, электронной микроскопией (СЭМ, ТЭМ и АСМ) и магнитными измерениями. На основании данных мессбауэровской спектроскопии и результатов магнитных исследований предположено, что в синтезированных $\{Fe\}@МУНТ-CO-L$, поверхность углеродных нанотрубок содержит наночастицы полиядерных производных железа(III). Анализ на содержание железа проводился также методом ААС. Главное в анализе была пробоподготовка. Образцы представляли собой черные мелкодисперсные порошки, которые традиционными методами растворения не поддаются. Мы проводили пробоподготовку в МВ-печи фирмы "Samsung", причем не коммерческой, а бытовой, имеющей два режима одновременно: конвекции и излучения. Растворение проводится в фторопластовых контейнерах с нарезной крышкой, выдерживающих давление до 10 атм. и температуры до 140°C. После взвешивания образцов (массы до 10 мг) их обрабатывали HNO_3 конц. и помещали в МВ-печь при температуре 120°C, мощности излучения 700 Вт, нагревали в течение 5 мин. После охлаждения вскрывали контейнер и отфильтровывали раствор, разбавляя водой до объема 10-15 мл. Оставшийся на фильтре черный порошок сжигали в кислородной печи при температуре 600°C, затем добавляли раствор азотной кислоты, после чего анализировали на ААС-2100 в НСА-700 на оставшееся количество металла (железа или меди). После отжига в кислороде наличие металлов по данным ААС не превышало фоновую концентрацию. Мы считаем, что весь металл перешел в раствор после растворения в МВ-печи. Содержание металлов в образцах составило: для меди-1,5 мас.%, для железа в зависимости от соединений- 0,8- 6,0 мас.%. Содержание никеля в трехядерном пивалате с железом -1,8 мас.%. Результаты АА-анализа в образцах проверялись методом растровой электронной микроскопии на рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющих напряжениях 1-30 кВ с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦВЕТOMETРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

Рудаков О.Б.¹, Рудакова Л.В.², Хорохордина Е.А.¹

¹*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, robi57@mail.ru*

²*Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж, vodoley65@mail.ru*

Цветометрические методы анализа (ЦМА), основанные на регистрации цифрового видеосигнала и на его обработке с помощью компьютерных программ (Digital Color Analysis) притягивают к себе пристальное внимание малобюджетных и цеховых лабораторий возможностью применять в контроле качества продукции универсальные цифровые устройства – фотокамеры и планшетные сканеры, и универсальное программное обеспечение (Adobe Photoshop, Photo-paint, MatLab, Mathcad). Правильность и воспроизводимость определений с помощью ЦМА мало отличаются от метрологических характеристик других типичных оптических методов.

ЦМА позволяют по изменению интегральных показателей цветности или по интенсивности отдельных цветных компонент (напр. R, G или B в цветовой модели RGB) контролировать качество продукции. При этом, в отличие от спектрофотометрии и других оптических методов, с помощью ЦМА возможен контроль прозрачной и непрозрачной, однородной и гетерогенной, жидкой и твердой продукции. Определение качества продукции можно реализовать как в полевых условиях, так и он-лайн в цехе на технологической линии, или в условиях стационарной лаборатории.

Приведем несколько примеров реализованных в ВГАСУ и ВГМА методик ЦМА: определение цветности воды, пива, цветных чисел растительных масел, цветности экстрактов рябины черноплодной и каркаде, фруктозно-глюкозных сиропов, водных растворов витаминов, цветной бумаги, рулонных отделочных материалов, белизны и цветности таблетированных лекарственных форм.

В качественном анализе известно большое количество цветных реакций. ЦМА позволяют количественно контролировать содержание веществ в анализируемых образцах после проведения реакций с хромогенным реактивом. Нами были разработаны методики контроля в различных матрицах фенолов, аминокислот и полипептидов, полифункциональных лекарственных препаратов, нитропроизводных в биологических жидкостях и пр.

Если проводить не одну, а 2 и более цветных реакций, информативность ЦМА существенно возрастает. Вещества, имеющие одинаковые функциональные группы, но различное химическое строение, проявляют селективность при взаимодействии с хромогенными реагентами, которая обнаруживается в различной интенсивности цветных компонент. В модели RGB 2 реакции дают 6 параметров: R_1 , R_2 , G_1 , G_2 , B_1 и B_2 . Обобщенный мультипараметрический аналитический сигнал можно представить в виде лепестковых диаграмм, имеющих индивидуальный профиль, в виде МГК-диаграмм, дендрограмм и др. Геометрические параметры лепестковых диаграмм (периметр, площадь, фрактальность, коэффициент близости векторных массивов) эффективно использованы для идентификации и для количественного определения аналитов.

Плодотворным оказалось применение 2-х цветных реакций в ТСХ. В этом случае селективность метода обеспечивается не только разницей R_f , но и параметрами цветности не одной, а двух реакций. Тандем ТСХ-ЦМА апробирован при определении фенолов в водной среде, а также некоторых лекарственных форм.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАННАБИМИМЕТИКА UR-144

¹Григорьев А.М., ²Kavanagh P., ³Савчук С.А., ⁴Михура И.В., ⁴Формановский А.А.

¹Белгородское бюро судебно-медицинской экспертизы, г. Белгород, E-mail chrzond4250@yandex.ru

²Department of Pharmacology and Therapeutics, Trinity College, Dublin, Ireland

³Национальный научный центр наркологии МЗ, г. Москва

⁴Институт биорганической химии РАН, г. Москва

Синтетический каннабимиметик UR-144, обнаруженный в составе психоактивных курительных смесей («спайсы»), содержит в своей структуре реакционноспособный тетраметилциклопропановый остаток. Учитывая высокую (до 700°C) температуру сгорания растительной основы смесей, следует предположить возможности протекания термоллиза UR-144 и образования продуктов, влияющих на физиологическое действие и определяющих направления поиска метаболитов - биомаркеров употребления UR-144.

Эксперимент: Пиролиз 144 и соединения **III.1** проводили сжиганием растительных курительных смесей, содержащих эти соединения в кварцевых трубках в потоке воздуха. Для сжигания использовали также обеззоленную фильтровальную бумагу с нанесенными на нее очищенными соединениями. Продукты пиролиза, конденсировавшиеся на стеклянной вате, разделяли методом жидкостной хроматографии и исследовали методами газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса и ¹³C) и спектрофотометрии.

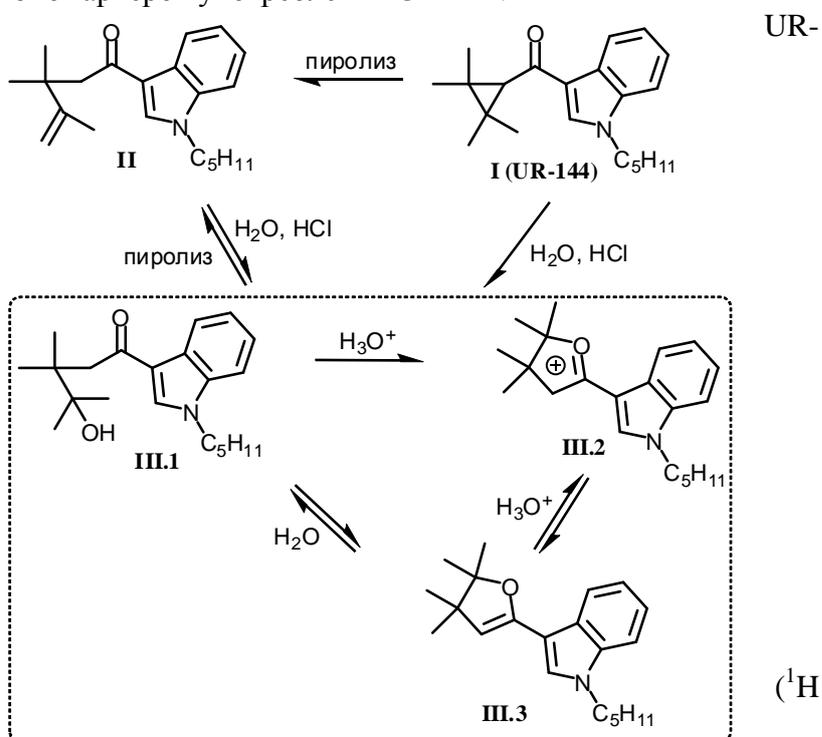


Рис. 1. Схема превращений UR-144 и его производных.

Результаты: Основными продуктами, сопутствующими UR-144 в курительных смесях были найдены соединения **III** (Рис. 1), образующие равновесную систему, определяемую кислотностью среды и содержанием воды. Кроме того, был найден продукт N-деалкилирования UR-144. В смеси продуктов пиролиза идентифицировали 7 соединений. Соединение **II** являлось основным продуктом пиролиза как UR-144, так **III.1**, причем его содержание было сопоставимо (или превышало) содержание исходных соединений.

1. P. Kavanagh, A. Grigoryev, S. Savchuk, I. Mikhura, A. Formanovsky. UR-144 in products sold via the Internet: Identification of related compounds and characterization of pyrolysis products. // Drug Testing and Analysis. 2013. DOI: 10.1002/dta.1456.

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТАБОЛИТОВ ПСИХОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ('SPICE') В МОЧЕ МЕТОДАМИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.

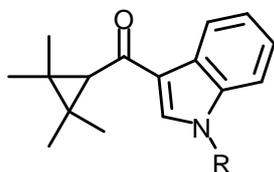
1. UR-144, АКВ-48, РВ-22 И РВ-22F

¹Григорьев А.М., ¹Мельник А.А., ²Савчук С.А.

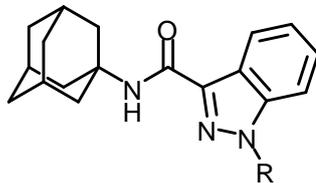
¹Белгородское бюро судебно-медицинской экспертизы, г. Белгород, E-mail chrzond4250@yandex.ru

²Национальный научный центр наркологии МЗ, г. Москва

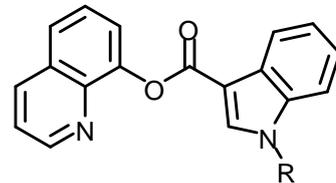
Соединения, обладающие каннабимиметической активностью, синтезируют в процессе поиска безопасного фармакологического заменителя Δ^9 -тетрагидроканнабинола (ТГК) – психоактивного компонента конопли (*Cannabis sativa*), а также для исследования рецепторно-эффektorных каннабиноидных систем. Начиная с конца 2008 г. синтетические каннабимиметики обнаруживают в составе растительных и резиноподобных смесей («Spice», «спайсы»), продуцирующих при курении характерные психоактивные эффекты, сходные с действием ТГК. Значительное количество каннабимиметиков, синтезированных к настоящему времени определяет важнейшую особенность их рынка: введение законодательных ограничений на использование определенных соединений приводит лишь к смене ассортимента. Гидрофобный характер молекул большинства каннабимиметиков способствует быстрому и почти полному метаболизму, следствием которого является отсутствие (или крайне малое содержание) исходных соединений в моче курильщиков. Следовательно, постановка аналитической задачи включает обнаружение и идентификацию метаболитов каннабимиметиков для использования в качестве маркеров употребления. В данной работе представлены решения, касающиеся новых соединений, имеющих значительные структурные различия:



UR-144 (R = *n*-C₅H₁₁)



АКВ-48 (R = *n*-C₅H₁₁)



РВ-22 (R = *n*-C₅H₁₁)

РВ-22F (R = *n*-C₅H₁₀F)

Эксперимент: Деконъюгацию метаболитов в образцах мочи выполняли кислотным, основным и ферментным способами, после чего проводили жидкостную или твердофазную экстракцию. Идентификацию выполняли методом газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии в режиме электронной и электрораспылительной ионизации, соответственно. Для ГХ-МС образцы дериватизировали триметилсилилированием и метилированием.

Результаты: Для всех исходных соединений были найдены мочевые метаболиты, идентифицированные двумя хромато-масс-спектрометрическими методами и пригодные для использования в качестве основных и подтверждающих маркеров употребления. В случае UR-144 это продукты моногидроксилирования N-пентильной цепи и тетраметилциклопропанового (ТМЦП) остатка, а также продукты гидролиза ТМЦП. Употребление АКВ-48 устанавливается обнаружением продуктов моногидроксилирования адамантанового остатка. Для сложных эфиров РВ-22 и РВ-22F наиболее удобно обнаружение продуктов омыления.

**ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТАБОЛИТОВ ПСИХОАКТИВНЫХ
КОМПОНЕНТОВ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ('SPICE') В МОЧЕ
МЕТОДАМИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.
2. AM-2233**

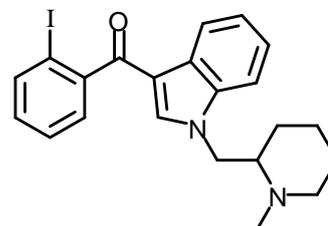
¹Григорьев А.М., ¹Мельник А.А., ²Савчук С.А.

¹Белгородское бюро судебно-медицинской экспертизы, г. Белгород, E-mail
chrzond4250@yandex.ru

²Национальный научный центр наркологии МЗ, г. Москва

AM-2233, относящийся к группе бензоиндольных каннабимиметиков, был идентифицирован в 2012 г. как психоактивный синтетический компонент курительных смесей (спайсы). Важнейшей особенностью структуры AM-2233, отличающей его от всех каннабимиметиков, обнаруженных ранее на рынке наркотических средств, следует считать наличие атома третичного алифатического азота, протонируемого в нейтральных и кислых средах и повышающего гидрофильный характер молекулы.

Эксперимент: Деконъюгацию метаболитов в образцах мочи выполняли кислотным и ферментным способами, после чего проводили жидкостную или твердофазную экстракцию. Идентификацию выполняли методом газовой (ГХ-МС) и жидкостной (ЖХ-МС/МС) хромато-масс-спектрометрии в режиме электронной и электрораспылительной ионизации, соответственно. Для ГХ-МС образцы дериватизировали триметилсилилированием.



AM-2233 ($[M] = 458$)

Результаты: В 12-ти исследованных образцах мочи человека обнаружили 5 метаболитов AM-2233 (Рис. 1), идентифицированных как продукты N-деметилирования (**M1.1**, $[M] = 444$), N-деалкилирования (**M2.1**, $[M] = 347$) и N-деалкилирования, совмещенного с моногидроксилированием при расположении гидроксильных групп на индольном остатке (**M3.1-M3.3**, $[M] = 363$). Основным мочевым метаболитом является N-деметилированная форма (**M1.1**), и его обнаружение методами ГХ-МС или ЖХ-МС/МС наиболее удобно для установления факта приема AM-2233. Моногидроксилированные метаболиты, характерные для большинства N-алкилиндольных каннабимиметиков не были найдены. Исходный неизмененный AM-2233 был обнаружен во всех образцах мочи, хотя относительная интенсивность его сигналов невелика. Наличие исходного соединения в образцах было объяснено повышенной (по сравнению с иными распространяемыми каннабимиметиками) гидрофильностью AM-2233.

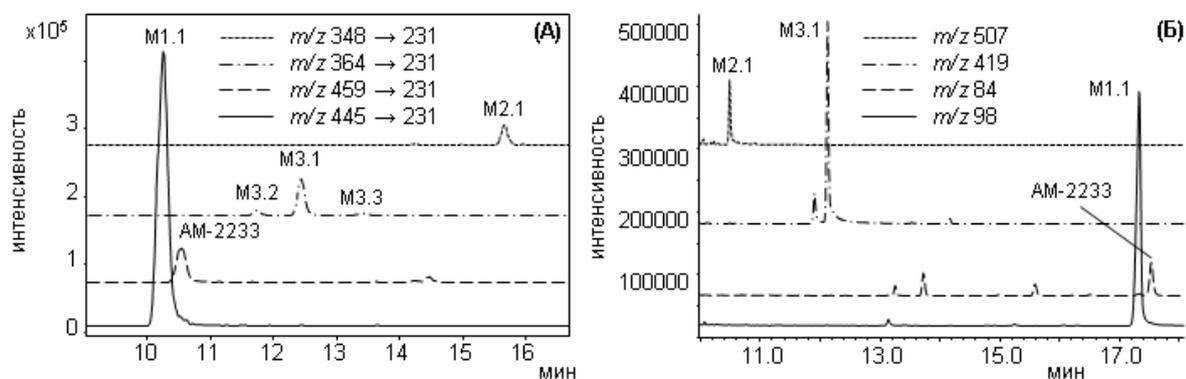


Рис. 1. Хроматограммы метаболитов AM-2233 в моче человека: ЖХ-МС/МС (А), ГХ-МС (Б).

**ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТАБОЛИТОВ ПСИХОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ('SPICE') В МОЧЕ МЕТОДАМИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.
3. АВ-001**

¹Григорьев А.М., ¹Мельник А.А., ²Kavanagh P., ³Савчук С.А.

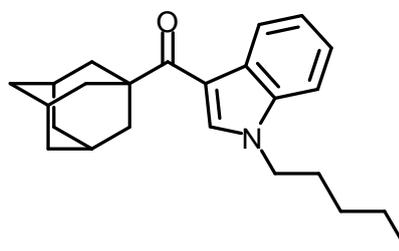
¹Белгородское бюро судебно-медицинской экспертизы, г. Белгород, E-mail chrzond4250@yandex.ru

²Department of Pharmacology and Therapeutics, Trinity College, Dublin, Ireland

³Национальный научный центр наркологии МЗ, г. Москва

Адамантоиндолный каннабимиметик АВ-001 впервые был идентифицирован как компонент психоактивных продуктов (в т.ч. курительных смесей), продаваемых в Ирландии. Это первое из обнаруженных соединений, имеющее в своей структуре адамантановый остаток.

Эксперимент: Деконъюгацию метаболитов в образцах мочи выполняли кислотным и ферментным способами, после чего проводили жидкостную или твердофазную экстракцию. Для идентификации использовали методы газовой (ГХ-МС) и жидкостной (ЖХ-МС/МС) хромато-масс-спектрометрии в режиме электронной и электрораспылительной ионизации, соответственно. Для ГХ-МС образцы дериватизировали триметилсилилированием.



АВ-001 ($[M] = 349$)

Результаты: В 43-х исследованных образцах мочи человека обнаружили 60 метаболитов АВ-001; некоторые из которых указаны на Рис. 1. Эти соединения идентифицировали как продукты моногидроксилирования (**M1**, $[M]=365$), дигидроксилирования (**M2**, $[M]=381$), тригидроксилирования (**M3**, $[M]=397$), гидроксилирования и образования карбонильной группы или двойной связи на N-пентильной цепи (**M4**, $[M]=379$), N-деалкилирования, совмещенного с моногидроксилированием (**M5**, $[M]=295$) или дигидроксилированием (**M6**, $[M]=311$). Для определения факта приема АВ-001 наиболее удобны метаболиты, моногидроксилированные по адамантановому остатку (**M1.1-M1.3**). Исходный АВ-001 не был обнаружен ни в одном из образцов.

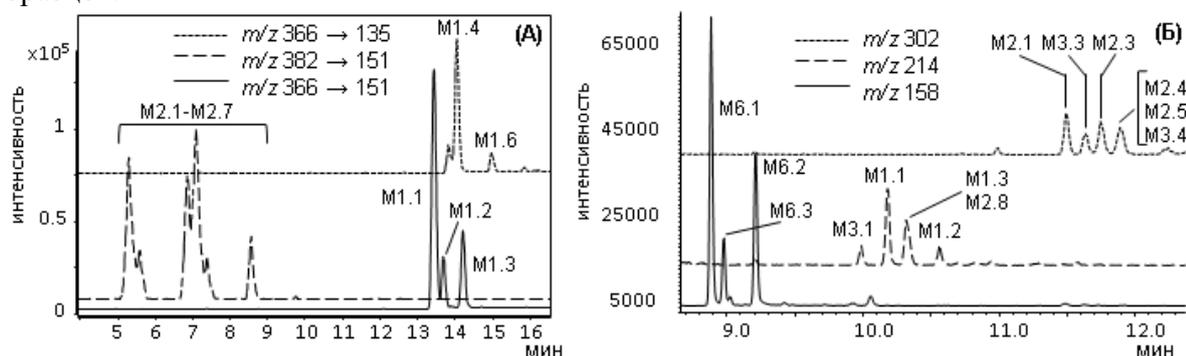


Рис. 1. Хроматограммы метаболитов АВ-001 в моче человека: ЖХ-МС/МС (А), ГХ-МС (Б).

1. A. Grigoryev, P. Kavanagh, A. Melnik. The detection of the urinary metabolites of 3-[(adamantan-1-yl)carbonyl]-1-pentylindole (AV-001), a novel cannabimimetic, by gas chromatography-mass spectrometry. // Drug Testing and Analysis. 2012. 4. 519–524.

№ 50
ХЕМОМЕТРИКА В СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ:
ВОЗМОЖНОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ

Монахова Ю.Б.^{1,2}, Лахенмайер Д.В.², Кубалла Т.², Цикин А.М.¹, Муштакова С.П.¹
¹Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Институт химии,
Саратов, Россия

²Химико-ветеринарная научно-исследовательская лаборатория г. Карлсруэ, Карлсруэ,
Германия

E-mail: yul-monakhova@mail.ru

В настоящее время качественный и количественный спектроскопический анализ часто сильно страдает из-за чрезмерного упрощения данных эксперимента аналитиками, вследствие того, что иногда бывает концептуально сложно анализировать большой набор переменных (в ЯМР спектроскопии сигнал обычно измеряется на нескольких десятках тысячах переменных – химических сдвигов). Этот факт приводит к тому, что для интерпретации используется только небольшая часть экспериментальных данных, о которой у аналитика уже существуют априорные знания, тем самым, ограничивая шансы на открытия и инновации. Другим затруднением часто оказывается перекрывание полос компонентов между собой.

Решением описанных выше проблем в спектроскопии является применение различных хемометрических методов анализа экспериментальных данных. На сегодняшний день вниманию аналитиков предложен большой арсенал хемометрических методов, практически все из которых могут быть использованы для анализа спектроскопических данных. Это, во-первых, методы, направленные на упрощение сложных и массивных наборов данных и поиск в них скрытых закономерностей (метод главных компонент, МГК). Во-вторых, методы классификации и дискриминации объектов, которые, в свою очередь, можно разделить на так называемую классификацию без обучения (unsupervised) и классификацию с обучением (supervised), например, линейный дискриминантный анализ (LDA) и формальное независимое моделирование аналогии классов (SIMCA). В целях количественного анализа соединений (в случае, сильного перекрывания сигналов или невозможности непосредственного наблюдения сигналов аналита) используются регрессия на главные компоненты (PCR), проекции на латентные структуры (PLS), автомодельное разделение кривых (MCR-ALS), а также метод независимых компонент (ICA).

В докладе будут рассмотрены разнообразные практические примеры по применению вышеописанных методов в спектроскопической практике анализа пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и объектов окружающей среды. Наши исследования показали, что сочетание спектроскопии и хемометрики представляет собой надежный инструмент, в частности, для определения географического и видового происхождения продуктов питания, а также проверки их подлинности и маркировки. Кроме того, нами установлено, что эффективным приемом повышения качества хемометрических моделей является совместный анализ данных с различных аналитических платформ. Спектроскопические методы (УФ, ИК, ЯМР, флуоресценция) в сочетании с методами независимых компонент и автомодельного разделения кривых также успешно использованы для количественного определения веществ в смесях сложного состава, сигналы которых перекрываются с полосами других соединений.

№ 51
**ОПТИМИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЦИФРОВОЙ СПЕКТРОГРАФИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОСОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИДКИХ ОБРАЗЦАХ**

Дробышев А.И., Савинов С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
[*s.sergei.s@mail.ru*](mailto:s.sergei.s@mail.ru)

В последние десятилетия для проведения элементного анализа жидких объектов наиболее востребованными спектральными методами являются атомно-эмиссионный спектральный анализ с атомизацией и возбуждением спектра проб в индуктивно-связанной плазме (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией проб в графитовой печи (ААС-ГП). АЭС-ИСП является многоэлементным методом, но по чувствительности он уступает ААС-ГП. Кроме того, для проведения анализа требуется, как правило, более 1 мл пробы. И, наконец, к пробе предъявляются жесткие требования в отношении вязкости и солевого фона (т.е. для многих объектов необходима стадия пробоподготовки). ААС-ГП обладает высокой чувствительностью и возможностью анализа весьма малых объемов проб (10 мкл), но является одноэлементным методом и поэтому не применим для решения задач, требующих одновременного определения большого числа элементов.

Развивающемуся в настоящее время направлению в медицине и экологии – микроэлементной диагностике – для получения информации, в частности, о содержании микроэлементов в биологических жидкостях требуются высокочувствительные, многоэлементные и к тому же универсальные в отношении матричных компонентов методы, позволяющие проводить анализ проб малого объема (менее 1 мл). Одним из перспективных методов, отвечающих данным требованиям, является атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ малых объемов жидких проб в дуговом разряде методом испарения и возбуждения спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода.

Разработка методики и выполнение анализов проводились на установке МФС-8, модернизированной фотодиодной линейкой МАЭС (производство «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). Электропитание дуги переменного тока осуществлялось от генератора ИВС-28.

В докладе приводятся результаты исследований по способу подготовки электродов к анализу, оптимизации условий атомизации и возбуждения спектра пробы, по выбору параметров регистрации спектра и ширины входной щели спектрального прибора, а также по способам выделения и расчета аналитического сигнала.

Разработанная методика позволяет в единых условиях определять концентрации широкого круга элементов в различных по природе жидких объектах и твердых образцах (после их минерализации) на уровне концентраций единиц нг/мл.

№ 52
КУРС ЦИФРОВОГО СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
В МАГИСТРАТУРЕ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ СПбГУ

Дробышев А.И., Савинов С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
s.sergei.s@mail.ru

Кафедра аналитической химии Химического факультета СПбГУ включает 9 научно-учебных групп, среди которых группа оптической атомной спектроскопии, развивающая методы атомно-эмиссионного анализа с использованием цифровой регистрации изображения спектра с помощью детектора МАЭС (производство «ВМК-Оптоэлектроника»). Поскольку такие детекторы осуществляют регистрацию спектров и обработку спектральной информации на основе цифровых технологий, то спектральные приборы, оснащенные ими, становятся цифровыми спектрографами, а направление их применения можно обозначить как "атомно-эмиссионная цифровая спектрография".

На основе данного термина был разработан и с 2012 года введен в учебный план магистратуры (по профилю «Аналитическая химия») новый предмет «Цифровой спектрографический анализ». Необходимость создания данного курса продиктована не только интенсификацией использования полупроводниковых детекторов, но и появлением новых возможностей спектрального анализа при их применении.

В основу курса лекций была положена программа по атомной спектроскопии, читаемая студентам 4 курса сотрудниками группы. Однако, в нее был внесен ряд изменений, а именно: перестроен и существенно увеличен раздел, посвященный способам регистрации спектра; раздел о спектральных приборах дополнен влиянием аппаратных параметров на аналитический сигнал (поскольку регистрация с помощью МАЭС позволяет проследить данное влияние, которое недостаточно полно описывается в классических учебниках); переработан раздел о методических аспектах спектрального анализа с уклоном в сторону компьютерной обработки аналитического сигнала и автоматизации эксперимента; увеличена часть, описывающая методы атомно-абсорбционного спектрального анализа (в варианте одновременного многоэлементного определения с использованием источников сплошного спектра).

Существенные изменения были внесены и в перечень практических задач. В частности, добавлены работы, способствующие усвоению основ метода (изучение аппаратного контура спектральных линий и определение разрешающей способности прибора при различной ширине входной щели; изучение влияния параметров детектирования на аналитические характеристики метода), а также работы по качественному и количественному определению (расшифровка спектра в цифровом варианте в сравнении с фотоспектрографией; экспрессный качественный анализ порошковых проб; автоматизированный количественный анализ металлов и сплавов).

Такие достоинства цифровой регистрации, как простота и экспрессность получения аналитического сигнала, позволили ввести в цикл практических работ задачу по определению элементного состава конкретных объектов (биологических, природных, пищевых, промышленных), начиная с выбора и оптимизации методики и заканчивая получением данных о содержании элементов в реальной пробе (что было невозможно ранее ввиду ограниченного числа учебных часов).

Таким образом, появление детекторов МАЭС на кафедре аналитической химии Химического факультета СПбГУ послужило толчком к разработке нового курса по спектральным методам, который качественно отличается от предшествующих и позволяет обучать и выпускать магистров-аналитиков, владеющих современными методами оптической спектроскопии в элементном анализе.

**ИМПРИНТИНГ СИМАЗИНА В НАНОСФЕРЫ ОКСИДА ТИТАНА (IV)
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА**

Бырина Е.Ю., Ветрова О.Ю., Петрова Ю.Ю., Попков А.С.

Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, г.Сургут, famfour@mail.ru

Композиты – закономерный этап развития сенсорных материалов, которые проходят путь от односоставных (полимерные пленки, полупроводниковые кристаллы, полиэлектролитные мультислои и др.) к комбинированным, обладающим более широкими возможностями, в частности, позволяющим эффективно объединять в одной системе стадии концентрирования и определения аналита. Для селективного концентрирования органических соединений давно стремятся использовать молекулярно-импринтированные сорбенты. В основе метода их получения лежит самоорганизация низкомолекулярного мономера вокруг темплата и дальнейшая фиксация этой структуры за счет полимеризации (или сшивки готового полимера), причем полимер может быть как органическим, так и неорганическим. По молекулярному импринтингу опубликовано около 3 тыс. работ. В последнее время исследователи перешли от молекулярного импринтинга в массе к импринтингу в наночастицы оксидов полупроводников, например, в наносферы оксида титана(IV) с использованием золь-гель метода. В этом случае в присутствии органических темплатов, способных напрямую или косвенно образовывать предкомплекс с алкоксидами титана, на исходных наночастицах в процессе золь-гель синтеза нарастают новые слои оксидов титана с отпечатками, так называемыми сайтами, темплата. После промывки такие носители можно использовать в качестве высокоселективных сорбентов.

В данной работе после проведения золь-гель синтеза в присутствии в качестве темплата симазина, пестицида триазинового ряда, и инкубирования при температуре не более 4°C в течение суток получили белый осадок, который медленно отфильтровали и промыли толуолом, насыщенным водой. Полученный TiO₂ сушили в термостате при температуре 50-60°C. На ИК-спектре образца TiO₂, импринтованного симазинном, хорошо видны полосы, характерные для симазина: 1068, 1109, 1369 (C – N), 1438, 1632 (ароматический цикл триазина) и 2973 (C – H) см⁻¹. В течение нескольких дней последовательно промывали TiO₂ 1% HCl в ацетоне 3 раза. После каждой промывки снимали ИК-спектр высушенного TiO₂ и УФ-спектр промывного раствора. После 3 промывки вышеуказанных пиков на ИК не наблюдаем и вид спектра принтованного приближается к контрольному, полученному золь-гель синтезом в отсутствие темплата. На УФ-спектрах промывных растворов видно, что симазин вымывается из импринтованного TiO₂ через 3 промывки. Для проверки присутствия сайтов в полученном после молекулярного импринтинга в TiO₂ провели сорбцию из спиртового раствора симазина. Сорбцию проводили в статических условиях при перемешивании в течение 1 ч. Было показано, что сорбция симазина на TiO₂ после молекулярного импринтинга выше, чем на контрольном.

**ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ТИПА ОТРАВЛЯЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА (ЗОМАНА)
ПО ПРОДУКТАМ ЕГО ДЕСТРУКЦИИ В РАМКАХ ПРОЦЕДУР КОНВЕНЦИИ**

Гольшиев М.А.

*Научно-исследовательский центр (Федерального управления по безопасному хранению
и уничтожению химического оружия), г. Москва, pipl2007@mail.ru*

Уничтожение запасов химического оружия (ХО) в Российской Федерации находится на завершающем этапе. Согласно процедурам «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» (далее - Конвенция) обязательным этапом международной проверки деятельности по уничтожению химического оружия (ХО) на объектах по уничтожению ХО является идентификация и подтверждение подлежащих уничтожению отравляющих веществ (ОВ). В настоящее время идентификация ОВ на всех российских объектах по уничтожению ХО осуществляется на основе отбора проб ОВ непосредственно из корпусов уничтожаемых боеприпасов с последующим проведением хромато-масс-спектрометрического анализа отобранной пробы и ее идентификацией по существующим библиотекам масс-спектров. Однако при уничтожении изделий сложной конструкции (ИСК) в снаряжении зоманом идентификация непосредственно по исходному ОВ невозможна, так как указанные изделия снаряжены как взрывчатыми, так и токсичными веществами. В связи с этим процесс уничтожения ИСК полностью автоматизирован для обеспечения максимальной безопасности и исключения возможности несанкционированного (случайного) аварийного подрыва изделий во время технологического процесса. При использовании данной технологии подтверждение типа ОВ возможно только в полученной реакционной массе (РМ) после расснаряжения боеприпаса и детоксикации ОВ.

Проведенный анализ соединений, образующихся в результате реакции детоксикации зомана 80 % водным раствором моноэтаноламина (МЭА), показал наличие в РМ следующих продуктов деструкции, которые принципиально возможно использовать в качестве маркеров для подтверждения типа ОВ при уничтожении ИСК: О-пинаколилметилфосфонат, О,О'-дипинаколилметилфосфонат, метилфосфоная кислота (МФК) и фторгидрат МЭА, образующийся при разрыве связи Р-Ф. Поскольку только диэфиры МФК могут быть определены прямым газохроматографическим анализом, то для перевода соединений кислого характера, содержащихся в РМ, был выбран метод дериватизации с использованием реактива BSTFA. В ряде проведенных экспериментов по оптимизации условий пробоподготовки установлено, что хроматографирование МФК не стабильно, а количество времени, затрачиваемое на технологический процесс детоксикации зомана не достаточно для образования значительных количеств О,О'-дипинаколилметилфосфоната, в связи с чем, использование данных соединений в качестве маркеров для идентификации зомана в рамках процедур Конвенции не целесообразно. Поскольку характер алкильного радикала в молекуле О-пинаколилметилфосфоната однозначно указывает на структуру исходного соединения - зомана, именно поэтому данное соединение выбрано в качестве индивидуального химического маркера. Фторгидрат МЭА при данных условиях пробоподготовки и условиях хроматографирования не отделяется. Для определения данного соединения проведены дополнительные экспериментальные исследования по разделению данного соединения в пробе. Для этого был изменен ввод образца с делением потока (split) 1:10. Учитывая тот факт, что кислые продукты гидролиза зомана с 80 % водным раствором МЭА останутся в водной фазе, для их экстракции был выбран наиболее подходящий растворитель – хлористый метилен. Данные условия хроматографирования оптимальны для определения в РМ как фторгидрата МЭА, так и О-пинаколилметилфосфоната.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАСШИРЕНИЮ СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ГЕОАНАЛИЗЕ КОЛЛЕКЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД

*Васильева И.Е., Сулопарова В.Е., Персикова Л.А., Шабанова Е.В., Манохина С.Н.,
Шибанов В.А., Бусько А.Е., Забанов Ю.А.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии
им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
г. Иркутск, E-mail: vasira@igc.irk.ru*

Необходимым условием получения достоверной аналитической информации по определению химического состава многокомпонентных минеральных веществ и других природных объектов в различных областях науки, промышленности и сельского хозяйства является использование стандартных образцов (СО) состава для градуирования и поверки средств и способов измерения, аттестации методик анализа, контроля качества результатов.

Работы по созданию в ИГХ СО РАН коллекции многоэлементных стандартных образцов состава природных сред [1, 2] были начаты в 70-х годах 20 века под руководством профессора С.В. Лонциха и продолжаются до настоящего времени. Коллекция включает более 40 стандартных образцов состава природных и техногенных минеральных веществ, материалов растительного и животного происхождения, аттестованных как государственные, отраслевые или стандарты предприятия – ГСО, ОСО или СОП, соответственно. Номенклатура СО, разработанных в ИГХ СО РАН, ориентирована на обеспечение единства измерений в геоанализе для достижения целей устойчивого развития территорий и рационального природопользования.

За последнее 10-15 лет в лабораториях широкое распространение получили многоэлементные высокопроизводительные методы анализа, использующие аналитические навески менее 0.1 г и сопровождаемые современными системами пробоподготовки. В связи с этим приобрели актуальность проблемы снижения представительной массы навески СО, планирования экспериментов по обеспечению прослеживаемости результатов анализа в условиях отсутствия или наличия адекватных по составу национальных и международных референтных материалов, согласованности национальных коллекций СО.

По этим причинам в ИГХ СО РАН развитие коллекции многоэлементных СО включает работы по аттестации новых типов СО (субщелочной гранит СГ-4, шпинелевый лерцолит ЛШЦ-1, терригенный ил СГХ-7), в том числе с низкими содержаниями примесных элементов (сыннырит ССн-1, микроклин МИ-1); увеличению числа аттестованных элементов для материала существующих образцов (СГ-1А, БИЛ-2, СИ-2 и др.); по оценке стабильности материала СО при длительном хранении после изготовления. Планируется разработка комплектов СО для градуирования и контроля правильности результатов микроанализа с использованием рентгеновского и лазерного излучения; для аттестации скрининговых аналитических методик, обеспечивающих одновременное определение валового (общего) элементного и фазового состава образцов, а также размеров частиц этих фаз, например, для автоматической минералогии или агрохимических исследований.

1. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука, 1988.

2. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред, разработанных в ИГХ СО РАН // <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> [28.04.2013].

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКСИНОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВЬЕТНАМА

Кудрявцева А.Д., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С.

Институт проблем экологии и эволюции РАН, Москва, eco-analit@mail.ru

Результаты определения ПХДД/Ф в куриных яйцах из частных хозяйств из 10 провинций Вьетнама (10 переменных (суммы концентраций токсичных и нетоксичных ПХДД и ПХДФ со степенью хлорирования от 4 до 10) для 26 образцов) были обработаны с помощью метода главных компонент. Получены три главные компоненты с вкладом в дисперсию 71,1%, 14,2% и 10,2% соответственно.

На рис.1 приведены значения первой и второй главных компонент для каждого образца. Типичный профиль конгенеров в образцах с относительно низкими уровнями загрязнения соответствует наличию всех конгенеров, что не отвечает какому-то характерному профилю, как, например, у Оранжевого Агента (ОА) (преобладание 2,3,7,8-ТХДД – ближе всего к нему образец из хозяйства вблизи аэродрома в г. Биень Хоа) или пентахлорфенола (преобладание ОХДД). По значению первого фактора образец, отобранный вблизи аэродрома в г. Биень Хоа (1), где производилась заправка самолетов ОА, заметно отличается от всех прочих. Кроме того, значения этого фактора почти для всех образцов, отобранных в Южном Вьетнаме, лежат в левой части графика, т.е. имеют значения этого фактора меньше, чем для образцов из Северного Вьетнама. Учитывая тот факт, что в большинстве случаев образцы из Южного Вьетнама характеризуются более высокими концентрациями ПХДД/ПХДФ и большим относительным вкладом 2,3,7,8-ТХДД, можно предположить, что здесь имеет место вторичное загрязнение Оранжевым Агентом. По значениям второго фактора от основной массы образцов отличаются образец из аэродрома г. Биень Хоа (1) и образец из провинции Кон Тум, расположенной в северной части Южного Вьетнама (2).

Таким образом, применение метода главных компонент позволило установить, что образцы из Южного Вьетнама, где производилась обработка ОА, отличаются от образцов из Северного Вьетнама не только повышенным содержанием ПХДД/Ф, но и характером распределения конгенеров, что позволяет сделать предположение о различии в источниках загрязнения.

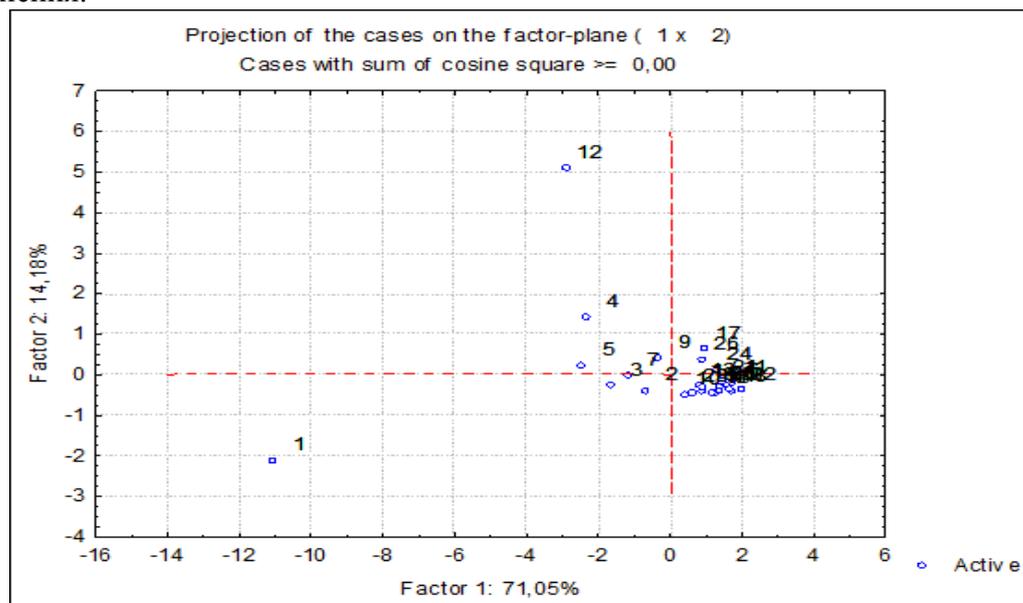


Рис.1. Значения первой и второй главных компонент образцов.

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ОГНЕУПОРОВ И ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА (III), КАЛЬЦИЯ И КРЕМНИЯ МЕТОДОМ АЭС ИСП

Якубенко Е. В., Войткова З. А., Ермолаева Т. Н.

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, alyenka13@yandex.ru

Магнезиальные огнеупорные материалы, доломиты широко применяются в металлургической промышленности для изготовления химически и термически стойких защитных покрытий и содержат такие компоненты как MgO (16 – 98 %), CaO (до 36 %), SiO₂ (до 12 %), Fe₂O₃ (до 4,5 %), Al₂O₃ (до 6 %). Продолжительность анализа магнезиальных огнеупорных материалов, доломитов лимитируется стадией пробоподготовки (ГОСТ 2642.7-8), включающей длительные, трудоёмкие операции высокотемпературного сплавления со смесью Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂B₄O₇ (1:1:1), отделения полуторных оксидов осаждением уротропином или аммиаком для последующего объёмного определения MgO.

Интенсифицировать процесс разложения, повысить его экономичность и безопасность позволяет микроволновый нагрев реакционной смеси в автоклаве. В работе использовали систему для микроволнового разложения Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS (Италия) с автоклавами ротора высокого давления HPR – 1000/10S. Исследованы условия микроволнового разложения проб: состав растворителя, условия нагрева. Навеску проб магнезитов марок ПУ-1, ПУ-4, ПУ-3, ПУ-6, ПУГС-ПА, DTRM-83, DALGUN M-852, доломита сырого марки ДСМ-2, стандартных образцов (СО) К4г, К6в массой 0,1 г разлагали в 10,75 мл смеси кислот состава HCl, HNO₃, H₃PO₄, HF, H₃BO₃ (3:1:1:0,125:0,25). Во избежание вскрытия автоклавов и потери кремния в виде летучего SiF₄ предложен ступенчатый нагрев смеси до 230°C с выдержкой при заданной температуре в течение 30 мин (мощность магнетрона 1000 Вт). Показано, что для достижения полноты вскрытия проб и для предотвращения образования нерастворимых продуктов реакций (MgF₂, Ca[SiF₆], [AlF₆]³⁻) целесообразно проводить разложение в 2 этапа. На первом этапе в 10 мл смеси HCl, HNO₃, H₃PO₄ происходит деструкция проб и образование аморфного осадка Si(OH)₄•2H₂O, а на втором – перевод Si в раствор и связывание избытка HF в HBF₄ при добавлении 0,75 мл смеси HF, H₃BO₃ (4 % масс.). Экспериментально установлено, что деструкция огнеупоров марок ПУ-1, ПУ-4, ПУ-3, ПУ-6, DTRM-83, доломита сырого ДСМ-2 (γ-Al₂O₃ менее 2 %) может осуществляться в смеси кислот без H₃PO₄. Таким образом, общее время пробоподготовки составляет 90 мин (длительность пробоподготовки по ГОСТ 2642 – 180 мин).

Содержание MgO, SiO₂, Fe₂O₃, CaO, Al₂O₃ определяли методом АЭС ИСП (iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Scientific – США). Выбраны степень разбавления образца, обеспечивающая наилучшую аналитическую чувствительность определения компонентов (1:10000), рабочие длины волн (Ca II 317,933; Fe II 238,204; Mg II 285,213; Al I 396,153; Si I 251,611) и линии внутреннего стандарта (Y II 242,220; Y I 362,094), свободные от спектральных наложений. Градуировочный график строили с применением растворов искусственных смесей в координатах относительная интенсивность – концентрация определяемого компонента.

Правильность разработанной методики подтверждена путём анализа СО и сопоставления результатов с данными, полученными с применением рекомендованных ГОСТ 4642 методик. Общая продолжительность анализа сокращена в 4 раза.

**МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА
СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ КАК ЭЛЕМЕНТ ПРОГРАММЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА
ИНСТИТУТА ПРОБЛЕМ МОНИТОРИНГА ФГБУ «НПО «ТАЙФУН» Г. ОБНИНСК**

*Самсонов Д.П., Хомушку Г.М., Кочетков А.И., Пасынкова Е.М., Коноплев А.В.
ФГБУ «НПО Тайфун», г.Обнинск, khomushku@typhoon.obninsk.ru*

Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) представляют собой особую группу органических веществ, включающую представителей различных классов соединений, объединяемых опасными биологическими свойствами и стойкостью в окружающей среде (ОС). Мониторинг СОЗ является частью программы мониторинга загрязняющих веществ в объектах ОС, проводимого институтом проблем мониторинга (ИПМ) ФГБУ «НПО Тайфун» г. Обнинска. В лаборатории №5 ИПМ разработаны и используются методы анализа таких СОЗ, как полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны (ПХДД\ПХДФ), полихлорбифенилы (ПХБ), полибромированные дифениловые эфиры (ПХДЭ), хлорорганические пестициды (ХОП) в различных объектах ОС - воздухе, почве, воде, биоте.

Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) являются неотъемлемым элементом программы контроля качества испытательной Лаборатории №5 ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун». В докладе представлены результаты наиболее крупных из 20-ти международных МСИ в области анализа СОЗ, в которых лаборатория принимала участие в 1998-2013 гг. Многие из них проводятся в рамках программ мониторинга Арктики – Программа арктического мониторинга и оценки состояния окружающей среды АМАР (Arctic Monitoring and Assessment Programme), Программа по изучению воздействия загрязняющих веществ в северных районах NCP (Northern contaminants program). В Программе АМАР RING TEST лаборатория № 5 участвует ежегодно с 2001 г и является единственной российской лабораторией, в Программе NCP - с 2008 г. Приведены результаты международных МСИ, организуемых Consorzio I.N.C.A (Объединенный центр по изучению химии окружающей среды, Италия), в которых участвуют более 50 лабораторий. Объекты анализа – летучая зола, отходы производства, грудное молоко, аналиты - ПХДД\ПХДФ, ПАУ, ХОП, ПХБ. Приведены результаты МСИ Quasimeme (Quality Assurance of information in Marine Environmental monitoring)- Контроль качества информации, получаемой при мониторинге морских объектов, координатором которой является Wageningen University and Research Centre, Нидерланды. Лаборатория №5 ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун» успешно участвует в МСИ, проводимых ФГУП «УНИИМ», по определению ПХДД\ПХДФ в объектах ОС.

Участие в МСИ позволяет оценить качество работы лаборатории и ее место среди других, существенно облегчить прохождение процедуры аккредитации и инспекционного контроля, привлечь потенциальных заказчиков, в том числе – при участии в тендерах и конкурсах по выбору наиболее компетентных лабораторий. Участие в МСИ – необходимое условие успешного функционирования аналитической лаборатории. Лаборатория №5 ФГБУ «НПО «Тайфун» внесена в банк данных ЮНЕП –“UNEP databank of laboratories analyzing persistent organic pollutants "POPS LABORATORY DATABANK".

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ
РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ**

Пахомова О.А.¹, Мокишина Н.Я.², Зыков А.В.¹, Коренман Я.И.¹

¹ *Воронежский государственный университет инженерных технологий*

² *ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», г. Воронеж*

E-mail: moksnad@mail.ru

Аминокислоты и витамины относятся к пищевым факторам, которые, присутствуя в небольших количествах в пище, обеспечивают нормальное протекание биохимических и физиологических процессов путем участия в регуляции обмена целостного организма. Объекты исследования – ароматические и алифатические аминокислоты, аскорбиновая и никотиновая кислоты, витамины группы В. Цель работы – раздельное определение аминокислот и витаминов в бинарных и тройных смесях для контроля их содержания в пищевых продуктах и фармпрепаратах.

Определение витаминов проводили в следующих поливитаминных комплексах: «Комбилипен Табс» (ОАО «Фармстандарт-УфаВИТА», Россия), «Нейромультивит» («Ланнахер Хайльмиттель ГмбХ», Австрия), «Алфавит Школьник» (ЗАО «Аквион», Россия), аминокислот - в препаратах «Anabolys Fuele» (ОАО «Стимедсорб, Россия»), «Метионин» (ООО «ОЗОН» и ОАО «Стимедсорб», Россия).

Известно, что ароматические аминокислоты и изученные витамины способны поглощать оптическое излучение только определенной области спектра. Нами установлены спектральные характеристики индивидуальных аминокислот и витаминов, содержащихся в их бинарных и тройных смесях. С применением метода Фирордта и градуировочных графиков рассчитаны молярные коэффициенты светопоглощения фенилаланина, тирозина, триптофана, аскорбиновой и никотиновой кислот, витаминов группы В; получены уравнения для расчета концентраций определяемых веществ в смесях. При экстракции аминокислот тройной смесью гидрофильных растворителей установлены некоторые общие закономерности извлечения аминокислот из водно-солевых растворов, получены высокие коэффициенты распределения, 97-98%-ное извлечение при однократной экстракции.

Разделения ароматических аминокислот основано на различиях коэффициентов распределения (D) в системе насыщенный водно-солевой раствор аминокислот – смесь гидрофильных растворителей. Установлено, что коэффициенты D аминокислот зависят от соотношения компонентов в смеси растворителей. Нами оптимизирован состав тройной смеси растворителей методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента и разработаны системы, в которых достигаются максимальные коэффициенты распределения фенилаланина, тирозина и триптофана.

Электрофоретическое определение водорастворимых витаминов проводили на приборе «Капель-105» с применением источника высокого напряжения положительной полярности со встроенным фотометрическим детектором ($U = +25$ кВ, $t = 40$ °С, $\lambda = 200$ и 240 нм, $pH = 9,0$, $P = 50$ мбар) в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). Система капиллярного электрофореза снабжена кварцевым капилляром (полная длина 75 см, эффективная длина 65 см, внутренний диаметр 50 мкм). МЭКХ основана на миграции нейтральных и ионных форм аналитов под действием электрического поля вследствие их различной электрокинетической подвижности и распределении между фазой ведущего электролита и мицеллярной псевдофазой. Для записи и обработки полученных данных применяли программное обеспечение «МультиХром».

№ 61
**ЭКСТРАКЦИЯ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ**

Пахомова О.А.¹, Мокина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹ *Воронежский государственный университет инженерных технологий*

² *ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», г. Воронеж*

E-mail: moksnad@mail.ru

Методом экспертных оценок установлены наиболее перспективные направления исследований в области фармацевтического анализа. Важное направление в них занимают работы по повышению точности и чувствительности анализа. Перспективна разработка унифицированного анализа на основе физико-химических методов для контроля качества лекарственных средств с идентичной химической структурой.

Алифатические и ароматические аминокислоты применяются в качестве терапевтических средств и промежуточных веществ фармацевтического синтеза. Доброкачественность лекарственных средств, содержащих аминокислоты, зависит от степени чистоты исходных продуктов и соблюдения технологического режима производства. Поэтому важным направлением исследований в области фармацевтического анализа является разработка способов контроля качества исходных и промежуточных продуктов получения лекарственных средств (постадийный контроль производства).

Решение задачи возможно методом жидкостной экстракции с применением гидрофильных растворителей. Сведения о количественных характеристиках экстракции физиологически активных соединений необходимы для обоснования условий их извлечения, концентрирования, разделения и селективного определения, в частности, при разработке процессов кристаллизации и непрерывной ферментации.

Применение гидрофильных растворителей, образующих самостоятельную фазу в присутствии высаливателей, обеспечивает не только высокую степень извлечения, но и возможность определения аминокислот в равновесной органической фазе, минуя стадию рекстракции. Изучена экстракция алифатических и ароматических аминокислот из водных растворов тройной смесью гидрофильных растворителей (бутиловый спирт – этилацетат – ацетон).

Концентрат анализировали на системе капиллярного электрофореза «Капель-105» с применением источника высокого напряжения положительной полярности. Содержание тирозина и глицина определяли с помощью встроенного фотометрического детектора при длине волны 254 нм. Запись и обработку полученных данных осуществляли с применением программного обеспечения «МультиХром». Анализ проводили при величине рабочего напряжения +23 кВ и температуре 30 °С. Для разделения тирозина и глицина в капилляре в качестве добавки к фоновому электролиту применяли боратный буферный раствор (рН = 9,18). При таком значении рН аминокислоты существуют в виде анионов и таутомеров с биполярной ионизированной структурой, поэтому возможно получение электрофореграммы тирозина и глицина с четким разрешением. Установлено, что коэффициенты распределения D аминокислот зависят от соотношения компонентов в смеси растворителей. Ранее нами оптимизирован состав тройной смеси растворителей методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента.

При экстракции аргинина, лизина и изолейцина тройной смесью гидрофильных растворителей установлены некоторые общие закономерности извлечения аминокислот из водно-солевых растворов, получены высокие коэффициенты распределения, 97-98%-ное извлечение при однократной экстракции. Разработан способ раздельного определения алифатических и ароматических аминокислот.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОЛИНА, ГИСТИДИНА И МЕТИОНИНА
С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Мокишина Н.Я.,¹ Быковский Д.В.,² Шаталов Г.В.², Цыплухина Ю.В.¹

*¹ ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», г. Воронеж,*

E-mail: moksnad@mail.ru

² Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Производство аминокислот ферментационными, микробиологическими и химическими методами весьма обширно. Это объясняется их широким применением в различных отраслях промышленности. Одна из основных проблем получения аминокислот заключается в полном их извлечении, концентрировании и разделении. Аминокислоты гистидин и метионин являются незаменимыми, пролин входит в состав белков всех организмов.

Требования, предъявляемые к разработке новых методик разделения аминокислот (легкоосуществимость, экспрессность, экономическая и экологическая целесообразность), позволяют применить жидкостную экстракцию с использованием водорастворимых полимеров. Поли-N-винилпирролидон (ПВП), поли-N-винилкапролактан (ПВК) и поли-N-винилимидазол (ПВИ) отличаются высокой комплексообразующей способностью и применяются для выделения и разделения различных биологически активных веществ.

Водорастворимые полимеры синтезированы нами методом радикальной полимеризации в изопропанол. С применением вискозиметрии рассчитана средневязкостная молекулярная масса полученных полимеров ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^5$).

Применение водорастворимых полимеров в качестве экстрагентов возможно только при введении в водную фазу высаливателя (сульфат аммония). Нами изучены системы метионин – пролин – полимер – сульфат аммония и гистидин – пролин – полимер – сульфат аммония. Спектрофотометрическое определение аминокислот при совместном присутствии осуществляли по характеристическим длинам волн: метионин – 209 нм, гистидин – 211 нм, пролин – 450 нм. Экстракцию аминокислот проводили из водно-солевых растворов при разных соотношениях объемов водно-солевой и органической фаз, изменяющихся соответственно от 10:1 до 10:5. Основанием для разделения гистидина и пролина, а также метионина и пролина служат различия в коэффициентах распределения аминокислот в системе насыщенный водно-солевой раствор аминокислот – полимер.

Коэффициенты распределения аминокислот зависят от молекулярной массы полимера, а также от их структуры. Установлено, что фактор разделения двух аминокислот (β) уменьшается в следующем ряду полимеров: ПВП→ПВК→ПВИ. Фактор разделения в системе метионин – пролин находится в интервале 35 – 109, в системе гистидин – пролин 20 – 92. Лучшее разделение аминокислот достигается в системе с ПВП, имеющим средневязкостную молекулярную массу $9,4 \cdot 10^4$, соотношение объемов фаз в экстракционной системе 10:1, фактор разделения при этих условиях составляет 109. Применение ПВК и ПВИ в качестве экстрагентов менее эффективно, величины β для систем метионин – пролин – ПВК и гистидин – пролин – ПВК достигают 70 и 50 соответственно, для аналогичных систем с ПВИ – 45 и 26. Увеличение соотношения объемов фаз в пользу полимеров не приводит к возрастанию фактора разделения аминокислот. Для обоснования межфазного перераспределения аминокислот в изученных системах применен метод ИК-спектроскопии.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ ВОДНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АМИНОКИСЛОТ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Мокшина Н.Я.,¹ Быковский Д.В.,² Шаталов Г.В.², Минаков Д.А.¹

¹ ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», г. Воронеж,

E-mail: moksnad@mail.ru

² Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Изучено межфазное распределение гистидина, метионина и пролина в системах водный раствор – высаливатель – водорастворимый полимер. Установлены оптимальные условия извлечения аминокислот (соотношение объемов фаз, рН водно-солевого раствора, температура, средневязкостная молекулярная масса полимера, его концентрация), рассчитаны количественные характеристики экстракции. В качестве экстрагентов применяли кислородсодержащие водорастворимые полимеры поли-N-винилпирролидон (ПВП), поли-N-винилкапролактан (ПВК), поли-N-винилимидазол (ПВИ), полиакриламид (ПАА), поли-N-винилформамид (ПВФ). Полимеры синтезировали методом радикальной полимеризации в растворе изопропанола при 65 °С с содержанием инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Степень извлечения аминокислот из водно-солевых растворов убывает в ряду ПВИ→ПВК→ПВФ→ПАА→ПВП. Отметим, что существенные различия в экстракционном извлечении индивидуальных аминокислот позволяют осуществлять их разделение и селективное определение спектральными методами при характеристических длинах волн.

Установлены спектральные характеристики водных и водно-солевых растворов аминокислот и водорастворимых полимеров до и после экстракции. УФ-спектры аминокислот и полимеров, а также водной фазы после экстракции регистрировали на приборе «Shimadzu» в интервале длин волн 180-300 нм, длина светопоглощающего слоя 1 см. ИК-спектры анализов, экстрагентов и органической фазы после экстракции снимали на приборе «Bruker Vertex 70», в режиме standart, количество сканов 32, в интервале частот 550-4000 см⁻¹. Спектры люминесценции аминокислот и полимеров, а также водной фазы после экстракции регистрировали с использованием экспериментальной установки, созданной на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR (OceanOptics). В качестве источников возбуждения люминесценции применяли лазерные диоды, излучающие на длинах волн 405 нм и 445 нм, а также лазерный модуль, излучающий на длине волны 532 нм.

Методами УФ- и ИК-спектроскопии установлены структуры распределяемых комплексов, рассчитано количественное содержание анализов в водной и органической фазах, предложены механизмы взаимодействия аминокислот с полимером. На основании смещения характеристических полос поглощения в ИК-спектрах органических фаз при экстракции аминокислот установлено, что взаимодействие функциональных групп аминокислот и полимеров осуществляется за счет водородных связей.

Исследована люминесценция твердых образцов и водно-солевых растворов аминокислот и водорастворимых полимеров до и после экстракции. Следует отметить, что спектр люминесценции метионина и пролина содержит несколько составляющих, что может быть обусловлено формированием различных комплексов аминокислот. Показана перспективность метода люминесцентной спектроскопии для обнаружения аминокислот в водной и органической фазах при их экстракции полимерами, а также для изучения структуры образующихся ассоциатов и комплексов.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Дударев В.И., Климова О.В., Минаева Л.А.

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет,
г.Иркутск, e-mail: vdudarev@istu.edu*

Сорбционное концентрирование следов элементов является одним из важных приемов анализа, позволяющего существенно повышать точность и правильность определений. В качестве сорбирующих материалов обычно применяются гидроксиды металлов, цеолиты, глины, всевозможные гели и золи и т.п. Нами длительное время исследуются углеродные адсорбенты, синтезированные в лабораторных условиях или полученные в промышленных масштабах, которые проявляют сорбционную активность по отношению к различным ионам тяжелых металлов. Адсорбенты имеют развитую пористую структуру и значительную удельную поверхность. В совокупности с высокой термической, механической и химической устойчивостью, эти материалы являются весьма перспективными для решения целого ряда аналитических задач.

Наиболее важными характеристиками адсорбентов являются их селективность и сорбционная емкость по отношению к конкретным ионам металлов. Зависят эти свойства материалов от природы исходного сырья, применяемого для получения адсорбентов и от условий самого их производства. Безусловно, немаловажную роль играют и параметры непосредственного извлечения металлов из тех или иных растворов. Одним из удачных видов сырья для производства адсорбентов являются ископаемые каменные угли. Они изначально содержат в своем составе более двухсот химических соединений, которые при переработке углей создают на поверхности адсорбентов большое количество функционально-активных центров. Именно они и отвечают за селективность извлечения и высокую емкость адсорбентов по отношению к ионам металлов. Избирательное поведение углеродных адсорбентов по отношению, например, к цианистым комплексам золота позволило создать промышленные технологии извлечения золота из растворов, широко используемые во всем мире.

Нами проведены исследования углеродных адсорбентов, полученных из длиннопламенных каменных углей. Материалы представляют собой черные гранулы неправильной формы с размером частиц от 0,5 до 2,0 мм. Суммарная открытая пористость адсорбентов составляет 0,61 см³/г, а удельная поверхность – 550 м²/г. Сорбционную активность изучали по отношению к ионам меди(II), цинка(II), никеля(II), хрома(VI), марганца(II), железа(III). Установлено, что на избирательность извлечения влияют кислотность среды и ионное состояние металлов. Максимальная сорбционная емкость адсорбентов проявляется при таких значениях рН, которые соответствуют началу осаждения гидроокисей, практически для всех рассматриваемых ионов металлов. Исключение составляют ионы хрома(VI), которые адсорбируются в кислой среде. Проведение сорбции ионов металлов при их совместном присутствии в растворе приводит к синергическому эффекту, когда суммарная емкость превышает сумму предельных значений емкости для индивидуальных ионов металлов. При сорбции ионов никеля(II) и хрома(VI) с повышением температуры процесса сорбции наблюдается аномальное возрастание емкости, которое объясняется конкурентным протеканием разложения гидратокомплексов металлов и динамической сорбции. Для всех сорбированных металлов разработаны схемы их кислотной десорбции, позволяющие проводить их разделение и концентрирование. Также разработаны методики фотометрического определения указанных металлов, которые обеспечивают достаточно надежную индикацию и правильность выполнения анализа различных водных растворов.

№ 65
«ГОРЯЧИЕ ОБЛАСТИ» АНАЛИТИЧЕСКОЙ И БИОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ:
КАРТЫ НАУКИ

Мильман Б.Л.¹, Журкович И.К.²

¹ *ФГБУ "НИИ экспериментальной медицины" СЗО РАМН, Санкт-Петербург,*
bmilman@mail.rcom.ru, bormilman@yandex.ru

² *ФГБУН "Институт токсикологии" ФМБА России, Санкт-Петербург,*
zhurkovich@toxicology.ru

В развитии науки особое место занимают ее «горячие области» - в них сосредоточена массовая активность исследователей, ставящих своей целью получение важных новых результатов. Выявление таких областей развития (исследований переднего края, фронтов исследований) входит в круг задач научной политики; они учитываются при планировании научных исследований и управлении ими, непосредственно принимаются во внимание самими исследователями. Значительное место в современном мониторинге передовых исследований отводится картам науки, которые представляют собой символическое изображение ее «горячих областей», тематически связанных между собой.

Построение карт науки осуществляют сложными наукометрическими методами. Основу карт – в популярном их варианте - составляют высокоцитируемые публикации. Другой учитываемый показатель – частое социтирование, т.е. частое совместное цитирование группы статей в одних и тех же более поздних публикациях. Кластеры высокоцитируемых и высокосоцитируемых работ представляют собой основы фронтов исследований; современная часть последних – цитирующие публикации. Различные фронты исследований объединяют слабыми связями социтирования в единую карту науки.

В докладе обсуждаются некоторые общие карты науки, на которых видны отдельные области аналитики. Для полноценного ее мониторинга, однако, необходимы специализированные карты. Авторами создана карта аналитической и биоаналитической химии по 100 наиболее цитируемым публикациям 2007-2012 гг., содержащимся в специализированных журналах, и выявлены 13 кластеров этих статей – ядра соответствующих областей передовых исследований в 2012 г.

Анализ этих фронтов исследований показывает, что развитие современной аналитики во многом определяется следующими основными факторами:

- доминирование биоаналитики по отношению к небиологическим областям анализа, сопутствующее доминированию биомедицины в науке в целом,
- потребности медицинской диагностики в мобильных и специфичных биоаналитических приборах небольших размеров,
- общая миниатюризация аналитических приборов и устройств, в том числе средств пробоподготовки, и, с другой стороны,
- всестороннее использование наиболее сложных, гибридных, универсальных и дорогих приборов (хромато-масс-спектрометров) в анализе многокомпонентных смесей (метаболомы, протеомы, множественные остатки пестицидов и др.), содержащихся в биопробах и других «трудных» матрицах.

№ 66
ОРГАНИЗАЦИЯ СОВРЕМЕННОГО
ПРОМЫШЛЕННОГО ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ

Баскин З.Л.

ВятГГУ, Россия, 610002, г.Киров, ул.Красноармейская, 26, baskin.k-ch@rambler.ru

Все техногенные и природные объекты аналитического контроля это, как правило, динамические объекты с случайным характером изменения параметров и режимов функционирования. Охрана этих объектов должна начинаться с измерения степени их загрязнения.

Технолого-аналитический и эколого-аналитический контроль (ТАК и ЭАК) динамических объектов должен быть непрерывным автоматическим или автоматизированным, т.е. промышленным, потоковым контролем. Периодический контроль допустим только с частотой, не менее чем вдвое превышающей ожидаемую частоту изменения контролируемых параметров. Технический уровень аналитического приборостроения позволяет решить эту задачу.

Системный подход к ЭАК и ТАК предусматривает: -изучение технических характеристик и особенностей функционирования объектов;-применение промышленных автоматических и автоматизированных методов и средств, специализированных в соответствии с требованиями к контролю объекта; -использование при решении различных аналитических задач общего алгоритма; -организацию отрасли аналитического приборостроения.

У ЭАК две функции: эколого-управленческий контроль – ЭУК и эколого-аналитический контроль – ЭАК. Наиболее информативный вид ЭАК - экологический мониторинг. Это слежение за изменением состава, свойств и других параметров контролируемого объекта в течение длительного времени, превышающего цикл его работы.

Основные задачи ЭАК и ТАК: - контроль источников загрязнения: экологически значимых параметров технологических процессов, организованных и неорганизованных выбросов и сбросов; - контроль селитебных и природных зон: воздушной среды, поверхностных и подземных вод, почвы, промышленных и бытовых отходов; - контроль загрязняющих веществ в воздухе, воде и почве рабочих, производственных и санитарно-защитных зон; - индивидуальный химический дозиметрический контроль; - токсикологический контроль: химических веществ, материалов и изделий производственного и бытового назначения.

Общий алгоритм разработки систем ЭАК включает в себя: -изучение характеристик и особенностей функционирования объектов; -определение методов, способов и средств измерений, специализированных в соответствии с целями, задачами и требованиями к контролю каждого объекта; -выбор представительных способов и устройств пробоотбора, характеризующих каждый контролируемый объект за цикл анализа;

-обеспечение достоверного анализа отобранных проб;

-произведение обработки результатов анализов; - получение информации для принятия правильных научных, технических и управленческих решений;

-организацию метрологического обеспечения измерительных комплексов динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим.

Методики ЭАК и ТАК обязательно должны включать в себя описания всех операций представительного пробоотбора, анализа отобранных проб, обработки результатов и метрологического обеспечения измерений.

Выбранная концепция ЭАК определяет его эффективность. В XX веке в РФ были разработаны: - первая, ныне действующая в РФ концепция ЭАК, разработанная Государственным Комитетом СССР по гидрометеорологии и Министерством здравоохранения СССР; концепция универсальной системы химического анализа,

соответствующая мировому уровню, разработанная в НПО «Химвтоматика», ГЕОХИ РАН, МГУ, ИХФ РАН и Минприроды РФ; концепция экологической безопасности, разработанная Минатомом РФ, лучшая среди известных в части организации ЭАК; концепция непрерывного промышленного ЭАК загрязняющих веществ в воздухе, основные технические решения которой были разработаны и внедрены на Кирово-Чепецком химическом комбинате.

Обеспечение безопасности химических производств и людей, работающих на них и живущих в промышленных зонах, начинается с измерения степени загрязнения воздуха, воды, почвы в этих зонах.

Если загрязнение почвы и воды, носящее часто локальный характер, еще допустимо определять периодически и исключать использование их без очистки, то загрязнение воздуха необходимо анализировать непрерывно, так как оно не знает границ, носит случайный или стихийный характер и практически невозможно исключать воздействие загрязненного воздуха на человека.

№ 69
**ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ
КОНТРОЛЬ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ ИЗ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Баскин З.Л.

ВятГГУ, Россия, 610002, г.Киров, ул.Красноармейская, 26, baskin.k-ch@rambler.ru

Рынок наводнён некачественными токсичными продуктами и товарами промышленного и бытового назначения, особенно детскими товарами: игрушками, одеждой, обувью, а также мебелью, ковровыми и строительными материалами и изделиями. В то же время токсикологический контроль этих товаров, продуктов и сырья, из которого они изготовлены, остался несовершенным лабораторным с отбором разовых проб в статических условиях, не соответствующих условиям применения товаров. Многие используемые средства измерений устарели. Действующие методики токсикологического контроля длительны, не точны, не информативны и трудоёмки. Они не соответствуют современным требованиям, предъявляемым к эколого-аналитическому контролю. Причины:

- отбор непредставительных разовых проб;
- не достоверный периодический лабораторный анализ отобранных проб;
- отсутствие метрологического обеспечения аналитических комплексов;
- проведение анализов в условиях, не соответствующих условиям применения контролируемых веществ, материалов и изделий. Устарели и нуждаются в коренном изменении нормативные документы, регламентирующие этот контроль.

Уровень развития аналитической техники, современные промышленные методы и средства эколого-аналитического контроля (ЭАК) позволяют осуществить высокочувствительный и избирательный автоматизированный токсикологический контроль (ТК) газовой выделений из химических веществ, материалов и изделий хроматографическими методами в динамических условиях, соответствующих условиям производства и применения товаров и продуктов. Такой контроль гораздо точнее и информативнее существующего периодического лабораторного контроля. Он менее трудоёмок, более точен и производителен.

Системный подход к токсикологическому контролю предусматривает:

- изучение характеристик и особенностей применения объектов контроля;
- применение специализированных промышленных приборов и устройств;
- использование системного подхода при решении аналитических задач;
- описание в методиках операций пробоотбора, анализа проб, обработки результатов и метрологического обеспечения измерений в рабочих условиях.

Разработаны методы и средства автоматического и автоматизированного токсикологического контроля загрязняющих веществ (ЗВ), которые выделяются в воздух из веществ, материалов и изделий промышленного и бытового назначения.

Промышленный хроматографический ТК может стать важным средством обеспечения экологической безопасности людей. Он информативнее, достовернее и дешевле периодического лабораторного ТК с отбором непредставительных случайных разовых проб.

№ 70
ЦЕНТР ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ХИМИЧЕСКОГО
ФАКУЛЬТЕТА СПБГУ И ОПЫТ ЕГО РАБОТЫ

С.С.Ермаков

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Центр дополнительных образовательных программ Химического факультета СПбГУ реализует два типа программ повышения квалификации для химиков – аналитиков: программы ориентированные на методы анализа и на объекты анализа. К первым относятся курсы рентгеноспектрального анализа, оптической атомной спектроскопии, хроматографические методы анализа, общий курс физико-химических методов, включающий электрохимические методы и молекулярную спектрометрию.

Вторая группа включает программу «Методы анализа драгоценных металлов и их сплавов», разработанную совместно с Пробирной палатой России и «Методы контроля качества нефтепродуктов».

Продолжительность программ – 72 часа аудиторной нагрузки, включающей как лекционные, так и практические занятия в учебной лаборатории. Многие программы предусматривают экскурсии в действующие лаборатории с целью обмена опытом.

Контингент слушателей, зачисляемых на курсы – преподаватели ВУЗов и инженеры-химики аналитических лабораторий.

ОЦЕНКА АДДИТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРОЗРАЧНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ

П.В.Тарасова, Т.Б.Починок, О.Ю.Ломакина, Т.С.Смоленская

Кубанский государственный университет, г.Краснодар, pochinokt@chem.kubsu.ru

В настоящее время всё большее значение для контроля содержания веществ в разнообразных объектах приобретают оптические сенсоры. Особенно интересны оптически прозрачные твердые сорбенты, позволяющие не только концентрировать аналит и визуально оценивать окраску, но и проводить измерение оптической плотности твердого носителя.

Одним из перспективных материалов для этих целей является отвержденный желатиновый гель, нанесенный на прозрачную полимерную основу. Механическая прочность пленок, устойчивость аналитического сигнала, стабильность свойств при длительном хранении, наличие функциональных групп кислотной и основной природы, гидрофильность делают желатин удобной средой для проведения аналитических реакций.

Как известно, при спектрофотометрическом анализе бинарных и многокомпонентных растворов возможно возникновение погрешностей различного происхождения, которые приводят к отклонению систем от аддитивности оптической плотности. Можно предположить, что для фотометрических реакций, протекающих в желатиновом слое, также возможны ситуации, при которых возникают статистически значимые отклонения от аддитивности оптической плотности. Ранее рядом авторов на примере многокомпонентных систем предложены подходы к оценке аддитивности оптической плотности растворов; некоторые подходы апробированы для оценки аддитивности аналитического сигнала твердых сорбентов.

В данной работе на примере анализа двухкомпонентных систем проведена оценка аддитивности сигнала желатиновой матрицы. Исследование проводили на примере взаимодействия бромпирогаллолового красного (БПК), иммобилизованного в желатиновую матрицу, с ионами Pb(II) в присутствии Cu.(II), Cd(II), Fe(III).

Для оценки аддитивности оптической плотности применяли методы добавок и эквимольных растворов. Апробирован также метод изомольных растворов. В качестве критерия статистической значимости отклонений использовали 3S- критерий.

Показана возможность использования указанных приемов для исследования процессов в среде отвержденного желатинового геля, проведено сопоставление полученных результатов. Установлено, что в исследуемом диапазоне суммарных концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М системы аддитивны. В системах с суммарной концентрацией аналитов примерно $1 \cdot 10^{-4}$ М начинается отклонение от аддитивности. Сделано предположение о причинах этого явления. Анализ полученных результатов подтверждают возможность применения для оценки аддитивности аналитического сигнала прозрачного полимерного сорбента приемов, используемых для многокомпонентных растворов. Результаты исследования закономерностей аналитической реакции с участием бромпирогаллолового красного, иммобилизованного в слой отвержденного желатинового геля, с тяжелыми металлами позволяют предположить перспективность создания оптического сенсора на основе исследуемой системы для определения тяжелых металлов в водных средах.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ХПК ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА
В ВОЗВРАТНЫХ ПОПУТНО-ПЛАСТОВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ**

Немец Н.Н., Решетняк Е.А.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Украина, г. Харьков, e-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua*

При добыче нефти и газа попутной составляющей является вода, которая поступает на поверхность из пластовых водоносных слоев (с глубины 3-5 км) вместе с нефтью и газом. Возвращение высоко минерализованной попутно-пластовой воды в недра глубоких горизонтов представляет собой неотъемлемую часть единого технологического процесса эксплуатации газовых и нефтегазоконденсатных месторождений, при этом содержание загрязняющих компонентов в возвратной воде не должно превышать нормативных значений.

Для устранения гидратообразования (замерзания подземной воды) в скважины вводят метанол, содержание которого может достигать 40% по объему. Попутно-пластовые воды после отстаивания подвергаются регенерации с максимальным извлечением ингибитора для повторного использования. Возникает необходимость контроля степени извлечения метанола и определения его остаточной концентрации в возвратной воде. На пунктах возврата и в лабораториях УкрНИИГаза содержание метанола устанавливают методом отгонки, измеряя плотность отгона, при этом сходимость результатов двух-трех параллельных определений составляет 10-30%.

В данной работе изучена возможность использования показателя химического потребления кислорода для оценки содержания метанола в пробах возвратной попутно-пластовой воды, поскольку значение ХПК в водах газоносных скважин Харьковской и Полтавской областей аномально превышает нормируемую величину (700 мг О/л) и может достигать 300 г О/л. Завышенные значения показателя ХПК напрямую связаны с содержанием введенного метанола.

Показатель ХПК оценивали дихроматным методом в четырех вариантах — по арбитражной и ускоренной методикам с визуальной индикацией конечной точки титрования и потенциометрической индикацией КТТ с использованием Pt-электрода. При выполнении арбитражной методики пробы воды с K_2CrO_4 и H_2SO_4 нагревали в течение 2 ч, при выполнении ускоренной методики — в течение 5 мин. В качестве катализатора использовали $AgSO_4$, мешающее влияние хлоридов устраняли добавками $HgSO_4$. При контакте с кислородом воздуха Fe(II) в пробах возвратной воды окислялось, вклад остаточного Fe(II) в конечную оценку показателя ХПК не превысил 1% даже при максимальной его концентрации в пробе. Методом газовой хроматографии установили, что массовая концентрация растворимых углеводов $C_{10}-C_{27}$ в исследуемых пробах подземной воды не превысила 20 мг/л или 60 мг О/л, что составило ~0,5% от общего значения ХПК. Таким образом, основной вклад в значение показателя ХПК вносил растворенный метанол.

Анализируя растворы с заданной концентрацией метанола и пробы подземной воды, установили, что относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по арбитражной и ускоренной методикам с визуальной индикацией КТТ, составило 2–6%, с потенциометрической индикацией КТТ — не превысило 2%. Был сделан вывод, что для контроля содержания метанола в возвратных попутно-пластовых водах нефтегазовых месторождений целесообразно использовать только ускоренную методику определения ХПК с потенциометрической индикацией КТТ. При этом применение показателя ХПК для оценки экологической безопасности возвратных попутно-пластовых вод теряет смысл.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ И УЛЬТРАЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

¹Куликов А.Л., ¹Голубицкий Г.Б., ²Ельцова Н.О., ²Изосимин О.И., ²Будко Е.В.

¹ОАО «Фармстандарт-Лексредства», г. Курск, iirg@narod.ru

²Курский государственный медицинский университет, г. Курск, e.v.ksmu@mail.ru

В конце 90-х годов прошлого столетия в теорию и практику жидкостной хроматографии стремительно вошел новый метод, получивший название ультраэффективной жидкостной хроматографии (УЭЖХ). Принято считать, что этот метод связан с использованием сорбентов с зернением менее 2 мкм и рабочим давлением в системе свыше 400 бар [1]. УЭЖХ позволяет при сохранении высокого разрешения в несколько раз сократить продолжительность разделения. Так, смесь биологически активных веществ растительного происхождения анализировали в условиях ВЭЖХ (сорбент 5,0 мкм) и УЭЖХ (1,7 мкм), причем для разделения потребовалось соответственно 55 и 16 мин [2].

Можно предположить, что с развитием нового метода ВЭЖХ постепенно сдаст свои позиции и уйдет в историю. Однако в этом созидательном процессе неизбежен переходный период, в течение которого будут полноправно сосуществовать ВЭЖХ и УЭЖХ. Это обусловлено как существованием большого парка приборов, позволяющих работать только в режиме ВЭЖХ, так и необходимостью длительного времени для разработки методического обеспечения и утверждения нормативной документации для работы с использованием УЭЖХ.

На ОАО «Фармстандарт-Лексредства» ведется активное освоение УЭЖХ, а в ходе данной работы проводится разработка и сравнение методик анализа с использованием двух методов. Так, разработаны методики ВЭЖХ и УЭЖХ ряда пятикомпонентных лекарственных композиций, позволяющие в одну стадию определять не только количественное содержание каждого активного вещества, но и всех продуктов разложения, образование которых возможно в процессе изготовления и хранения препаратов. Для УЭЖХ время одного разделения в среднем в четыре раза короче. Проведен анализ модельных растворов, содержащих все действующие компоненты и вспомогательные вещества, использование которых планируется при изготовлении лекарственных форм. Показано, что метрологические характеристики обоих вариантов ЖХ удовлетворительны для количественного анализа изучаемых смесей. Представлены типичные хроматограммы, полученные с использованием обоих методов, подтверждающие высокую селективность и эффективность разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. HPLC for pharmaceutical scientists / Y. Kazakevich, R. LoBrutto Y. Liu et al. // Edited by Y. Kazakevich, R. LoBrutto. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 1136 p.

2. A rapid ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometric method for the qualitative and quantitative analysis of ten compounds in *Eucommia ulmoides* Oliv. / X. Chai, Y. Wang, Y. Sua et al // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2012. V. 57. – P. 52–61.

**МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*Кондратьев В.В., Бабкова Т.А., Нижегородова А.О., Толстопятова Е.Г.
Санкт-Петербургский государственный Университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
e-mail: vkondratiev@mail.ru*

Контролируемая модификация свойств поверхности электродов с целью получения каталитических, сорбционных и других эффектов по отношению к определяемым веществам представляет собой важное и актуальное направление развития электроанализа. Создание структурированных ансамблей наночастиц металлов на поверхности электродов – одни из перспективных путей повышения каталитической активности электродных материалов и улучшения электроаналитических свойств электродов.

В докладе рассматриваются результаты исследований по разработке новых металл-полимерных композитов на основе проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) с включениями наночастиц золота и палладия методами электрохимического и химического синтеза. Структура и состав электродных материалов изучены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и методом EDX-анализа. Установлено влияние концентрации солей благородных металлов и времени синтеза на размер образующихся наноразмерных кластеров металлов и характер их распределения в полимере.

Изучены электрохимические свойства электродов с пленками PEDOT/Pd и PEDOT/Au в отношении реакций восстановления пероксида водорода, окисления гидразина, допамина и аскорбиновой кислоты. Установлены закономерности электродных процессов на ансамблях наночастиц металлов при постепенном увеличении размера и плотности частиц на поверхности электродов.

С использованием аналогичных синтетических подходов получены водные дисперсии металл-полимерных композитов PEDOT/PSS/Pd и PEDOT/PSS/Au, которые далее были использованы при создании электродов по технологии последовательного нанесения слоев на электрод-подложку методом струйной печати. Для реализации способа последовательного нанесения слоев на электрод методом струйной печати использовали специальный принтер, для которого в качестве «чернил» использовали водные дисперсии полимера (чернила 1) и растворы солей металлов различной концентрации (чернила 2). Изучены условия формирования электродов при последовательной печати различных слоев (чернила 1 и 2) на принтере с подогреваемой платформой и их сенсорные свойства на примере восстановления пероксида водорода.

Показано, что использование металл-полимерных нанокомпозитов с включениями металлов, выступающих в роли микро- (нано-) электродов, представляет один из путей создания миниатюризированных электродных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Санкт-Петербургского Государственного Университета № 12.38.15.2011 и гранта РФФИ № 13-03-00984.

ПРОВЕРКА АДДИТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ

*Е.А. Решетняк¹, В.Н. Шевченко¹, Н.А. Никитина¹, В.М. Островская²,
Я.А. Бондаренко³, Ю.В. Холин¹*

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
г. Харьков, Украина, E-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua;

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, E-mail: ostr@igic.ras.ru

³НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков.

Экспресс-контроль интегральных (обобщенных) показателей химического состава проводят с использованием специальных методик и соответствующих им тест-систем. Тестирование основано на неселективных индикаторных реакциях, в качестве реагентов, закрепленных на сорбенте, зачастую используют реагенты, широко применяемые в «мокрой химии». Аналитический сигнал теста на суммарные показатели должен быть аддитивен по каждому компоненту суммы.

Для выявления отклонений от аддитивности аналитического сигнала в твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения и цветометрии предложено использовать статистические критерии $3s$ и t , ранее применявшиеся лишь в спектрометрии растворов для выявления отклонений от аддитивности светопоглощения неразделенных смесей аналитов. В работе проверена аддитивность аналитических сигналов при определении суммарного содержания переходных металлов (от 3 до 8 металлов) с использованием семи тест-систем — четырех индикаторных бумаг с ковалентно привитыми формазанами и сорбционно закрепленным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, двух индикаторных желатиновых пленок с иммобилизованными 4-(2-пиридилазо)-резорцином и нитрозо-Р-солью, модифицированного пенополиуретана с адсорбционно закрепленным дифенилкарбазоном. В условиях измерения суммарного сигнала компоненты исследуемых смесей находились в одинаковых молярных концентрациях, они заведомо не реагировали друг с другом. Ковалентная прививка реагентов на твердой матрице приводила к упрощению состава образующихся металлокомплексов, поэтому конкуренция за иммобилизованный реагент у ионов металлов также была маловероятной. Было установлено, что аналитический сигнал от суммы металлов не имеет значимых отклонений от аддитивности.

Для проверки аддитивности общего цветового различия смеси аналитов (ΔE_{Σ}), иммобилизованных на непрозрачных сорбентах применили χ^2 -критерий. При вычислении экспериментального значения статистики $\chi^2_{\text{эксп}}$ сопоставляли при разных суммарных концентрациях металлов величину ΔE_{Σ} и величину векторной суммы значений общего цветового различия для каждого металлокомплекса $\sum \Delta E_i$. Гипотезу об аддитивности сигнала принимали, если выполнялось неравенство $\chi^2_{\text{эксп}} < \chi^2_{\text{крит}}$, где $\chi^2_{\text{крит}}$ — 5%-я точка χ^2 -распределения. В визуальной колориметрии предложено проверять аддитивность аналитического сигнала, используя эмпирический критерий, основанный на визуальной оценке пределов определения отдельных аналитов ($c_{\text{lim},i}$) и их суммы ($c_{\text{lim},\Sigma}$). Сопоставляли экспериментально установленное значение $c_{\text{lim},\Sigma}$ для n металлов со значением, вычисленным как гармоническое среднее из пределов определения каждого металла $n/[\sum(1/c_{\text{lim},i})]$. Отклонение от аддитивности визуального сигнала не превышает уровень случайных погрешностей, если отличие сопоставляемых величин не превышает стандартное отклонение определяемой концентрации s_c .

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТКРЫТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ*В.А. Шапошник**Воронежский государственный университет, г. Воронеж, v.a.shaposhnik@gmail.com*

В марте 1903 г. М.С.Цвет сделал доклад на заседании биологического отделения Варшавского общества естествоиспытателей, в котором была впервые высказана идея хроматографии. В этом году исполнилось 110 лет этому событию. Учитывая, что всегда приятно взглянуть по - новому на уже известные события, мы ответим на два вопроса: почему ботаник создал новый метод химического анализа, и почему открытие было с большим опозданием принято научным сообществом.

Чтение первых статей М.С. Цвета увлекательно, как поиск источников великих рек. Мы ощущаем его профессиональный интерес к важнейшей проблеме естествознания – химии хлорофилла, который Ч. Дарвин считал важнейшим веществом на Земле. Особенностью нормальной науки является малая степень ориентации на крупные открытия. Оставаясь ботаником, он делал шаг за шагом к решению проблемы о природе связи хлорофиллов со стромой, выделяя адсорбционную природу взаимодействия. Изучая адсорбцию, он моделировал лист растения на фильтре, затем в трубке воронки, которая служила ему в первых экспериментах колонкой. При попытке очистить адсорбент для следующих опытов он пропускал растворитель и обнаружил эффект разделения пигментов растений, который в 1906 г. он назвал хроматографическим анализом. Анализируя крупные открытия прошлых веков, мы можем обратить внимание на то, что многие из них были сделаны биологами. Врач Ю. Майер в 1842 г. открыл закон сохранения энергии. Началом его исследований было наблюдение цвета венозной крови в разных широтах. Прозектор А. Фик первым создал теорию диффузии на основе дифференциальных уравнений с частными производными. Открытие хроматографии ботаником М.С. Цветом методологически родственно этим открытиям, так как представители высшей формы организации материи видели объекты исследования в их целостности, и их талант позволял из целого выделить общее явление. Все эти открытия использовали аналитический метод познания, который доминировал в прошлом до тех пор, пока не появились методы синтеза. Принципом современной науки является единство аналитического и синтетического методов познания.

Сопrotивление ученых научному открытию является хорошо известным явлением (Б. Барбер), однако в качестве главного фактора доминирует психологический аспект, вызванный мотивами конкуренции. Мы акцентируем внимание на объективных причинах сопротивления научному открытию, которое заключаются в том, что новая концепция противоречит логике старой парадигмы. Парадигмой аналитического метода было использование концентрирования определяемых компонентов, в то время как М.С. Цвет применил для анализа растительных пигментов противоположный метод, использующий промывание смеси растворителем. В момент творческого акта, носящего бессознательный характер, логика ученого должна быть отключена. Однако знакомство научного сообщества с методом на вербальном уровне требует включения логики в пределах известной парадигмы. Именно в этом состоит действительная причина сопротивления новым идеям. Идея элюентной хроматографии не исключает старую парадигму аналитической химии, но включает её в новую парадигму, допускающую как процесс концентрирования, так и разбавления. М. Планк полагал, что оппоненты постепенно вымирают, а новое поколение с самого начала осваивается с новой идеей. Так и произошло с хроматографией, когда тридцать лет спустя её стали широко использовать П. Каррер, Р. Кун, А. Бутенандт, Л. Ружичка, а затем А. Мартин и Р. Синг, все удостоенные Нобелевских премий.

ПЕРВЫЕ РАБОТЫ ПО КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОМУ ТИТРОВАНИЮ

*Л.В.Карпенко-Ереб**, *В.А.Шапошник***

**Технический университет Граца, Австрия, larisa.karpenko-jereb@tugraz.at*

***Воронежский государственный университет, v.a.shaposhnik@gmail.ru*

Нам удалось найти более ранние публикации по кондуктометрическому титрованию, чем было известно в истории аналитической химии [1]. Это позволяет вернуть заслуженный приоритет тем исследователям, которые первыми создали этот метод.

Первая публикация вызывает особый интерес, потому что её автор Д. Бертелло не ставил задачу провести кондуктометрическое титрование [2]. Его целью было измерение электропроводности H_3PO_4 в её различных ионных формах, которые он получал при добавлении NaOH . Экспериментальные данные представлены в виде таблицы и кривой с двумя изломами, соответствующими образованию NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Более того, Д. Бертелло рассчитал точки кривой, используя молярные электропроводности ионов. В статье нет аналитической направленности, и термин титрование автором не применён. Методологически это открытие можно сравнить с открытием Колумбом Америки, который ставил задачу найти новый путь к Индии. Кривые были построены Д. Бертелло в координатах безразмерная концентрация H_3PO_4 как функция электропроводности. В. Уитни, работая в физико-химическом институте Лейпцигского университета под руководством В. Оствальда, исследовал комплексные соединения, образуемые $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворах H_2SO_4 [3]. Он обратил внимание на то, что электропроводность не зависит от окраски растворов и метод может получить распространение при исследовании цветных растворов. Ф. Сабадвари и А. Робинсон [1] считают авторами кондуктометрического титрования Ф. Кюстера и М. Грютерса [4], в работе которых было исследовано титрование гидроксидов натрия и бария соляной кислотой и результаты приведены в таблицах, позволяющих приблизительно найти минимумы электропроводности. В работе этих авторов с В. Гайбелем [5] используется термин кривые титрования, причем они были впервые построены в координатах электропроводность – концентрация. Тем не менее, в этой работе на кривой титрования фосфорной кислоты в отличие от работы Д. Бертелло [2] установлен только один излом. И. Кольтгоф провел многочисленные исследования кондуктометрического титрования и обобщил результаты собственных исследований и работ других авторов в монографии [6].

Ф. Сабадвари и А. Робинсон [1] дают ссылки на первые работы по высокочастотному кондуктометрическому титрованию [7,8], однако в публикации Я. Формана и Д. Криспа [7] вообще не идёт речь о титровании. Первой по высокочастотному титрованию является работа Ф. Инсена и А. Паррака «Применение высокочастотных осцилляций при титровании и анализе» [8], с которой началось применение высокочастотного титрования в аналитической практике. Преимуществом метода является отсутствие прямого контакта аналита с электродами.

Литература

1. Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. М.: Мир, 1984. 304 с.
2. Berthelot D. // Ann.Chim.Phys. 1893. t. XXVIII. p. 5.
3. Whitney W.R. // Z. phys. Chemie. 1896. Bd. 20. S. 40.
4. Küster F.W., Grüters M. // Z. anorg. Chemie. 1903. Bd. 35. S. 454.
5. Küster F.W., Grüters M., Geibel W. // Z. anorg. Chemie. 1904. Bd. 42. S. 225.
6. Kolthoff I.M. Konduktometrische Titration. Dresden und Leipzig, Verlag T. Steinkopf, 1923.
7. Foreman J., Crisp D.J. // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 24 A. P. 186.
8. Jensen F.W., Parrack A.L. // Ind. Eng. Chem.Anal. Ed. 1946. V. 18. P. 595.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАКТОПАМИНА В МЯСЕ МЕТОДОМ ГХ-ДЭЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОБОПОДГОТОВКИ QUENCHERS

Королев Д.С., Тимофеева Е.А., Амелин В.Г.

г. Владимир, ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»

E-mail: bbzanko@rambler.ru

В настоящее время актуальна проблема загрязнения пищевых продуктов синтетическими веществами, обладающими эстрогенным действием. В первую очередь это гормоны, обладающие анаболическим действием. Наиболее широкое применение получил рактопамин.

Данный препарат обладает высокой биологической активностью, поэтому опасен даже в следовых количествах, которые могут оставаться в продукции, полученной от животных, выращенных с помощью стимулятора роста.

В США, Канаде, Мексике, Бразилии, Австралии, Аргентине и еще 21 стране применение рактопамина официально разрешено, а также широко распространено его нелегальное использование. В большинстве случаев это связано с доступностью препарата на рынке.

В настоящее время использование рактопамина в качестве стимулятора роста для повышения продуктивности животных запрещено в 160 странах, включая Россию, Китай и Тайвань, а импорт продукции, содержащей данный препарат, полностью запрещен.

Разработана простая и экономичная методика определения рактопамина в мясе методом газовой хроматографии с детектором по электронному захвату (ГХ-ДЭЗ) и пробоподготовкой QuENCHERS. Анализируемые вещества извлекали из твердых проб ацетонитрилом согласно методу QuENCHERS, после чего экстракт концентрировали выпариванием в токе азота и растворением в меньшем объеме толуола.

Были подобраны оптимальные условия для получения трифторацильных производных. Дериватизацию проводили трифторуксусным ангидридом в присутствии триэтиламина при температуре 80 °С в течение 20 минут.

Правильность определения была подтверждена методом «введено – найдено» в говядине. Степень извлечения составила более 96 %, коэффициент концентрирования конечного экстракта - 40. Интервал линейности градуировочного графика 0,05 – 1 мкг/мл. Диапазон определяемых содержаний рактопамина в мясе составил 1 – 25 мкг/кг. Воспроизводимость метода не превышает 0,1. Продолжительность анализа составила около 1,5 ч.

**ИНДИКАТОРНЫЕ РЕДОКС-СИСТЕМЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
ОКСОАНИОНОВ ХЛОРА, БРОМА И ИОДА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ**

Наянова Е.В., Елпашева Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
г. Нижний Новгород, lenochka_nayanov@mail.ru*

Для определения в питьевой воде низких концентраций продуктов дезинфекции: токсичных оксоанионов хлора и брома, наряду с биогенными иодат- ионами, чаще всего, применяют метод ВЭЖХ с различными способами детектирования. Вместе с тем, очевидна необходимость использования высокочувствительных и специфических реакций в широко распространенных и доступных методах химического анализа, в том числе, в фотометрии.

Нами впервые выполнены систематические исследования, посвященные особенностям взаимодействия необратимо окисляющихся редокс- индикаторов различных классов, с оксоанионами хлора (гипохлоритом, хлоритом, хлоратом, перхлоратом), бромат- и иодат- ионами. Изучены возможности окислительной деструкции метиленового голубого (фенотиазиновый краситель), сафранина Т (феназиновый), вариаминового синего (дифениламинового), индигокармина (индигоидный), отличающихся «критическими потенциалами разложения», что обусловлено особенностями их строения. На основании различия « окислительных потенциалов» вышеперечисленных аналитов- с одной стороны, и редокс- индикаторов- с другой, найдены оптимальные фотометрические реагенты и условия избирательного определения гипохлорита, хлорита, хлората, перхлората, бромата и иодата, находящихся в обеззараженной хлорсодержащими реагентами питьевой воде и гипохлоритных растворах натрия (или кальция) – перспективных дезинфектантов воды. Показано, что по характеристикам чувствительности и избирательности оптимальным редокс- индикатором является метиленовой голубой- заслуживающий внимания представитель фенотиазиновых красителей, поскольку промышленный способ его синтеза позволяет получить вещество с хорошим выходом и достаточной степени чистоты.

Пределы обнаружения ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- и IO_3^- - ионов составляют соответственно (мг/л): $3 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-1}$: $4 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$. При определении каждого из шести указанных компонентов смеси относительная погрешность не превышает 10-15 % в условиях 50-200 кратного массового избытка сопутствующих оксоанионов. Полученные аналитические характеристики превосходят известные для способов фотометрического контроля качества питьевой воды по важнейшим нормируемым показателям, а для бромата и иодата находятся на уровне значений, достигаемых методом ионной хроматографии, превосходя последний по доступности оборудования, простоте и надежности выполнения анализа.

Приведены результаты экологического мониторинга природной питьевой воды различных источников, обеззараженной хлорсодержащими реагентами, и бутилированной воды, обработанной озоном. Впервые изучено накопление со временем хлорат-, перхлорат-, бромат-и иодат-ионов в разбавленных гипохлоритных растворах, используемых при дезинфекции воды в качестве альтернативы газообразному хлору. Показана необходимость использования реагентов с минимальным содержанием примеси бромида (во избежание критических ситуаций по бромату), а также оптимизировать время и условия хранения гипохлоритных растворов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДОПАМИНА НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКАМИ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА

*Толстопятова Е.Г., Саидова Я.К., Панченко Е.Г., Кондратьев В.В.
Санкт-Петербургский государственный Университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
e-mail: elena.tolstopjat@mail.ru*

Определение аскорбиновой кислоты (АК) и допамина (ДА) представляет большой интерес для биохимических исследований и диагностики заболеваний. Кроме того, анализ содержания аскорбиновой кислоты важен при проведении контроля качества пищевых продуктов и продовольственного сырья. Одним из методов контроля содержания этих веществ в биологических объектах и пищевых продуктах является вольтамперометрия. Нами исследованы электрохимические свойства композитных материалов на основе проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) с включениями частиц золота и возможности их использования для вольтамперометрического определения АК и ДА.

Стеклоуглеродные электроды модифицировали пленкой PEDOT, в которую включали частицы золота методом химического осаждения из растворов хлорида золота(III). Присутствие частиц металлического золота в пленке было подтверждено методом рентгеновского энергодисперсионного анализа. Оценки размера осажденных в пленку PEDOT частиц золота и характера их распределения были сделаны с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы золота достаточно равномерно распределены по сечению отсканированного участка поверхности пленки и имеют квазисферическую форму, средний размер доминирующих частиц золота варьируется в пределах 20–40 нм.

Сравнение ЦВА электродов $Cu/PEDOT$ и $Cu/PEDOT/Au$ в фосфатном буфере ($pH=6.86$) при концентрации АК $1 \cdot 10^{-2} M$ показало возрастание токов пика окисления АК на $Cu/PEDOT/Au$, что свидетельствует об ускорении процесса окисления АК (каталитический эффект) и приводит к увеличению чувствительности определения АК. В интервале концентраций $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} M$ наблюдается прямая пропорциональность между током пика окисления АК ($E=-0.02V$) и ее концентрацией.

Совместное определение ДА и АК на немодифицированных электродах (Cu , Au) осложнено перекрыванием пиков окисления ДА и АК. Использование модифицированных электродов $Cu/PEDOT$ и $Cu/PEDOT/Au$ приводит к смещению потенциала окисления АК в более отрицательную область за счет электростатического взаимодействия, что позволяет разделить пики окисления и проводить определения АК и ДА ($E=+0.24V$) при их совместном присутствии в растворе. Было проведено определение ДА ($2 \cdot 10^{-4} M - 1.2 \cdot 10^{-3} M$) на фоне $1 \cdot 10^{-2} M$ АК. В присутствии АК пик окисления ДА так же пропорционально растет с увеличением концентрации ДА, как и в отсутствие АК. Сравнение наклонов зависимостей высоты пика от концентрации ДА в случае присутствия и отсутствия АК позволяет говорить о возможности уверенного количественного определения допамина при совместном присутствии в растворе с аскорбиновой кислотой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Санкт-Петербургского Государственного Университета № 12.38.15.2011 и гранта РФФИ № 13-03-00984.

АГРЕГАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РАСТВОРЕ И В МАТРИЦЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*Аняри В.В., Архипова В.В., Горбунова М.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, apyari@mail.ru*

Уникальные оптические свойства наночастиц золота (НЧ) обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), проявляющимся в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Характерным и важным свойством полосы ППР является резкая зависимость ее положения и амплитуды от агрегативного состояния НЧ. Процессы агрегации НЧ золота положены в основу различных спектрофотометрических и визуально-колориметрических способов определения веществ, вызывающих агрегацию НЧ в растворе. При этом проблема повышения селективности решается в основном за счет выбора природы модификатора НЧ, что требует осуществления предварительной (зачастую непростой) процедуры синтеза НЧ с заданными свойствами. Возможности регулирования агрегативных свойств НЧ, синтезируемых простыми, дешевыми и хорошо известными способами, например, цитратным, за счет изменения непосредственно условий проведения аналитической процедуры остаются недооцененными. Практически отсутствуют исследования, посвященные изучению агрегативных процессов с участием НЧ в твердых матрицах. Между тем, такие исследования, на наш взгляд, позволили бы предложить новые удобные твердофазные реагенты и аналитические формы, содержащие наночастицы золота, повысить селективность и чувствительность анализа.

Цель настоящей работы состояла в изучении и сопоставлении агрегативных процессов с участием цитратных НЧ золота в растворе и в матрице пенополиуретана (ППУ), разработке новых способов регистрации оптических резонансных свойств НЧ в твердой фазе, оценке возможностей и перспектив использования агрегативных процессов с участием НЧ золота, стабилизированных цитрат-ионами, в анализе.

Изучена агрегация НЧ, стабилизированных цитрат-ионами, под воздействием некоторых тиосоединений (цистеамин, цистеин), аминогликозидного антибиотика неомидина, поликатиона полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (Биопага) в растворе и в матрице пенополиуретана. Она сопровождается появлением сигнала агрегатов НЧ в области 600 – 700 нм и уменьшением полосы ППР индивидуальных НЧ при 520 – 530 нм. Изучено влияние различных факторов (рН, время, концентрация НЧ и вводимого вещества) на агрегацию НЧ в растворе и в фазе ППУ. Показано, что селективность агрегации можно повысить за счет введения в систему ЭДТА.

Предложен сорбционный способ получения твердых композитных материалов на основе НЧ золота и ППУ. Изучено влияние различных факторов на стадии получения и спектральные характеристики синтезируемых материалов. Для регистрации ППР НЧ в матрице ППУ предложено использовать мини-спектрофотометр – калибратор мониторов Eye-One Pro в качестве дешевой и доступной альтернативы спектрометру диффузного отражения.

С использованием агрегации НЧ золота в растворе и в матрице ППУ разработаны способы спектрофотометрического и твердофазно-спектроскопического определения цистеамин, цистеина, неомидина и Биопага с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-1}$ мкг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00100)

**ИЗУЧЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ СУБМИКРОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАВЛЕНИЯ
В КАПИЛЛЯРНОМ ЗОННОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ**

Ванифатова Н.Г., Руднев А.В., Спиваков Б.Я.

Ордена Ленина и ордена Октябрьской революции институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва, vanifatova@mail.ru

Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) широко используется для разделения и оценки физико-химических свойств поверхности частиц. Особую важность при исследовании неустойчивых суспензий, которые обычно образуют неорганические частицы, имеет сокращение времени анализа. Нами показано, что применение давления в КЗЭ позволяет изучать кинетику процессов агрегирования частиц в таких суспензиях, а также оценивать влияние различных соединений на их стабилизацию.

Известно, что в отличие от КЗЭ низкомолекулярных соединений давление позволяет не только ускорять миграцию частиц в капилляре, но и способно при определенных условиях по-разному влиять на скорость частиц и разделение их в зависимости от размера. Это послужило основой создания методов капиллярной гидродинамической хроматографии для разделения макромолекул и частиц. Было показано, что в зависимости от условий механизм разделения может быть обусловлен либо исключением крупных частиц из области низких скоростей при параболическом профиле потока, либо различиями в радиальном распределении концентраций частиц с разными коэффициентами диффузии. Основными факторами, определяющими механизм и эффективность разделения, являются скорость потока, размер частиц (коэффициент диффузии), диаметр и длина капилляра.

Целью настоящей работы было выяснить, будет ли влияние давления на скорость миграции частиц зависеть от их размера в условиях при, которые обычно используют в системах капиллярного электрофореза. Влияние давления на электрофоретическое поведение частиц при напряжении 25 кВ было изучено на примере суспензий, содержащих сертифицированные сферы двуокиси кремния с диаметрами 100, 150 и 390 нм. Для сравнения гидродинамическая миграция частиц была исследована в тех же капиллярах и с тем же составом электролита. Было показано, что скорость частиц повышается с давлением, причем изменение скорости тем больше, чем крупнее частицы и чем выше приложенное давление. На основе обсуждения полученных данных сделан вывод о том, что давление, используемое в КЗЭ для ускорения миграции частиц, может также влиять на их радиальное концентрационное распределение и, следовательно, на профиль регистрируемого сигнала детектора и время, соответствующее положению максимума пика. Наблюдаемые различия для частиц разного размера обусловлены различиями в их коэффициентах диффузии.

Таким образом показано, что при использовании давления с целью ускорения миграции частиц необходимо принимать во внимание возможность его различного влияния на скорость миграции в зависимости от размера частиц и учитывать этот эффект при расчете электрофоретических подвижностей. В некоторых случаях, когда применение давления в КЗЭ вызывает различия в профилях зон, соответствующих частицам разного размера, возможно повышение эффективности разделения частиц с близкими значениями электрофоретических подвижностей за счет улучшения разрешения пиков. Предложенный подход использован при исследовании седиментационной устойчивости суспензий гидроксиапатита с частицами размером от 50 нм.

**ПРЕЦИЗИОННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ.
ПРИБОРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ***Могилевский А.Н.¹, Гусев В.Н.²*¹ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*² *ООО «Ресурстехно», Екатеринбург**e-mail: mogilevs@geokhi.ru*

Кулонометрия при контролируемом потенциале (ККП) является одним из самых точных методов аналитической химии. Теоретическое рассмотрение инструментальных погрешностей ККП и способов их уменьшения, проведенное ранее, показало, что в современных установках ККП погрешность определения количества электричества может составлять сотые доли процента. При этом погрешность определения больших содержаний химических элементов в оптимальных условиях составит $(0,02 \div 0,05)$ %. На основе проведенного рассмотрения в ГЕОХИ РАН с участием ПО «Маяк» была разработана прецизионная кулонометрическая установка «ПИК-200», которая в 2000–2011 годах серийно выпускалась ПО «Маяк».

В сообщении приведены итоговые результаты исследований основных метрологических параметров серийных установок ККП (модель «ПИК-200»), позволяющие оценить эффективность положенных в их основу конструктивных решений основных узлов и особенностей программ управления и обработки информации.

Погрешность, вносимая электролитической ячейкой серийных установок ККП, оценена как менее 0,004 %. Конструкция ячейки обеспечивает исключение миграции ионов из рабочего отделения ячейки, минимизацию потерь за счет разбрызгивания при перемешивании и сорбции в отдельных частях ячейки, а также возможность работы со сравнительно большими токами электролиза - до 0,3 А.

Цифровой задатчик потенциалов установок ККП по данным испытаний обеспечивает погрешность задания и поддержания потенциала рабочего электрода электролитической ячейки не более 0,2 мВ во всех режимах. В этом случае для одноэлектронных реакций погрешность учета величины относительной доли участвующего в электролизе вещества не превышает 0,001 % при степени завершения электролиза 99,9 % и 0,0001 % при степени завершения электролиза 99,99 %. Использование одного задатчика для генерации потенциалов окисления и восстановления дополнительно в $(3 \div 5)$ раз увеличивает точность определения.

Интегратор тока электролиза определяет общую точность измерений содержаний химических элементов. Его погрешность связана главным образом с нелинейностью аналого-цифрового преобразования тока. Точное измерение малых нелинейностей преобразования весьма сложно и для проверки установок ККП был разработан особый метод измерения малой и сверхмалой нелинейности интеграторов. По результатам измерений величина погрешности интегрирования тока электролиза серийных установок ККП при разных режимах находится в пределах $(0,003 \div 0,005)$ %.

Градуировка серийных установок ККП реализована специальным режимом потенциостата на основе метода «известный ток за известное время». По результатам измерений погрешность градуировки не превышает $(0,003 \div 0,01)$ %.

В настоящее время разработана и испытывается новая модификация кулонометрической установки (модель «П-100»), отличающаяся существенно расширенным диапазоном измеряемых масс элементов и повышенной точностью.

В сообщении также приведены примеры практических определений содержаний некоторых элементов, проведенные на серийных установках «ПИК-200».

МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННАЯ ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ ИОНИЗАЦИЯ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНТИБИОТИКОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

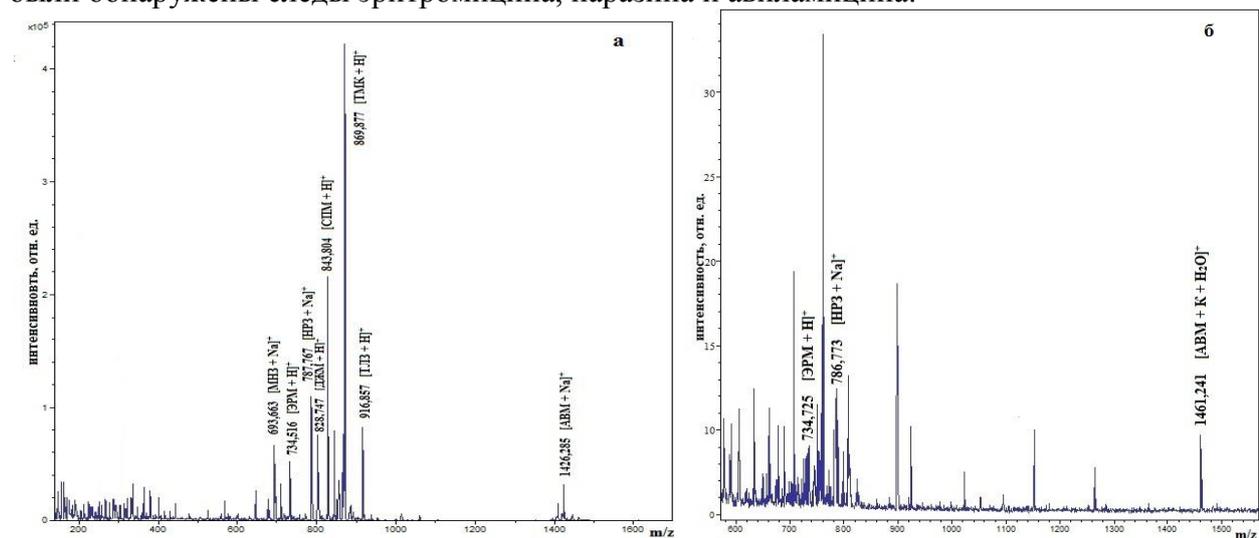
Краснова Т. А.

*Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,
г. Владимир, e-mail: krasnova-ta@mail.ru*

Исследование сложных органических соединений занимает особое место в аналитической химии. К подобным соединениям можно отнести биополимеры, антибиотики, микотоксины и пр. Определение антибиотиков в смеси и в продуктах питания – важная задача аналитического контроля.

В данном сообщении рассмотрена возможность применения масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной диссоциацией/ионизацией в сочетании с времяпролетным масс-анализатором (MALDI-TOF) для идентификации антибиотиков-макролидов в продуктах питания. Использовали MALDI-TOF масс-спектрометр Autoflex III smartbeam (Bruker). Для определения использовалась протонированная форма олигомера – полиметиленафталинсульфокислота. Для повышения разрешающей способности использовали режим работы с рефлектроном, основные параметры анализа: используется ультрафиолетовый азотный лазер с длиной волны 337 нм, с длиной импульса 3 нс и мощностью лазерного излучения в диапазоне $10^6 - 10^7$ Вт/см². Диапазон масс при сканировании 200 – 4000 Da.

Получены спектры индивидуальных антибиотиков с использованием α -циано-4-гидроксикоричной, 2,5-дигидроксibenзойной и синапиновой кислот в качестве матриц. Установлено предпочтительное применение α -циано-4-гидроксикоричной кислоты в качестве матрицы. При использовании указанной матрицы при регистрации спектров положительных ионов смеси 8 антибиотиков: монензин (МНЗ), эритромицин (ЭРМ), наразин (НРЗ), джозамицин (ДЖМ), спирамицин (СПМ), тилмикозин (ТМК), тилозин (ТЛЗ), авиламицин (АВМ), наблюдается последовательность пиков ионов всех антибиотиков в диапазоне концентраций от 50 нг/мл. При изучении ацетонитрильного экстракта из молока были обнаружены следы эритромицина, наразина и авиламицина:



Масс-спектры смеси антибиотиков при концентрации веществ в смеси 0,015 мг/мл (а) и экстракта из молока (б) при использовании α -циано-4-гидроксикоричной кислоты.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ДОННЫХ ОСАДКАХ БАРЕНЦЕВА МОРЯ**

Жилин А.Ю., Литовская А.М.

Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии (ФГУП «ПИНРО»), г. Мурманск, zhilin@pinro.ru

Целью работы являлась идентификация и количественное определение в донных осадках Баренцева моря полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые рассматриваются как приоритетные загрязняющие вещества, способные вызывать канцерогенные и мутагенные изменения в живых организмах и подлежащие контролю при мониторинге водных биоресурсов и среды их обитания по химическим показателям в соответствии с директивами Росрыболовства.

В работе были использованы экспедиционные материалы, собранные сотрудниками ПИНРО в Баренцевом море в феврале 2012 г. 12 проб донных осадков (поверхностный слой) исследованы в лаборатории прикладной экологии и токсикологии ПИНРО (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518450).

Полициклические ароматические углеводороды, 19 конгинеров - нафталин, 2-метилнафталин, 1-метилнафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, перилен, индено(1,2,3-сд)пирен, дибенз(а,н)антрацен, бенз(г,н,и)перилен, - определялись методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хромато-масс-спектрометрической системы Agilent 6890N/5973 (США) с кварцевой капиллярной колонкой HP-5 MS длиной 30 м. Идентификация индивидуальных соединений проводилась в режиме SIM (Метод выбранных ионов). Количественное определение проводилось с использованием многоуровневой (многоочечной) калибровки тестовыми смесями, приготовленными из сертифицированных кристаллических ПАУ фирмы «Sigma-Aldrich» (США). Для автоматической обработки результатов анализа применялась программа «ChemStation» фирмы Agilent.

В донных осадках Баренцева моря на большинстве станций из индивидуальных ПАУ преобладали нафталин и его метилированные производные, а также фенантрен, в сумме составляющие от 20 % до 85 % от суммы ПАУ. В целом, полученные результаты указывают на низкое содержание ПАУ в донных осадках Баренцева моря. Среднее значение по исследованным участкам моря составляет 67,2 нг/г сухой массы осадка.

В России отсутствуют нормативы содержания загрязняющих веществ в морских донных осадках. В соответствии с классификацией уровней загрязнения морских донных осадков, принятой Норвежской Государственной Инспекцией по контролю загрязнения окружающей среды (SFT), содержание ПАУ (без учета нафталина и его производных) и бенз(а)пирена в донных осадках исследованных районов Баренцева моря не превышало фоновых уровней - <300 и <10 нг/г сухой массы соответственно.

На основании полученных данных уровень загрязнения ПАУ верхнего слоя донных осадков Баренцева моря может быть охарактеризован как фоновый. ПАУ в верхнем слое донных осадков Баренцева моря имеют как петрогенное, так и пирогенное происхождение. В настоящее время антропогенные факторы не являются определяющими в формировании ПАУ донных осадков Баренцева моря. Основным источником поступления ПАУ в верхний слой донных осадков исследованных участков являются процессы медленного созревания органического вещества в верхней зоне земной коры.

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С МНОГОКАНАЛЬНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ АНИОННЫХ ФОРМ ЭКОТОКСИКАНТОВ

Елпашева Е.В., Наянова Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
г. Н.Новгород, Shlena@bk.ru*

Ионная хроматография является безальтернативным способом контроля низких содержаний нормируемых анионов в питьевой воде. Вместе с тем, недостаточное внимание уделяется повышению достоверности идентификации аналитов с близкими временами удерживания, используя одновременное УФ- и кондуктометрическое детектирование. Такой методологический подход позволяет определять более десяти примесных и матричных анионов в режиме изократического элюирования с широко применяемым карбонатным элюентом. Выполненное исследование посвящено вопросам селективности анионного обмена и разработке унифицированной методики ионохроматографического анализа питьевой воды различного солевого состава.

Сформулированы теоретические положения, объясняющие некоторые особенности механизма удерживания гидрофильных и гидрофобных анионов на сорбентах различной природы с позиций специфических процессов гидратации разделяемых ионов и «матричного» эффекта ионообменников. Прогнозные решения основываются на выполнении корреляционных зависимостей фактора удерживания от энтальпии и энтропии гидратации ионов, их поляризуемости и ионного радиуса.

В работе использовали жидкостной хроматограф «LC-20 AD SP» фирмы “Shimadzu” для определения в питьевой воде следующих анионов (в скобках приведены УФ-поглощающие ионы, 194 нм): F^- , (CH_3COO^-) , $(HCOO^-)$, (ClO_2^-) , Cl^- , (NO_2^-) , (HS^-) , (Br^-) , (NO_3^-) , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , (SO_3^{2-}) , SO_4^{2-} . Применяемый хроматограф снабжен аналитической колонкой «IC SI-90 4E» (250×4 мм), содержащей высокогидрофильный анионит на основе геля поливинилового спирта с привитыми группами четвертичного аммониевого основания; оборудован системой мембранного подавления фонового сигнала карбонатного элюента и двумя последовательно соединенными детекторами: кондуктометрическим и УФ-светодиодной матрицей, позволяющей регистрировать трехмерные спектры поглощения для проверки хроматографических пиков на «однородность».

Пределы обнаружения ($C_{мин}$) анионов изменяются от $3 \cdot 10^{-3}$ (F^-) до 1-2 мг/л ($HCOO^-$, CH_3COO^-). По сравнению с ионохроматографической методикой ГОСТ (Р 52181-2003) полученные значения $C_{мин}$ в 5-50 раз меньше, что позволяет контролировать «фоновое» содержание токсикантов и, тем самым, экологическую ситуацию вдали от критической. Перечень аналитов расширен с шести до тринадцати нормируемых анионов. Относительная погрешность при определении анионов на уровне ($5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$) мг/л составляет 20-25%; в диапазоне ($1 \cdot 10^{-1} - 20$) мг/л: 5-10%, что ниже нормативных значений (30-40%).

При выполнении экологического мониторинга очищенных и обеззараженных вод, родников и артезианских скважин различных водоисточников установлены анионные «маркеры» природного или антропогенного загрязнения. Ими служили: Br^- (прекурсор высокотоксичных BrO_3^- -ионов); $HCOO^-$, CH_3COO^- (торфяные воды); HS^- и SO_3^{2-} (снеготалые воды); HCO_3^- (устойчивость вод к закислению); ClO_2^- (продукт дезинфекции воды); F^- и NO_3^- (фторидный и нитратный «факторы»).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Джераян Т.Г., Фадеева И.В., Ванифатова Н.Г., Руднев А.В.

Ордена Ленина и ордена Октябрьской революции институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва, vanifatova@mail.ru

Интерес к гидроксиапатиту кальция (ГАП) как к потенциальному биоматериалу связан с тем, что это соединение представляет основную массу кальция в костной и зубной тканях и занимает особое место в качестве эффективного заменителя поражённых костных тканей.

Известно, что морфология наноструктур ГАП может существенным образом отличаться в зависимости от состава материала, его кристаллической структуры и способа получения. Существующие методы синтеза позволяют получать наночастицы различных форм и размеров. Например, варьирование таких параметров гидротермального синтеза, как температура, давление, концентрация реагентов, время обработки и pH, позволяют существенно влиять на морфологию, состав и степень кристалличности получаемого продукта. Изменение морфологии является действенным способом управления функциональными характеристиками наноматериалов, а также влияет на их биосовместимость.

Для изучения дисперсионного состава суспензий, а также поверхностных свойств нано- и субмикрочастиц ГАП в зависимости от условий синтеза и ультразвуковой обработки использован метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). Основными достоинствами КЗЭ являются высокая эффективность, экспрессность и отсутствие стационарной или псевдостационарной фаз, что позволяет исключить нежелательные взаимодействия. Этот метод был успешно применен для разделения органических, неорганических и биологических субмикрочастиц.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза и УЗ обработки на состав суспензии ГАП. Удельная мощность УЗ воздействия составляла 2.5 Вт/см^3 .

Показано, что природа аниона, используемого при синтезе ГАП, практически не влияет на электрофоретическую подвижность. Рассчитанные средневзвешенные значения, соответствующие положению узких пиков на электрофореграммах (ЭФГ), были равны -23×10^{-5} и $-25 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ для ГАПа, полученного из нитрата и гидроокиси кальция соответственно. Обнаружено, что УЗ обработка оказывает сильное влияние на средневзвешенную электрофоретическую подвижность ГАП, синтезированного из нитрата кальция и повышает ее абсолютную величину до $-42 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$. При этом средневзвешенная электрофоретическая подвижность ГАП, синтезированного из гидроокиси кальция остается постоянной. Такая же тенденция наблюдается для изменения площади пиков. Существенным отличием ЭФГ суспензий ГАП, синтезированного с последующей термической обработкой, является появление широкого пика, положение максимума которого соответствует электрофоретической подвижности $-31 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$. На основании данных СЭМ проведено отнесение узких и широкого пиков на ЭФГ к субмикро- и наночастицам соответственно. Установлена прямолинейная зависимость площади субмикро- и наночастиц от их содержания в суспензии.

№ 89
ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ МАТРИЦ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
ХЛОРФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Колпакова Е.С., Троянская А.Ф., Вельямидова А.В.
ИЭПС УрО РАН, г. Архангельск

Распространение хлорированных фенольных соединений (ХФС) в окружающей среде связано как с производством и применением их в хозяйственно-бытовой деятельности человека, так и с непреднамеренным образованием в технологических процессах. Широкий спектр этих соединений включает хлорированные фенолы и их производные, отличающиеся по токсичности и липофильности, которые возрастают с увеличением степени хлорирования. ХФС, будучи ионогенными соединениями, в зависимости от величины рН среды в разной степени способны сорбироваться на твердых частицах органического вещества, что влияет на их биодоступность и подвижность в компонентах окружающей среды.

При определении концентраций хлорфенольных соединений в техногенных и природных матрицах зачастую исследователями рассматривается только фракция, выделяемая органическими растворителями (легкоэкстрагируемая) из-за простоты процедуры лабораторного анализа. При этом часть хлорфенольных соединений, связанная с мелкодисперсными частицами органического вещества (трудноэкстрагируемая фракция), остается неучтенной, что не позволяет получить объективной информации о степени и опасности загрязнения. Для извлечения последних проводится дополнительная обработка исследуемых образцов, и общее содержание хлорфенольных соединений представляется суммированием их концентраций в легко- и трудноэкстрагируемой фракциях, определяемых методом газовой хроматографии.

Одной из актуальных задач по снижению негативного воздействия токсичных устойчивых соединений на окружающую среду является проведение мониторинговых исследований с целью оценки современного состояния природных экосистем, подверженных в прошлом воздействию источников, связанных с промышленным производством и потреблением различных хлорорганических продуктов [1].

Так, в почвах лесозавода на юге Архангельской области под долговременным воздействием хлорфенольных препаратов, применявшихся для консервации древесины, сформировались высокие концентрации липофильного пентахлорфенола (от 1740 до 3060 мкг/г) [2]. Пентахлорфенол (ПХФ) был обнаружен преимущественно в легкоэкстрагируемой фракции (около 80 %), что способствовало его мобильности в почвах и доступности для микроорганизмов. За последующее десятилетие концентрации сократились на 2-3 порядка при сохранении доминирующего вклада легкоэкстрагируемого ПХФ. В нижних слоях почвы (на глубине 0,6-1,0 м) до 60 % пентахлорфенола содержалось в трудноэкстрагируемой фракции, что предполагало его диффундирование со временем во внутренние участки органо-минеральной матрицы и ослабление биодоступности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shields W.J., Edwards M.R., Abrahams J.A., Ferrara R.A., Bollinger M., Paul L.S. Source evaluation of dioxins/furans, PAHs, and pentachlorophenol in soil samples near a wood treating site in the southeastern USA // *Organohalogen Compounds*, 2012. V. 74. P. 593-595.
2. Троянская А.Ф., Вельямидова А.В. Современное состояние почв по загрязнению устойчивыми хлорорганическими соединениями от применения пентахлорфенолята натрия на территории Архангельской области // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 2009. № 1. С. 108-115.

№ 90
СВЕЖИЙ ВЗГЛЯД НА КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ: ОБНОВЛЕННАЯ SIMCA

Померанцев А.Л.
ИХФ РАН, Москва; ИНТС РАН Сочи; forecast@chph.ras.ru

Метод (soft independent modeling of class analogy) – формальное независимое моделирование аналогий классов – был предложен почти 40 лет назад [1]. Этот подход является естественным расширением хорошо известного метода главных компонент (МГК). Главное назначение SIMCA – качественный анализ в следующей постановке. Рассматривается класс объектов X (веществ, продуктов, соединений), для которого имеется набор аналитических сигналов (спектров, хроматограмм, т. п.), репрезентативно учитывающий допустимые вариации в X . Пусть есть новый объект Y , относительно которого нужно принять решение – принадлежит ли он к классу X . Пример такой задачи – это распознавание поддельных лекарств [2]. Кроме того, SIMCA применяется в аналитическом контроле процессов [3], в построении калибровочных моделей [4].

Метод SIMCA неоднократно подвергался ревизиям [3-7]. И вот, что мы имеем на сегодняшний день. Метод очень популярен в аналитической химии (хеометрике), но совершенно неизвестен за ее пределами. SIMCA предоставляет уникальную возможность учитывать ошибки 1-го рода α (ложное отклонение) и 2-го рода β (ложное принятие), но этим никто не пользуется. Теория метода основательно разработана, но большинство работ аналитиков содержат грубые ошибки, повторяемые от публикации к публикации. И, наконец, самое главное – эта техника совершенно неизвестна российским аналитикам.

Доклад призван восполнить эти пробелы и дать общие представления о методе SIMCA. Будет рассказано о том:

- как МГК ведет к SIMCA
- что такое расстояния – в пространстве счетов, ортогональное, и полное
- какие статистики используются в SIMCA, и как они распределены
- как определять параметры этих распределений
- как принимать решения на заданном уровне достоверности α
- как определять ошибку 2-го рода β

Будут представлены примеры, иллюстрирующие этот метод.

1. Wold S. *Pattern Recognition* 1976; **8**: 127-139.
2. Rodionova OY, Pomerantsev AL, *Trends Anal. Chem.*, 2010; **29**: 781-938.
3. Nomikos P, MacGregor JF. *Technometrics* 1995; **37**: 41–59
4. Pomerantsev AL, *J. Chemometrics* 2008; **22**: 601-609
5. De Maesschalck R, et al, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 1999; **47**: 65–77.
6. Hubert M, Rousseeuw PJ, Vanden Branden K. *Technometrics*, 2005; **47**: 64-79
7. Pomerantsev AL, Rodionova OY, *J. Chemometrics* 2013 (DOI: 10.1002/cem.2506)

ВЛИЯНИЕ ОПТИКО-ВОЛОКОННЫХ ДАТЧИКОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ

Балыклова К.С.^{1,2}, Родионова О.Е.^{1,3}, Титова А.В.^{1,4}

¹ФГБУ «ИМЦЭУАОСМП» Росздравнадзора, ²ГБОУ ВПО Первый МГМУ им. И.М.Сеченова, ³Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, ⁴РНИМУ имени Н.И.Пирогова, Москва, VedeteKS@mail.ru

Экспресс-анализ лекарственных препаратов методом ближней инфракрасной (БИК) спектроскопии с использованием оптоволоконных зондов является неотъемлемой частью государственного контроля лекарственных средств. Указанный метод позволяет провести анализ таблеток без разрушения первичной упаковки (полимерного блистера) и вернуть лекарственный препарат обратно в аптеку или медицинское учреждение для дальнейшей его реализации.

Для полномасштабного охвата страны данным видом контроля в создаваемой системе предусмотрено использование сети БИК-спектрометров, что требует специального подхода, отличного от стандартной ситуации, в которой применяется один прибор. Во-первых, при использовании нескольких приборов необходимо исследовать возможности переноса математических моделей с одного прибора на другой, учитывая как особенности каждого прибора, так и различия в чувствительности оптоволоконных зондов. Во-вторых, в рутинных измерениях сложно контролировать плотность контакта датчика и таблетки из-за наличия блистера, в который упакована таблетка.

Цель исследования - выявить причины и найти способы устранения искажений в БИК-спектрах при рутинных измерениях лекарственных средств.

В качестве объекта исследования использовался коммерческий стандарт (MCR-1920), который применяется для проверки БИК-спектрометров по шкале волновых чисел. В качестве фона использовали внешний стандарт (99% Labsphere standart). Измерения проводились в диапазоне 10000-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ и с 64 сканами при измерениях фона и образца. Спектры были получены на двух идентичных Фурье БИК-спектрометрах с оптоволоконными зондами фирмы Bruker Optics.

Эксперименты показали:

- различия в спектрах снятых на двух аналогичных приборах при полном контакте между образцом/фоном и датчиком компенсируются с помощью стандартных процедур предобработки данных (1-ая и 2-ая производные, векторная нормализация и т.п.). Это позволяют непосредственно переносить модели с одного прибора на другой.
- расстояние между датчиком и образцом приводит к существенным искажениям спектров, таких как (1) ослабление сигнала; (2) увеличение высокочастотного шума; (3) низкочастотные искажения вызывающие нелинейное искривление базовой линии. В некоторых случаях наблюдается потеря пиков. Эти искажения сложно компенсировать стандартными процедурами. Следовательно, для переноса моделей с одного прибора на другой необходимо разрабатывать специальные математические процедуры.

Таким образом, при построении спектральной модели лекарственного средства и оценки её селективности и специфичности необходимо учитывать специфику используемых зондов, а также плотность контакта между датчиком и объектом исследования.

№ 92
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ-АНАЛОГОВ

Родионова О.Е.^{1,2}, Бальклова К.С.^{2,3}, Титова А.В.^{2,4}, Померанцев А.Л.^{1,5}
¹ИХФ РАН, ²ИМЦЭУАОСМП Росздравнадзора, ³1-й МГМУ, ⁴РНИМУ, Москва
⁵ИНТС РАН, Сочи, rcs@chph.ras.ru

Для выявления поддельных лекарств разработаны и используются различные аналитические методы. Одним из эффективных подходов является применение ближней инфракрасной (БИК) спектроскопии с последующим хемометрическим анализом спектров. Такой подход позволяет осуществлять проверку быстро, не разрушая образца, проводить измерения не только в стационарных, но и в мобильных лабораториях, а также непосредственно в аптечном или лечебном учреждении.

В докладе представлен общий подход к построению математических моделей для выявления некачественных и поддельных лекарств по данным БИК спектроскопии таблеток/капсул. Для построения моделей предлагается использовать модифицированный метод формального независимого моделирования аналогий классов (SIMCA) [1, 2]. Использование этого метода позволяет решить две задачи. Первая – это правильная классификация подлинных препаратов, вторая – это распознавание поддельных лекарств. Причем обе эти задачи решаются с заданными уровнями достоверности. Границы областей принятия решений строятся на основе анализа спектров обучающего и проверочного наборов. Уровень достоверности выбирается в зависимости от конкретно-поставленной задачи.

Важным условием построения надежной модели для каждого препарата является формирование представительного набора образцов. Исследование проводится в рамках государственного проекта, направленного на мониторинг качества лекарственных средств и защиты от подделки. Поэтому на формирование наборов данных накладываются ограничения, обусловленные проектом. Способы формирования обучающего и проверочного наборов, а также их влияние на результаты распознавания представлены на примере двух препаратов.

На примере первого препарата показана работоспособность предложенного подхода для распознавания подделок и возможность обнаружения препаратов с истекшим сроком годности.

На примере второго препарата показана целесообразность формирования большого проверочного набора с включением в него препаратов-аналогов различных производителей, содержащих одно и то же действующее вещество. Показано, каким образом, при отсутствии подделок, работоспособность модели можно проверить, используя расширенный проверочный набор.

1. Pomerantsev AL, *J. Chemometrics* 2008; **22**: 601-609
2. Pomerantsev AL, Rodionova OY, *J. Chemometrics* 2013 (DOI: 10.1002/cem.2506)

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Трунова В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, valna-t@mail.ru

Микроэлементы являются активными центрами и стабилизируют структуру многих ферментов, рецепторов, гормонов, поэтому знания о микроэлементном составе биологических тканей необходимы для изучения биохимических процессов в норме и патологии. Они находятся в динамическом равновесии, как с функциональной активностью организма, так и с окружающей средой. Изучение вопроса распределения и изменения концентраций химических элементов в сердечнососудистой системе у кардиохирургических больных являлось задачей данной работы. Особенно значимым является неструктивное, прямое, определение концентраций микроэлементов в образцов ультра малой массы 1 - 0.5 мг материала живой ткани органов. Именно методом рентгенофлуоресцентного анализа с возбуждением синхротронным излучением (РФА-СИ) возможно выполнение такого рода исследований. Многоэлементный анализ образцов выполнялся на экспериментальной станции элементного рентгенофлуоресцентного анализа, ускорительное кольцо ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН.

В результате исследования были проанализированы более 700 образцов миокарда и сосудистой стенки у больных разных патологий: врожденный порок сердца, ишемическая болезнь, дилатационная кардиомиопатия (пересадка сердца), аневризма аорты, и др. Было проведено исследование элементного состава ткани миокарда разных отделов сердца человека: правого и левого желудочка, правого и левого предсердия; зоны инфаркта миокарда, зоны на периферии инфаркта, стенка аорты и др. Другими методами получить данные при одновременном определении до 20-25 химических элементов, содержание которых может колебаться от 0,1 до 10 000 мкг в одном образце, не разрушая образца, представляется затруднительным. Невозможно приготовить таблетку из высушенного материала в несколько миллиграмм, поэтому была разработана специальная методика пробоподготовки без добавления связующих компонентов. Разработана методика анализа фрагментов биопсийного, операционного материала, массой от нескольких миллиграммов до 0.5 мг на сухой вес. По К-линиям определялись следующие элементы: S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo. Для работы методом внешнего стандарта использовались международные стандартные образцы: Mussel NIES №6, Oyster tissue NIST 1566, Bovine muscle powder RM8414.

Содержание химических элементов зависит от гемодинамической нагрузки на сосудистую стенку, наибольшее давление оказывается на аорту, где более высокие концентрации химических элементов, в стенке артерии наибольшее содержание - Fe, K, As в вене - Zn и Cr. Содержание химических элементов в клапанах сердца соответствует содержанию их в аорте. Дефицит Cu, Zn, Fe Mo приводит к нарушению обмена веществ и нарушению пищеварения. Дефицит Zn и Co развивается на фоне кишечных инфекций и инвазий. Дефицит или избыток микро- и макроэлементов приводит к развитию дизэлементозов. В работе показана динамика развития патологии и динамика изменения концентраций микроэлементов в образцах биотканей. Лечение и профилактика патологии миокарда у кардиохирургических больных должна основываться на восстановлении нормального содержания химических элементов в миокарде и предупреждении развития окислительного стресса.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНЕСТЕЗИНА И КРАСИТЕЛЯ В ТАБЛЕТКАХ «БЕЛЛАЛГИН»

Суханов П.Т.¹, Коренман Я.И.¹, Шорманов В.К.², Санникова Н.Ю.¹, Чибисова Т.В.¹,
Галушкин С.Г.²

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж*

E-mail: tatya-chibiso@yandex.ru

²*Курский государственный медицинский университет, Курск*

E-mail: r-wladimir@yandex.ru

«Беллалгин» – широко применяемое спазмолитическое, антацидное и анальгезирующее средство, таблетки светло-желтого цвета. Синтетические красители и продукты их деструкции, содержащие нафталиновый цикл весьма токсичны. В состав таблеток входит анестезин, в повышенных концентрациях оказывающий негативное воздействие (аллергия, дерматит). В связи с отрицательным влиянием на организм человека разработка методик определения анестетика и красителя в лекарственных средствах весьма актуальна.

Для извлечения определяемых веществ из таблеток «Беллалгин» нами применены растворители различных классов – гидрофильные спирты C₂ – C₄ нормального и изомерного строения, алкилацетаты C₂ – C₅, кетоны, а также алканы C₆ – C₁₀ и хлорсодержащие соединения (хлороформ, 1,2 – дихлорэтан). С целью эффективного извлечения анестетика и красителя применены бинарные и тройные смеси на основе этилацетата и ацетона. Для повышения количественных характеристик экстракции (коэффициенты распределения, степень извлечения) применены сольватропные реагенты (камфора, диалкилфталаты). С целью получения двухфазной системы применены высаливатели (сульфаты и хлориды аммония, натрия, лития). Соли способствуют изменению диэлектрической проницаемости среды, ионной силы раствора и повышают количественные характеристики экстракции.

Для определения анестезина проводили экстракцию этилацетатом из вытяжки таблетки при соотношении объемов водно-солевой и органической фаз 10 : 2 (высаливатель – сульфат аммония); pH = 7,5 – 8,5 (аммонийный буферный раствор). Экстракт хроматографировали на пластине «Сорбфил». Подвижная фаза – смесь гексана, ацетона, ацетонитрила и трихлоруксусной кислоты, проявители – пары йода и реактив Драгендорфа. Коэффициент подвижности анестезина $0,94 \pm 0,02$.

Для установления содержания анестезина его элюировали из соответствующего пятна этиловым спиртом. В элюатах анестезин определяли методом спектрофотометрии (Shimadzu UV-1240 mini, $\lambda_{\max} = 290$ нм).

Для определения красителей таблетки измельчали, добавляли дистиллированную воду, насыщали кристаллическим сульфатом аммония. Экстрагировали 5 мин смесью ацетон – изопропиловый спирт (10 : 1). Краситель идентифицировали методом тонкослойной хроматографии. Экстракт наносили на активированную в растворе аммиака и высушенную пластину «Сорбфил». Подвижная фаза – смесь ацетон – изобутиловый спирт – 0,1 М раствор КОН. Коэффициент подвижности красителя ($0,83 \pm 0,02$) свидетельствует о присутствии в таблетках красителя натурального происхождения. Синтетические красители, коэффициенты подвижности которых в данной хроматографической системе не превышают $0,70 \pm 0,02$, не выявлены.

Разработанная методика легковыполнима, воспроизводима, не требует сложного оборудования и высококвалифицированного персонала. Относительная погрешность определения не превышает 10 %.

**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ИММУНОАНАЛИЗЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА**

Митрофанова Т. С., Глазырина Ю. А., Матерн А. И., Козицина А. Н.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина» г. Екатеринбург ул. Мира 19, tanyamitrofanova1990@mail.ru

В связи с непрерывным совершенствованием диагностических методов, интерес исследователей все больше привлекают наноматериалы, обладающие уникальными свойствами. В частности, наночастицы магнетита Fe_3O_4 являются перспективным материалом для использования в иммуноанализе в качестве сигналообразующей метки.

Известен метод электрохимического иммуноанализа [1], включающий конъюгацию микроорганизма с наночастицами Fe_3O_4 в анализируемой среде, последующее концентрирование конъюгатов и определение содержания микроорганизмов с помощью сигналообразующей метки. В качестве метки были использованы наночастицы магнетита, электрохимический отклик от которых получали путем кислотной обработки иммунокомплекса с последующим определением ионов железа в пробе. Описанный метод имеет ряд недостатков, в частности, снижение точности определения, а также большие временные и трудозатраты. Получение прямого аналитического сигнала позволит значительно упростить и ускорить процедуру иммуноанализа. Однако в водной среде получить прямой аналитический сигнал не удалось. Целью данной работы являлось получение прямого аналитического сигнала от наночастиц магнетита в апротонных средах.

Наночастицы Fe_3O_4 были синтезированы методом соосаждения [2]. Размеры наночастиц были определены методом электронной микроскопии. В 10 нм материале обнаружено 8,9 % наночастиц размером 50 нм и выше.

Электрохимическое поведение наночастиц магнетита в апротонной органической среде (0,1 М $LiClO_4$ в ацетонитриле) было исследовано электрохимическими методами с использованием трехэлектродной ячейки. В результате проведенных исследований предложены механизмы электропревращений наночастиц Fe_3O_4 , выбраны оптимальные условия получения аналитического сигнала и получена линейная зависимость величины тока окисления предварительно восстановленных наночастиц от концентрации в исходной суспензии $I=8 \cdot 10^{-4}C+2 \cdot 10^{-5}$.

С целью увеличения стабильности суспензии и ускорения процессов проникновения наночастиц в клеточную мембрану, наночастицы магнетита были покрыты биосовместимым полимерным материалом хитозаном. Были проведены предварительные исследования возможности применения наночастиц магнетита в качестве сигналообразующей метки в апротонной среде с использованием модельного раствора микроорганизмов *E. Coli*. Процедура иммуноанализа была проведена с использованием покрытых и непокрытых хитозаном наночастиц. Получены зависимости величины предельного диффузионного тока окисления наночастиц магнетита (свободных и модифицированных) от концентрации микроорганизмов *E. Coli* в модельных растворах: $I=2 \cdot 10^{-4}C+2 \cdot 10^{-4}$ и $I=1 \cdot 10^{-4}C+1 \cdot 10^{-4}$.

[1] Kh.Z. Brainina, A.N. Kozitsina, Y.A. Glazyrina. Hybrid electrochemical/ magnetic assay for *Salmonella Typhimurium* detection // IEEE Sensors journal. - 2010. – V. 10, №11. P. - 1699-1704.

[2] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media. IEEE Trans Magn MAG-17(2): 1247-1248, 1981

№ 96
**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ КАЛИЯ НИТРАТА ОСОБОЙ
ЧИСТОТЫ**

Невинчан О.М., Ретивов В.М., Санду Р.А.

*Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт
химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), Москва,
O.Nevinchan@yandex.ru*

Нитрат калия особой чистоты применяется в производстве оптического стекла различного состава и волоконно-оптических материалов, при этом к качеству продукта предъявляют довольно высокие требования по содержанию большого числа примесей (железо, медь, марганец, хром, никель, кобальт, магний, алюминий и др.) на уровне 10^{-5} - 10^{-7} масс. % каждой. Для определения оптимальных параметров процесса глубокой очистки нитрата калия необходимо наличие наиболее информативного инструментального метода элементного анализа, являющегося универсальным, многоэлементным и имеющего низкие пределы обнаружения примесей. В последнее время наибольшее распространение получили методы атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) и масс-спектрометрического (МС) анализа с использованием индуктивно-связанной плазмы (ИСП).

При разработке методики определения микропримесей в химических реактивах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой основной задачей работы является подбор и оптимизация параметров процесса анализа таким образом, чтобы при сохранении низких пределов обнаружения уменьшить матричные эффекты и полиатомные интерференции. Был проведен большой объем экспериментальных работ по устранению влияния матричных эффектов при анализе нитрата калия с использованием метода МС с ИСП. Для исследований использовали прибор АЭС с ИСП спектрометр iCAP 6300 duo производства Thermo Scientific и МС с ИСП спектрометр ELAN DRC-e производства PerkinElmer.

Полученные результаты были использованы для оптимизации метода анализа проб содержащих матрицу. Установлено, что при определении массовой доли примесей оптимальная концентрация исследуемого соединения составляет 0,1%. При этом минимален вклад матричного эффекта и изобарных наложений при сохранении низкого предела обнаружения.

Для уточнения результатов аналитических определений и измерения концентрации таких элементов как Si, P, K, Ca, Fe и As был использован метод атомно-эмиссионной спектрометрии с ионизацией ИСП. Этот метод особенно удобен для анализа образцов содержащих матрицу, в связи с тем, что он выдерживает большие концентрации - до 2% вещества содержащего металлическую матрицу, и обладает меньшим эффектом памяти.

Для разработки метода и исключения наложений спектральных линий наиболее удобно использовать метод полного спектра, анализ которого для нитрата калия показывает, что в данной матрице присутствует мало линий, мешающих определению микропримесей металлов. В других случаях возможны более сложные спектры, которые позволяют выбрать линии свободные от наложений. Методики подготовки пробы для определения микропримесей методом АЭС с ИСП идентичны методикам подготовки пробы для МС с ИСП, но, в отличие от последнего метода, в них возможно использование соляной кислоты для растворения и химического вскрытия пробы.

С использованием данных методик и оборудования проведено исследование примесного состава калия нитрата на каждом этапе технологического процесса.

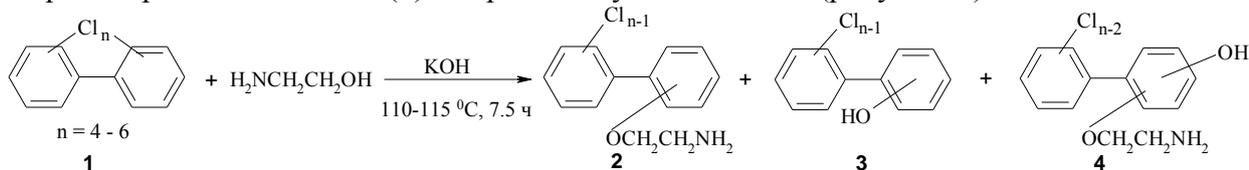
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭТАНОЛАМИНАМИ

*Панюкова А.А., Нигматуллина Е.О., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Салютин В.И.
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
г. Екатеринбург, pervova@ios.uran.ru*

Одним из перспективных способов переработки техногенных смесей полихлорбифенилов (ПХБ) является их химическая модификация, которая позволяет существенно снизить содержание атомов хлора в итоговых продуктах реакций. К таким типам химических взаимодействий относится нуклеофильное замещение ароматически связанных атомов хлора в ПХБ на различные группы (алкокси-, карбокси- и др.).

Целью данной работы является хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов взаимодействия тетра-, пента- и гексахлорбифенилов, входящих в состав технической смеси ПХБ марки «Совол», с моно-, ди- и триэтаноломином.

Проведено исследование взаимодействия смеси ПХБ с моно- и диэтаноломином в зависимости от времени поведения реакции. Установлено, что при взаимодействии смеси ПХБ (1) с моноэтаноломином первоначально образуются аминоэтоксипроизводные (2), а затем - гидрокси- (3) и гидроксиаминоэтоксипроизводные (4) ПХБ. Причем, доля гидроксипроизводных ПХБ (3) со временем увеличивается (рисунок А).



При взаимодействии смеси ПХБ с диэтаноломином в качестве продуктов реакции зарегистрированы только гидроксипроизводные ПХБ (3), образование которых зафиксировано лишь через 3 ч после начала реакции (рисунок Б). Взаимодействие смеси ПХБ с триэтаноломином аналогично, в качестве продуктов реакции зафиксированы гидроксипроизводные ПХБ.

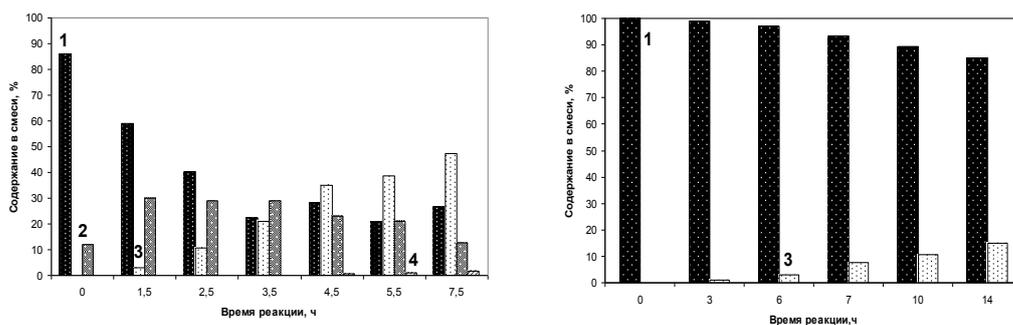


Рисунок. Образование производных при взаимодействии смеси ПХБ с моно- и диэтаноломином.

Образование всех производных подтверждено данными масс-спектров. Различие в реакционной способности ПХБ во взаимодействии с этаноламинами, очевидно, обусловлено снижением нуклеофильных свойств в ряду моно- > ди-> триэтанолмин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 12-М-34-2036).

№ 98
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

Жужельский Д.В., Спиридонов В.Н., Ялда К.Д., Кондратьев В.В.
Научно-техническая фирма «Вольта», Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский Государственный Университет

Вольтамперометрические методы определения различных элементов и веществ находят все более широкое применение для контроля пищевых продуктов, объектов окружающей среды, контроля составов технологических сред, медицинского контроля и других областях. Высокие темпы развития этих методов связаны как с разработками новой техники измерений на основе современной электронной базы, так и с успехами в исследованиях «химической составляющей» методов. В последнее время заметно расширилась номенклатура выпускаемых электрохимических приборов, используемых для проведения вольтамперометрического анализа и для научных электрохимических исследований. Выпуском вольтамперометрических анализаторов и потенциостатов в настоящее время в России занимает около десятка организаций.

Одним из приоритетных направлений деятельности НТФ «Вольта» с 1991 года является разработка и поставки новых видов приборов и датчиков для вольтамперометрического анализа и проведения электрохимических исследований. В последнее время разработанные нами ранее компьютерные вольтамперометрические анализаторы серии АВС в значительной степени усовершенствованы, введены новые режимы измерений, в частности, режим циклической вольтамперометрии, заметно расширены возможности программного обеспечения для управления прибором, хранения, протоколирования и обработки результатов измерений. Расширен диапазон объектов анализа и улучшены метрологические параметры поставляемых в составе приборов методик анализа ряда элементов : медь, свинец, кадмий, цинк, ртуть, висмут, никель, селен, мышьяк и др. Появились новые датчики ВЭД-06 с вращающимися дисковыми электродами, рассчитанные для проведения электрохимических исследований, и новые потенциостаты серии ИПС. В настоящее время фирма предлагает широкий выбор импортного оборудования для проведения вольтамперометрического анализа и исследований. Это потенциостаты и электрохимические аксессуары к ним серии Autolab производства фирмы EcoChemie (Нидерланды) и потенциостаты производства фирмы Gamry (США).

Предлагаются различные электрохимические ячейки и широкий выбор обычных и микро-электродов из разных материалов, обеспечивающие основные потребности электрохимиков-аналитиков.

В докладе рассматривается современное состояние и перспективы развития приборов и методов вольтамперометрии, проводится сравнение возможностей и характеристик отечественных и импортных вольтамперометрических приборов различных фирм.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

*Шумянцева В.В., Булко Т.В., Супрун Е.В., Агафонова Л.Е., Кузиков А.В., Чаленко Я.М.,
Шумков А. А., Арчаков А.И.*

ФГБУ «ИБМХ» РАМН, ул. Погодинская, д. 10, 119121 Москва

Разработаны методы электрохимического анализа в следующих областях клинической биохимии:

- Анализ электрокаталитической активности цитохромов P450 2B4, 1A2, 3A4, 51b1 (стерол-14 α -деметилазы *Mycobacterium tuberculosis* CYP51b1), 11A1 (P450_{scc}), 17A1, BM3. Проведено исследование влияния субстратов, ингибиторов, витаминов группы В (В1, В2, В6) и витаминов-антиоксидантов (витамин С, А и Е) на электрокаталитические свойства цитохромов P450.
- Электрохимический иммуноанализ плазмы крови для диагностики инфаркта миокарда (ОИМ). Предел обнаружения миоглобина составляет 10⁻⁸ г/мл (5,6×10⁻¹⁰ М). Разработан метод анализа тропонина I на основе анализа сигналов наночастиц золота или серебра с помощью инверсионной вольтамперометрии с пределом обнаружения 10⁻¹⁰ г/мл (4,25×10⁻¹² М).
- Проведена статистическая обработка электрохимических параметров профилирования плазмы крови здоровых доноров и пациентов с ОИМ на электродах без антител с использованием хемометрических подходов.
- Разработан метод анализа биоаффинных взаимодействий пары аптамер – тромбин на основе анализа сигналов наночастиц золота с помощью инверсионной вольтамперометрии.
- Разработаны методы прямой регистрации электрохимической активности бактериальных клеток *E. coli* JM109 для оценки антибактериальных свойств лекарственных препаратов.
- С помощью кварцевых кристаллических микровесов (QCM) исследована кинетика биоаффинных взаимодействий кардиомаркеров с антителами в плазме крови человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 8806) и РФФИ (№12-04-31329)

№ 100
АНАЛИЗ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Вилкова О.М., Якишин В.В.
Ведущий научно-исследовательский институт
химической технологии, г.Москва, vilkovaom@bk.ru

Объектом исследования являлись растворы, образующиеся при разработке и испытании различных способов переработки отработанного ядерного топлива. Анализируемые растворы представляли собой сложные по химическому составу солевые системы, содержащие десятки микропримесей на фоне макроосновы с концентрацией урана до 650 г/л. Учитывая высокий солевой состав и радиоактивность проб, для решения поставленной задачи выбран метод АЭС-ИСП. В области 200-500 нм спектр урана насчитывает тысячи линий, расположенных на фоне непрерывного спектра. Во избежание возможных интерференций при определении следовых количеств элементов разработанные методики, как правило, включают операцию предварительного селективного отделения основы, например экстракцией растворами фосфорорганическими реагентов в органических растворителях. Предварительная пробоподготовка повышает чувствительность определения, но лишает анализ экспрессности. В данной работе предложена экспрессная методика прямого анализа урансодержащих растворов сложного химического состава без трудоемких операций, связанных с отделением основы и мешающих примесей. Работа выполнена на плазменном спектрометре VISTA-PRO фирмы "VARIAN".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ *E.coli* С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО БЕСФЕРМЕНТНОГО ИММУНОСЕНСОРА НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМ ФЕРРОЦЕНА

*Мальшиева Н.Н.*¹ *Утепова И.А.*¹ *Глазырина Ю.А.*¹

*Чупахин О.Н.*¹ *Матерн А.И.*¹ *Козицина А.Н.*¹ *Брайнина Х.З.*^{1,2}

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента,
г. Екатеринбург

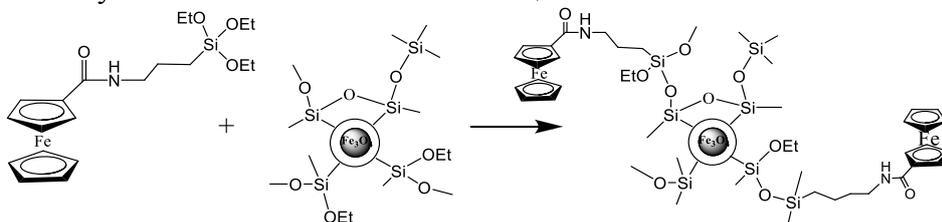
² Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

natalymalysheva@mail.ru

Использование электроактивных меток в иммуноанализе является весьма привлекательным, поскольку дает возможность сократить время анализа, исключается проблема белкового загрязнения трансдьюсера, исключается необходимость применения ферментов, как дорогих и быстро теряющих свою активность реагентов, а также сопутствующих им субстратов, при этом сохраняются преимущества электрохимического анализа по сравнению с другими методами.

Цель настоящей работы заключалась в разработке электрохимического иммуносенсора для диагностики инфекционных заболеваний с использованием синтезированных нанокompозитных частиц на основе Fe₃O₄ с оксидкремниевым покрытием, модифицированным производным ферроцена. Магнитные нанокompозитные частицы служили меткой и источником получения прямого электрохимического аналитического сигнала о количестве микроорганизмов.

Получены нанокompозитные частицы:



Предложена следующая процедура иммуноанализа):

- на первой стадии на поверхность толстопленочного графитсодержащего электрода (ТГЭ) наносили р-р, содержащий антитела к бактерии *E.coli* и высушивали;
- на второй стадии в пробирку вносили раствор, содержащий бактерии *E.coli*, добавляли водную суспензию нанокompозитов и инкубировали при T=37⁰C. Затем, поместив пробирку в магнитный штатив, отделяли свободные нанокompозиты.
- на третьей стадии помещали ТГЭ с иммобилизованными антителами в пробирку, содержащую конъюгат наночастиц с *E.coli* и инкубировали при T=37⁰C.
- затем, ТГЭ с иммунокомплексом помещали в электрохимическую ячейку, и выполняли анализ.

Результаты, полученные при инкубации ТГЭ в растворе, не содержащем и содержащем *E.coli* подтверждают, что величина тока окисления ферроценовой группы на поверхности нанокompозитных частиц может служить источником информации о количестве бактерий, меченых нанокompозитными частицами.

Уравнение регрессии калибровочной зависимости величины количества электричества от логарифма концентрации бактериальных клеток *E.coli*. имеет следующий вид: $Q = 2 \times 10^{-8} \cdot \log C_{E.coli} - 4 \times 10^{-8}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» (тема №9 проекта 14151).

№ 102
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ БЕСФЕРМЕНТНЫЕ МЕТОДЫ И СЕНСОРЫ
В IN VITRO ДИАГНОСТИКЕ

Козицина А.Н.¹, Брайнина Х.З.^{1,2}

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина» г. Екатеринбург ул. Мира 19, Alisa-Kozitsina@yandex.ru

² Уральский государственный экономический университет,
620219, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62, baz@usue.ru

В настоящее время актуальными являются исследования и разработка новых подходов и методов анализа, а также устройств - для диагностики различных заболеваний. Привлечение электрохимических методов анализа и сенсоров для медицинской диагностики, а также исключение из анализа применения ферментов, как дорогих и быстро теряющих свою активность реагентов, сопутствующих им субстратов, представляется весьма перспективным.

Развиваются два основных направления исследования и разработки электрохимических бесферментных методов и сенсоров:

- для определения микроорганизмов/антигенов вирусов (антител);
- для определения мочевины, креатинина, холестерина.

В качестве методов исследования используются электрохимические, магнитные, оптические, электронномикроскопические и гистохимические методы. В качестве сигналообразующих меток в разработанных методах иммуноанализа синтезированы, исследованы и применены: 1) конъюгат белок А - коллоидное серебро. Сигналообразующей реакцией определения антигена клещевого энцефалита является окисление серебра; 2) магнитные наночастицы Fe_3O_4 . Источником информации о концентрации микроорганизмов *S.typh.* и *E.coli* служит концентрация ионов железа в растворе, полученном растворением иммунокомплексов, содержащих наночастицы; 3) нанокompозитные частицы Fe_3O_4 на основе:

- поливинилбензилхлорида (ПВБХ), модифицированного хинолином;
- оксидкремниевого покрытия, модифицированного производными ферроцена;
- полипиррола. Источником информации о концентрации микроорганизмов *S.typh.* и *E.coli* служит либо ток электрохимических превращений электрохимически активного полимера (полипиррол), в который предварительно были инкапсулированы магнитные наночастицы, либо ток электрохимических превращений молекул солей хинолиния, которые были предварительно ковалентно «пришиты» к поливинилхлориду, в который в свою очередь инкапсулированы магнитные наночастицы, либо ток электрохимических превращений молекул ферроцена, которыми были модифицированы оксидкремниевое покрытие, в которое также были инкапсулированы магнитные наночастицы.

Для определения креатинина, мочевины и холестерина использованы катализаторы:

- содержащие Ni(II) (наноксид никеля и органические: 1,1,1,7,7,7-гексафторгептан-2,4,6-трикетонат диникеля (II) тетрагидрат, 4,4,5,5,6,6,7,7,7-нонафтор-1-фенилгептан-1,3-дикетонат-никеля (II));
- содержащие наночастицы серебра и золота.

Для разделения определяемых и сопутствующих мешающих компонентов использовали фильтрацию через колонки, заполненные полимером (акриловой кислотой и сополимером дивилбензолом) с «отпечатками» креатинина/холестерина или ионообменным сорбентом при определении мочевины.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ
РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Иванова А.В.¹, Брайнина Х.З.^{1,2}

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, a.v.ivanova@ustu.ru

² ФГОУ ВПО Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62, baz@usue.ru

Исследование антиоксидантной активности различных объектов в последние десятилетия вызывает повышенный интерес, который обусловлен рядом причин, связанных с образованием активных форм кислорода в процессе жизнедеятельности организма и, как следствие, возникновением окислительного стресса, приводящего к различным патологическим состояниям организма.

По данным базы SCOPUS, на эту тему в 2012 году опубликовано более 13000 работ, что свидетельствует о высокой актуальности затрагиваемой темы. Предлагаются различные подходы и методы для исследования антиоксидантной активности (АОА) объектов. Принимая во внимание большое количество соединений, проявляющих антиоксидантные свойства, и возможность взаимодействий между ними, мы полагаем целесообразным оценивать активность не отдельных соединений, а использовать параметр интегральной АОА. Наиболее распространенными являются 2 подхода оценки интегральных параметров, отличающиеся использованием в качестве окислителя свободных радикалов или нерадикальных химических реагентов, изменяющих оптические, электрохимические или другие свойства системы при взаимодействии с антиоксидантами (АО) исследуемого образца.

Исследования последних лет показали, что электрохимические методы обладают рядом преимуществ перед другими методами - это экспрессность, доступность, низкая стоимость аппаратуры и реактивов. Электрохимические методы позволяют напрямую оценить электронно-донорно-акцепторные свойства исследуемой системы, в частности, свойства определяющие, антиоксидант/оксидантный баланс организма.

Целью работы является (i) обобщение полученных ранее данных и формулировка на их основе общих принципов, теоретических и практических подходов к использованию потенциометрии в оценке интегральной величины АОА, (ii) обоснование выбора окислителя, как медиатора электронного переноса в системе антиоксидант-окислитель и требований к нему.

Сформулированы и теоретически обоснованы требования, предъявляемые к окислителю АО. Дано термодинамическое обоснование использования предложенной медиаторной системы в качестве окислителя АО, изучена кинетика реакций химического взаимодействия АО с медиаторной системой. Результаты этих исследований позволили более глубоко понять и уточнить ряд весьма существенных положений, являющихся основополагающими в предложенном и опубликованном нами ранее принципиально новом потенциометрическом методе интегральной оценки АОА с использованием медиаторной системы. Принцип метода заключается во введении в анализируемую среду медиаторной системы, которой служат комплексы переходных металлов в разных степенях окисления, и измерении потенциалов, устанавливающихся на электроде до и после введения анализируемой пробы. Изменение потенциала при этом обусловлено протеканием химической реакции взаимодействия окисленного компонента медиаторной системы с АО пробы. Для подтверждения корректности получаемых результатов проведены многочисленные корреляционные исследования, заключающиеся в сравнении данных, полученных предложенным и независимыми методами анализа. В работе представлены результаты потенциометрического исследования АОА ряда объектов: индивидуальные антиоксиданты → биодобавки → продукты питания → кровь и её фракции.

АНАЛИЗ КОРУНДА, ЛАНГАСИТА И ЛАНГАТАТА МЕТОДОМ ЛА-ИСП-МС

Хвостиков В.А., Карандашев В.К., Бурмий Ж.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,

г. Черноголовка, khvos@iptm.ru

В работе продемонстрированы возможности лазерного пробоотбора в сочетании с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС) для анализа труднорастворимых материалов на примере α -оксида алюминия (корунд, сапфир и т.п.), лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) и лангата ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$). Исследовано влияние различных параметров лазерной системы распыления: плотность мощности, диаметр лазерного луча, поток и состав газовой атмосферы, - на чувствительность определения. Для получения количественных результатов использованы различные типы калибровок: по водным растворам, по стандартам НИСТ SRM-616-610 на основе силикатного стекла с последующей коррекцией внутреннего стандарта. Показано, что лучшую сходимость дает калибровка по стандартам НИСТ. Проведено сравнение данного метода с традиционным методом ИСП-МС, основанном на растворении образцов и последующем анализе полученного раствора. Обсуждены преимущества и недостатки прямого анализа объектов с помощью лазерного пробоотбора.

№ 105
ЭКСПРЕССНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВАЛОВОГО
СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ

Листкова А.А., Сараева С.Ю., Колядина Л.И., Малахова Н.А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
г. Екатеринбург, s.yu.saraeva@ustu.ru

Мышьяк является токсичным микроэлементом 1-го класса опасности. Загрязнение мышьяком различных типов вод происходит вследствие сбросов загрязненных промышленных стоков, либо в результате эрозии и выщелачивания из полезных ископаемых и руд, содержащихся в избытке в земной коре в ряде регионов мира. Для предотвращения потенциальных рисков как острого, так и хронического отравления миллионов людей мышьяком необходим жесткий контроль содержания этого металлоида в водах. Современные спектроскопические методы, хотя и являются универсальными, надежными и чувствительными лабораторными аналитическими инструментами, достаточно дороги. Напротив, электроаналитические методы сочетают превосходную чувствительность с возможностью использования дешевого портативного оборудования. Определение общего содержания мышьяка в водах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) на золотопленочных электродах по ГОСТ Р 52180-2003 на стадии подготовки пробы к измерениям предполагает перевод всех форм мышьяка в As (III) с помощью различных восстановителей. Стадия длится от 0,5 до 2,5 часов и может приводить к значительным потерям мышьяка вследствие нагревания образца. Напротив, химическое окисление As (III) до As (V) происходит быстро и с минимальными потерями.

Для экспрессного определения валового содержания мышьяка в водах нами апробирована обработка проб ультрафиолетовым облучением (УФО) для разрушения мешающих органических веществ и перевода всех форм мышьяка в As (V). УФО проводили с использованием установки 705 UV Digester (Metrohm AG, Швейцария), позволяющей обрабатывать одновременно в течение часа до 12 образцов. Использование минимальных количеств реагентов (не более 50–100 мкл) существенно снижает величину холостого опыта. Температура минерализации порядка 90°C позволяет практически полностью исключить потери мышьяка.

Для ИВ определения As (V) использовали печатные толстопленочные углеродсодержащие сенсоры (ТУЭ), которые отличаются от обычно применяемых электродов низкой стоимостью, простотой изготовления, исключением необходимости механической обработки поверхности, что открывает широкие перспективы их применения в эколого-аналитическом контроле. Поверхность сенсора модифицировали по известному способу электроосаждения микропленки золота. Процедура проста и удобна в отличие от трудоемкого способа модифицирования поверхности ТУЭ с применением коллоидного золота. Оптимизированы условия определения As (V), что позволило достичь на модельных растворах предела обнаружения на уровне 0,13 мкг/дм³ при ПДК мышьяка в питьевой воде 10 мкг/дм³. Линейная зависимость АС от концентрации сохраняется в диапазоне 0,2–10 мкг/дм³ при времени накопления 120 с и описывается уравнением $dI/dE = 0,013 + 3,75 \times C_{As(v)}$ ($r = 0,9999$).

В таблице представлены результаты анализа вод на общее содержание мышьяка после обработки проб УФО в кислой среде (рН 2) в течение 1 ч при 90°C (n=3, P=0,95).

Вода	Найдено As в образце, мкг/дм ³	Введено As (V), мкг/дм ³	Найдено As в образце с добавкой, мкг/дм ³
водопроводная	0,41 ± 0,04	2,0	2,3 ± 0,4
		5,0	5,1 ± 0,8
шахтная	0,53 ± 0,13	2,0	2,8 ± 0,6
р. Пышма	9,3 ± 1,7	5,0	13,9 ± 1,3

№ 106
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЖЕЛЕЗА

*Малахова Н.А., Сараева С.Ю., Косых А.С., Колядина Л.И.,
Вохминцев А.С, Ищенко А.В., Вайнштейн И.А.*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, n.a.malahova@ustu.ru*

Как было показано в ряде работ, опубликованных в последнее время, модифицирование стеклоуглеродных и толсто пленочных углеродсодержащих электродов (ТУЭ) углеродными нанотрубками (УНТ), обладающими высокой электрической проводимостью и большой площадью поверхности, позволяет снизить пределы обнаружения тяжелых металлов методом анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Принимая во внимание высокую адсорбционную способность УНТ, нами впервые предложено применить данный материал в ИВ на примере определения ионов железа по известной методике, основанной на адсорбционном концентрировании комплексного соединения Fe (III) с пирокатехолом (ПК) на поверхности ТУЭ.

Образцы УНТ, необходимые для модифицирования электродов, выращивали методом каталитического пиролиза при температуре $T = 600^{\circ}\text{C}$ и давлении этанолсодержащей парогазовой смеси $P = 12$ кПа. Для синтеза применяли никелевый катализатор, приготовленный золь-гель методом. Продукт синтеза исследовали на растровом электронном микроскопе Sigma VP Carl Zeiss в режиме высокого вакуума. Снимок (рис.1) подтвердил, что были синтезированы многостенные УНТ со средним диаметром ≈ 28 нм. Полученные нанотрубки отмывали от примеси никеля, аморфного углерода и наночастиц графита с использованием «мокрого окисления» в среде азотной кислоты в сочетании с ультразвуковым (УЗ) перемешиванием. Затем 1 мг очищенных УНТ диспергировали в 5 мл 0,1% этанольного раствора нафiona в течение 30 мин в условиях УЗ перемешивания. Полученную суспензию, содержащую 0,2 мг/мл УНТ, наносили микропипеткой на поверхность ТУЭ. После высушивания на воздухе полученный слой УНТ модифицировали каломелью по известному способу. На рис. 2 приведены производные вольтамперограммы железа, зарегистрированные на фоне 0,1 моль/л ацетата натрия + 5×10^{-4} М ПК + 2 мкг/л Fe (III) при $E_{\text{эл}} = 0,1$ В и $t_{\text{эл}} = 5$ с на электродах, изготовленных с использованием (кр.1) и без использования УНТ (кр. 2). Нанесение УНТ на рабочую поверхность ТУЭ позволяет регистрировать аналитический сигнал (АС) ионов железа (III), удобный для автоматического программного обсчета, и снизить предел обнаружения элемента в 3 раза.

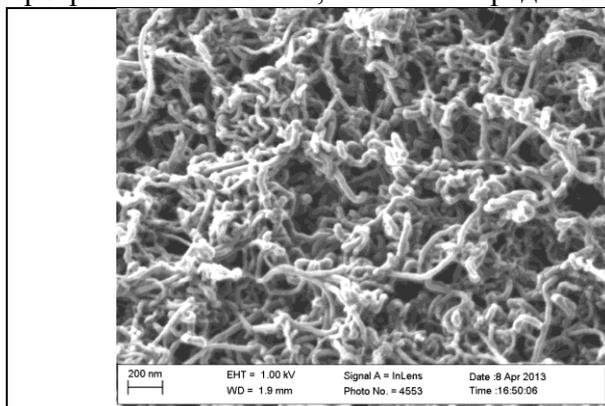


Рис. 1. РЭМ снимок продукта синтеза

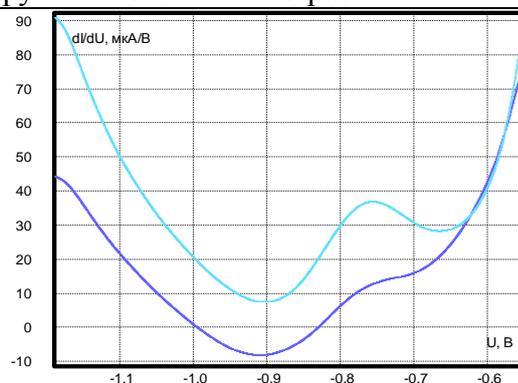


Рис. 2. АС ионов железа (III)

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ В РАФИНАТНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Чухланцева¹ Е.В., Усолкин¹ А.Н., Баулин^{2,3} В.Е., Неудачина⁴ Л.К., Цивадзе³ А.Ю.

¹ФГУП «ПО Маяк» 456780 г. Озерск Челябинская область, ekaterina4_82@mail.ru.

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва Ленинский проспект, 31-4.

³Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Северный проезд 1.

⁴Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) включает в себя выделение урана, плутония, нептуния, их разделение и глубокую очистку от продуктов деления. В результате переработки ОЯТ образуются рафинатные растворы, определение содержания нептуния и плутония в которых является необходимой задачей для контроля качества технологического процесса переработки. Учитывая состав рафинатов и их сложность, предпочтительным методом анализа ОЯТ является экстракционно-хроматографический метод со спектрофотометрическим детектированием.

В настоящей работе исследован сорбент, импрегнированный смесью нитрата метилтриоктиламмония и фосфорилподандом кислотного типа (рис.1).

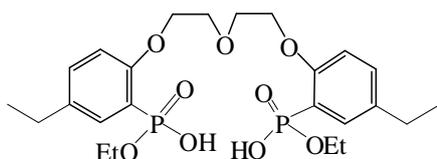


Рисунок 1 – 1,5-бис[2-(окси-этоксифосфинил)-4-(этил)-фенокси]-3-оксапентан

В качестве носителя использовали сферический сополимер стирола с дивинилбензолом отечественного производства (диаметр частиц 40-70 мкм, площадь поверхности 800-1000 м²/г). Спектрофотометрическим реагентом служил арсенazo М. Сорбцию актиноидов изучали методом высокоэффективной жидкостной экстракционной хроматографии, снимая фронтальные и элютивные кривые. По фронтальным кривым из азотнокислых сред рассчитаны коэффициенты распределения Np(IV), Pu(IV), U(VI), Th(IV), Zr(IV).

Исследовано влияние малых количеств оксалата аммония в подвижной фазе на сорбцию Pu(IV), Np(IV), Th(IV), Zr(IV). Определены оптимальные условия сорбции и десорбции Np(IV) и Pu(IV). Предложены методики анализа Np и Pu в рафинатах. Проверена правильность разработанных методик и рассчитаны пределы обнаружения Np и Pu, равные $5 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ и $1,3 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ соответственно. Хроматограмма, полученная при анализе имитатора рафината, изображена на рис.2. Разработанные методики имеют следующие преимущества: низкие пределы обнаружения; невысокая продолжительность анализа вследствие применения малой навески сорбента (100 мг), составляющая 40 мин; автоматизация и дистанционирование измерений.

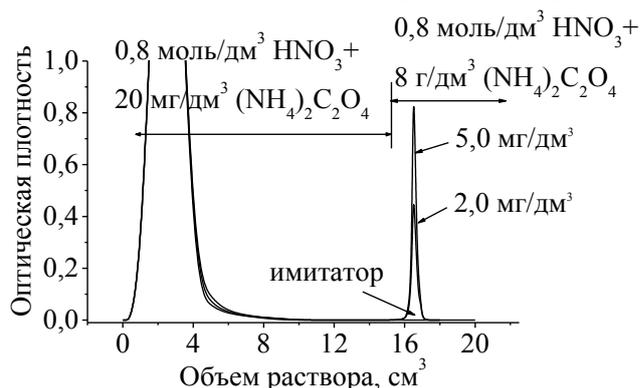


Рисунок 2 - Анализ Pu(IV) в имитаторе:
 $m_{\text{сорб}} = 100$ мг; $W_{\text{МТОАН}} = 30$ %; $W_{\text{ФП}} = 1$ %;
 $V = 1$ см³/мин

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В АЛЮМООКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Волченкова В.А., Казенас Е., Андреева Н.А., Дергунова Н.Н., Кряжков И.И., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н., Родионова С.К., Фомина А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) Москва

volch.v.a@mail.ru

Алюмооксидная керамика хорошо зарекомендовала себя как материал с высокой биосовместимостью и износостойкостью, а применение ее в эндопротезировании суставов, реставрационной и ортопедической стоматологии очень перспективно.

Разработаны методики определения примесей: Ва, Са, Со, Сr, Сd, Сu, Fe, Hf, К, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn, Y в керамических материалах состава: $Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$ с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Изучаемые алюмо-цирконо-цериевые материалы являются достаточно сложными объектами исследования из-за трудностей переведения образцов в раствор и получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующихся элементов циркония и гафния. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и способы удержания элементов в растворе. Наиболее эффективным оказалось автоклавное микроволновое растворение с использованием модуля MARS5. Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция). Выбраны аналитические длины волн для АЭС с ИСП определения элементов-примесей, изучено влияние матричных элементов (Al, Ce, Zr), взаимное влияние определяемых элементов, влияние концентрации и природы кислоты на аналитические сигналы металлов; найдены пределы обнаружения примесей в присутствии матричных элементов. Установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 -10 мкг/мл взаимные влияния не проявляются. Картина влияния алюминия, циркония и церия неодинакова для разных элементов и особенно значима для высоких содержаний матричных элементов (1000 ppm) и низких концентраций определяемых элементов (менее 5 ppb). Для устранения помех, обусловленных изменяющейся концентрацией матричных элементов мы использовали метод интерактивного согласования матрицы. Для учёта матричного влияния при определении элементов вблизи пределов их обнаружения использовали метод орторекурсивных разложений для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов. Так как орторекурсивные разложения по системе Фабера-Шаудера со сдвигами выдерживают любое конечное множество ошибок, применение данного метода при построении калибровочных функций позволило значительно уменьшить погрешность вычислений, учесть влияние многих матриц и ускорить проведение аналитических измерений. По разработанным программам проводился анализ проб. Выявлен источник загрязнения вредными примесями (Cr, Cd, Li, Pb) керамических соединений, получаемых в ИМЕТ РАН методом синтеза золь-гель и даны рекомендации, позволяющие уменьшить содержание указанных элементов в получаемых образцах.

Разработанные новые методики определения элементов выгодно отличаются от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-3}\%$ до $n\%$ из ограниченной навески образцов (от 1 мг) с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (S_r) меньше 0,15.

**СОЛИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ
КАК АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ**

С.В. Темерев, Б.И. Петров

*ФГБОУ ВПО Алтайский государственный университет, 656049, пр. Ленина, 61, Барнаул,
Россия, E-mail: temerev@mail.ru*

Антипирин, диантипирилметан и их производные известны как эффективные аналитические реагенты, в частности в фотометрии титана, анионных форм азота, оценке фенольного индекса поверхностных вод в результате образования индофенолов. Как экстракционные реагенты пиразолоны способны извлекать до 30 элементов одновременно. Управлять селективностью извлечения вещества в органический растворитель можно изменением анионного фон водной фазы.

Нетипичные экстракционные системы без органического растворителя вода–производное пиразолона–органическая кислота с протолитическим взаимодействием между основанием и кислотой позволили реализовать на практике принципы «зеленой» химии при унификации подготовки образцов к анализу.

Зарубежные и отечественные исследователи связывают новые возможности экстракционного метода с заменой традиционных органических растворителей ионными жидкостями «room temperature ionic liquids»: производными имидазолия (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия), фосфония (тетрахлоралюминат тетрадецилфосфония) и N-алкилпиридиния, обладающих уникальными свойствами, прежде всего безопасностью, совместимостью с окружающей средой.

При всех преимуществах этих систем для экстракции электрохимические свойства их *мало изучены*, а препаративный синтез ИЖ – весьма дорогая процедура. Другим фактором, сдерживающим широкое применение ИЖ в анализе, является то, что роль воды в такого рода ионных ассоциатах не изучена.

Экстракция в системах с единственным жидким компонентом водой и соосаждение удовлетворяют требованиям «зеленой химии». Производные пиразолона и органические кислоты (салициловая, ацетилсалициловая, сульфосалициловая) малотоксичные, твердые порошкообразные вещества. Их смеси обеспечивают удовлетворительное извлечение микроколичеств нормируемых токсикантов из природных объектов, позволяют регистрировать полезный сигнал абсорбции (молекулярной, атомной) и предельные диффузионные токи микроэлементов на границе индикаторный электрод – органический гидрато-сольватный концентрат (плотность 1,2 – 2,0 г/см³).

Аналоги ИЖ в виде органических солей антипириния, диантипирилметания можно получить, используя малорастворимые в воде алкильные производные диантипирилметана, которые применяли ранее в трехфазной экстракции и для соосаждения. Особого внимания заслуживают легкоплавкие расплавы солей. Ацетилсалицилат антипириния с температурой плавления 85⁰С (1,20 г/см³) количественно извлекает ртуть(II) из хлоридных растворов. Замена жесткого кислорода на более мягкий донор – серу позволил расширить эффективность извлечения ряда халькофильных элементов. Эффективность систем с тиопирином показана на реальных образцах компонентов водных экосистем.

№ 110
МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОМПОНЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЦИСТЕИНА,
НОВОКАИНА И ЛИДОКАИНА

Янкина К.Ю., Паршина А.В., Денисова Т.С., Бобрешова О.В.
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж,
E-mail: aleksandrina21@mail.ru

В [1] разработаны мультисенсорные системы для количественного определения лекарственных веществ в растворах, содержащих хлориды калия и натрия. Системы включали ионоселективные электроды (ИСЭ) и перекрестно чувствительные ПД-сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на межфазной границе ионообменная мембрана / исследуемый раствор.

В качестве объектов исследования выбраны щелочные растворы цистеина (Cys), а также водные растворы новокаина гидрохлорида (NovHCl) и лидокаина гидрохлорида (LidHCl). Концентрации компонентов в водных растворах варьировались от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Значения pH растворов Cys+KOH, NovHCl+KCl и LidHCl+KCl составляли $(8.22 \div 10.50) \pm 0.5$, $(4.26 \div 5.40) \pm 0.2$ и $(5.27 \div 6.18) \pm 0.2$ соответственно. Ионный состав растворов Cys+KOH в исследуемом диапазоне pH представлен ионами CH_3COCO^- , HS^- , OH^- , K^+ и NH_4^+ . Ионный состав растворов NovHCl+KCl (LidHCl+KCl) в исследуемом диапазоне pH представлен ионами K^+ , H_3O^+ , NovH^+ (LidH^+) и Cl^- .

Для увеличения чувствительности ПД-сенсоров к объемным ионам аминокислот (при $\text{pH} > 7$) и лекарственных веществ (при $\text{pH} < 7$) в водных растворах использовали мембраны МФ-4СК и Nafion в К-форме, градиентно модифицированные наночастицами гидратированного ZrO_2 .

Использование мембран Nafion в К-форме с концентрацией ZrO_2 в модифицированном конце 2,8 масс.% в щелочных растворах Cys обеспечивает в 7,5 раз большую чувствительность к анионам CH_3COCO^- , HS^- , чем к катионам K^+ , NH_4^+ . Массив сенсоров для количественного определения Cys включает ПД-сенсор, S-СЭ, стеклянный электрод для измерения pH и хлоридсеребряный электрод сравнения. Относительная погрешность определения ионов CH_3COCO^- , HS^- , K^+ , NH_4^+ в исследуемых растворах не превышали 13%

Использование мембран МФ-4СК в К-форме с концентрацией ZrO_2 5 масс.% приводит к снижению чувствительности ПД-сенсора к ионам гидроксония в 4,6 раз в растворах NovHCl+KCl и LidHCl+KCl по сравнению с немодифицированными мембранами. Массив сенсоров для количественного определения NovH^+ , LidH^+ включают ПД-сенсор, К-СЭ, стеклянный электрод для измерения pH и хлоридсеребряный электрод сравнения. Относительная погрешность определения ионов K^+ , NovH^+ (или LidH^+) в исследуемых растворах не превышали 9%.

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-08-00743-а, № 12-08-31471/ мол_а).

Авторы благодарят член-корр. РАН Ярославцева А.Б. и к.х.н. Сафронову Е.Ю. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва) за предоставление образцов гибридных мембран и обсуждение результатов с ними связанных.

1. Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Янкина К.Ю., Паршина А.В., Попов В.И. // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 12. С.1072.

№ 111
**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДА В ФОРМЕ ИОДАТА В СТОЛОВОЙ СОЛИ
ПО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ Ce(IV)-As(III) РЕАКЦИИ**

Трохименко О.М., Сухан В.В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, trohimenko@univ.kiev.ua

В нормативных документах [ГОСТ 13685-84, ДСТУ 3583-97, ДСТУ 4886.9:2007] методики определения иода в составе иодата калия основываются на превращении аналита в иод в сернокислой среде в присутствии избытка иодида калия и фотометрировании выделившегося иода в форме иод-крахмального комплекса. Упомянутые методики имеют, на наш взгляд, несколько недостатков: 1) для определения содержания иода отбирают аликвоту раствора, приготовленного из 10–50 г образца, что не позволяет определять гомогенность коммерческого продукта по иоду; 2) при построении градуировочных графиков и определении аналита используют растворы объемом 100 см³, что приводит к существенным расходам реагентов и увеличивает трудоемкость анализа; 3) измерение содержания иода основывается на фотометрировании иод-крахмального комплекса ($\lambda_{\max}=580\text{--}595$ нм). Методика является чувствительной, но недостаточно точной. Это, в частности, обусловлено тем, что оптические характеристики иод-крахмального комплекса зависят от происхождения крахмала, природы сопутствующих компонентов в растворе, например, хлорид-иона; 4) наличие в коммерческом продукте Fe(III) (в зависимости от сорта продукта от 0,005 до 0,040 масс. % в пересчете на Fe₂O₃) в присутствии атмосферного кислорода в условиях определения вызывает редокс реакцию между иодидом и Fe(III), что может привести к ошибочным результатам анализа.

С целью определения гомогенности распределения иодата(V) калия в коммерческих образцах иодированной соли, в данной работе оптимизировано кинетическую каталитическую методику определения иодида для определения иодата.

За протеканием Ce(IV)-As(III) реакции следили методом фиксированного времени: через 5 мин. реакцию останавливали прибавлением раствора дифениламино-пара-сульфофосфорной кислоты (ДФАСК) и избыток церия(IV) определяли по окраске продукта окисления церием(IV) упомянутого органического реагента. Оптимальные условия протекания каталитической реакции: концентрация (М) As(III) – $1 \cdot 10^{-2}$, Ce(IV) – $5 \cdot 10^{-4}$, ДФАСК – $1 \cdot 10^{-3}$, H₂SO₄ – 0,8, температура – 24°C при общем объеме растворов 10 см³.

Установлено, что каталитически неактивный иодат в церий(IV)-арсенитной реакции в течение 20 мин количественно превращается в каталитически активный иодид под действием одного из компонентов реакции, а именно, избытка арсенита. Кроме того, избыток As(III) в кислой среде восстанавливает Fe(III) до Fe(II). Хлорид не влияет на протекание реакции до его концентрации $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ М, что позволяет анализировать аликвоты растворов кухонной соли с соответствующим содержанием хлорид-ионов.

Таким образом, оптимизированная методика спектрофотометрического каталитического определения иода является пригодной для определения валового содержания иодата(V) и определения гомогенности его распределения в коммерческом продукте иодированной кухонной соли, поскольку требует навески пробы (0,1–0,2 г). По оптимизированной методике проанализировано на содержание иодата более 10 коммерческих продуктов, которые оказались достаточно гомогенными по содержанию в них КIO₃.

№ 112
ПРОБОПОДГОТОВКА В СРЕДЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
ОБРАЗЦОВ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В НИХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Трохименко О. М.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, trohimenko@univ.kiev.ua

Некоторые атомно-спектрометрические методы анализа позволяют прямо определять неорганические составляющие в образцах с органической матрицей без их предварительной обработки. Однако, большинство спектральных аналитических методов основываются на введении в прибор образцов в жидком состоянии, что требует их растворения перед анализом с образованием истинных или неистинных растворов либо извлекать из них аналиты в раствор. Это способствовало разработке разнообразных методов предварительной обработки проб.

Методы пробоподготовки подразделяют на сухие щелочные (с последующей экстракцией из сухого остатка аналитов) и влажные. Влажную пробоподготовку подразделяют на кислотную и щелочную. Влажную обработку образцов осуществляют при комнатной температуре, с нагреванием либо с интенсификацией процессов растворения (извлечения аналитов) акустическим или электромагнитным полями.

Методы пробоподготовки с использованием кислот традиционно являются более распространенными. Однако пробоподготовка в щелочной среде также достаточно широко используется в аналитической практике. Пробоподготовку в щелочной среде осуществляют с применением сильных оснований (гидроксиды щелочных металлов) и водных растворов более слабых оснований – аммиака, гидроксида тетраметиламмония и водорастворимых третичных аминов (ВТА).

Щелочную среду при пробоподготовке используют для извлечения из матрицы элементов, образующих в ней: а) растворимые соединения (катионы металлов I-ой, II-ой групп Периодической системы элементов, галогены в форме галогенидов и т.д.); б) устойчивые комплексы с этилендиаминтетраацетатом (катионы переходных и тяжелых металлов в низших степенях окисления); в) растворимые анионные оксоформы (неметаллы, переходные металлы в высших степенях окисления, амфотерные металлы).

В данной работе рассмотрены публикации по применению ВТА в пробоподготовительных процессах для последующего определения аналитов современными физико-химическими и физическими методами.

Рассмотрено применение ВТА в пробоподготовке при определении неорганических составляющих образцов с органической матрицей для: а) разбавления жидких проб (определение микроэлементов в молоке); б) извлечения аналитов без минерализации проб (ВТА, как экстракционные реагенты при определении Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na и K, а также As, Ba, Ca, Cu, Pb, Mn, Mo, Rb, Se, Sr и Zn методом ИСП-МС в биологических материалах); в) обработки остатков после сухой или влажной кислотной минерализации проб (перед измерением аналитического сигнала к остаткам после минерализации проб прибавляют ВТА для извлечения и перевода аналитов в раствор и для улучшения метрологических характеристик методик); г) минерализации проб под воздействием акустического или электромагнитного полей; д) связывания фторид-ионов после кислотной минерализации проб (HF усложняет получение растворов, пригодных для введения в кварцевые части оптических приборов, в частности, с ИСП).

Обсуждаются преимущества и недостатки пробоподготовки в среде ВТА и их влияние на результаты спектрометрических измерений.

№ 113
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Колпакова Н. А., Устинова Э.М., Нестеров А.А., Пакриева Е.А.
Томский политехнический университет, г. Томск
e-mail: 0-9842@mail.ru

В работе представлены научные исследования по созданию методик определения платиновых металлов и золота в золоторудном минеральном сырье электрохимическими методами. Для определения всего комплекса элементов в золоторудном сырье использованы электрохимические методы: анодная и катодная вольтамперометрия, инверсионная вольтамперометрия, инверсионная кулонометрия.

Такие элементы как платина и родий с поверхности электрода не окисляются в рабочей области потенциалов графитового электрода, поэтому их определение методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить только по пику селективного электроокисления металла-активатора. Изучены процессы электроконцентрирования ионов из анализируемой пробы на поверхность твердых электродов совместно с металлами-активаторами: ртутью, золотом, висмутом, индием, мышьяком и др. Показано, что анодная вольтамперная кривая в этом случае содержит дополнительные пики, зависящие от концентрации определяемого платинового металла (платина, родий, палладий). Палладий и золото образуют на электроде при электроконцентрировании твердый раствор. Потенциал пика электроокисления палладия зависит от мольной доли компонента в электролитическом осадке. Для оценки мольной доли компонента в бинарном электролитическом осадке использован метод кулонометрии в сочетании с методом математического разделения налагающихся пиков. Разработана теория описания вольтамперной кривой селективного электроокисления компонента из бинарного сплава, имеющего различную фазовую структуру: твердый раствор, интерметаллическое соединение или эвтектическую смесь. Показано, что при электроокислении бинарного сплава, содержащего платиновый металл характер вольтамперных кривых зависит от фазовой структуры бинарного сплава, а также от того происходит электроокисление компонента из сплава селективно или равномерно. При селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, когда компоненты образуют одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС), потенциал анодного пика отличается от потенциала анодного пика чистого компонента и зависит от состава ИМС. Анодные пики благородных компонентов сплава, зависящие от концентрации платиновых металлов можно использовать в качестве аналитических сигналов при ИВ-определении. Рассмотрены способы выделения определяемого элемента из матрицы пробы путем экстракции, соосаждения, отгонки и др., способы устранения элементов, мешающих определению платиновых металлов электрохимическими методами, мешающие ИВ-определению ионов платины (IV) и палладия (II) ионы золота (III) устранялись путем УФО анализируемых растворов. Разработана методика определения платины и родия в золоторудном минеральном сырье по пику селективного электроокисления индия из бинарного сплава. Рассмотрена возможность определения платины и родия на электродах, модифицированных медью. Все разработанные методики внедрены в инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» при ТПУ г. Томск.

**МЕТОДОЛОГИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АНАЛИЗА ПО ИК И ЯМР СПЕКТРАМ
МЕТОДОМ НЕЗАВИСИМЫХ КОМПОНЕНТ**

Цикин А.М., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Институт химии,
Саратов, Россия*

E-mail: tsikinalexey@mail.ru

Хемометрика в последнее время все шире применяется для решения самых разнообразных проблем, стоящих перед аналитической химией. Однако основной задачей аналитиков и в настоящее время остается качественный и количественный анализ сложных матриц.

При выполнении спектроскопических исследований химии нередко сталкиваются с ситуацией, когда спектры индивидуальных компонентов в смесях сложного состава перекрываются. Естественно, это негативным образом сказывается на точности получаемых результатов – приходится тщательно подбирать условия эксперимента, или совсем отказываться от относительно простых спектроскопических методов в пользу более сложных и дорогих хроматографических и т.д. Однако даже такой подход не всегда позволяет решить возникающие проблемы.

Проблема перекрывающихся сигналов актуальна для всех видов спектроскопии, в том числе и спектроскопии в инфракрасной области (ИК) и даже для селективной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). На современном этапе развития хемометрика предлагает широкий набор методов, позволяющих разделять перекрывающиеся сигналы в спектрах смесей и, на основании полученных данных, осуществлять качественный и количественный анализ.

В работе использован один из методов решения данной проблемы - метод независимых компонент (МНК). В частности, ЯМР и ИК спектры разнообразных матриц (пищевые продукты, смеси углеводов) были подвергнуты обработке разнообразными хемометрическими методами, относящимися к классу МНК, в том числе: MILCA (Mutual Information Least Dependent Component Analysis), SNICA (Stochastic Non-Negative Independent Component Analysis), SIMPLISMA (Simple-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis), JADE (Joint Approximate Diagonalization Algorithm), RADICAL (Robust, Accurate, Direct Independent Components Analysis algorithm) и Fast-ICA (Fast Independent Component Analysis). $R^2=0.90-1.0$, Amari=0.05-0.20.

В докладе рассмотрена методология многокомпонентного анализа от получения спектров анализируемых смесей до интерпретации получаемых результатов. Показаны разнообразные подходы к определению числа независимых компонент в смесях сложного состава: этот параметр необходим для работы вышеуказанных хемометрических алгоритмов. Мы использовали метод "ICA-by-Blocks", позволяющий достоверно определять до 4 компонентов в смесях сложного состава. Рассмотрены варианты расчета упомянутыми хемометрическими алгоритмами, возможности их автоматизации (были разработаны подпрограммы в среде MATLAB). Приведены примеры применения дополнительных математических вариантов сглаживания исходных спектров. В ряде случаев было получено значительное улучшение результатов декомпозиции, для конкретных объектов были определены универсальные методы обработки. Обсуждены все достоинства и недостатки используемых приемов.

№115
ОСОБЕННОСТИ РФА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ
В СХЕМЕ С ВОЛНОВОДОМ – РЕЗОНАТОРОМ

Лукьянченко Е.М.¹, Егоров В.К.², Руденко В.Н.¹, Егоров Е.К.²
¹ ООО «Полюс», С.-Петербург, emluk@mail.ru
² ИПТМ РАН, Черноголовка, Московской обл, egorov@mail.ru

Наиболее интересным развитием метода РФА ПВО и его практической реализации является направление РФА ПВО с использованием плоских рентгеновских волноводов-резонаторов, обоснованное и развитое в работах В.К. Егорова [1]. Впервые метод реализован в приборе с использованием серийного дифрактометра ДРОН-3. Прибор «ПВОВР ДРОН-3» сочетает в себе достоинства дифрактометра, как прибора с точными отсчетными перемещениями, и волновода-резонатора, обладающего малой расходимостью и высокой плотностью пучка. Прибор обладает всеми возможностями для реализации режима РФА ПВО и оптимизации условий возбуждения и регистрации излучения в различных диапазонах рентгеновского спектра. Прибор позволяет проводить анализ жидкостей, суспензий, порошков, пленок, частиц, металлов, биологических тканей, фильтров с осажденными из раствора частицами, масел, нефти, нефтепродуктов, геологических образцов. Особенности рентгенооптической схемы РФА с полным внешним отражением (ПВО) с волноводом-резонатором (ПВОВР) по сравнению с традиционной схемой ПВО с кристалл-монокроматором [2] состоят, во-первых, в том, что расходимость пучка меньше, чем в традиционной схеме, а плотность излучения примерно в 3 раза выше, и во-вторых, в значительно меньшем расстоянии от образца до полупроводникового детектора. Эти особенности и характеризуют аналитические характеристики метода ПВОВР и прибора «ПВОВР ДРОН-3» [3]. Предел обнаружения элементов средней группы периодической системы составляет $1 \cdot 10^{-12}$ г, а анализ легких элементов возможен начиная от Na (z=11) без вакуумирования измерительного объема. Благодаря отличительным особенностям рентгенооптической схемы прибора просто осуществляется анализ не только осажденных растворов и суспензий, но и реальных образцов тонких пленок и покрытий, и полированных фрагментов твердых материалов без их измельчения. Примеры исследования различных объектов показывают высокие аналитические и эксплуатационные возможности прибора.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К.Егоров, Е.В.Егоров. Экспериментальные исследования и модель формирования рентгеновских пучков наноразмерного диапазона.// Поверхность, 2005.№12.стр24-46.
2. Проспект фирмы Bruker AXS «S2 Picofox».
3. Лукьянченко Е.М., Егоров В.К.,Руденко В.Н.,Егоров Е.В. «Компактный прибор для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) – дифрактометр ДРОН-3», Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (с международным участием), 2012 г, Краснодар, материалы конференции, с.158.

**ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА НЕПРЕРЫВНОГО ON-LINE ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДОПРОВОДНОЙ
ВОДЕ С ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ
В ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫХ МАТРИЦАХ**

Мельниченко А. Н., Москвин А. Л., Поваров В. Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
a.melnichenko@spbu.ru*

В настоящее время одной из самых серьёзных проблем является контроль качества питьевой воды, который сильно зависит от места водозабора, технологии очистки и состава сточных вод предприятий, находящихся поблизости. Для постоянного контроля состава питьевой и сточных вод необходима разработка надёжных автоматизированных систем, позволяющих непрерывно в on-line режиме определять содержание опасных для здоровья веществ. Часть из них, такие как продукты хлорирования воды, являются легколетучими органическими веществами (ЛОВ), для анализа которых наиболее подходит парофазный анализ в сочетании с предварительной газовой экстракцией [1]. Одним из наиболее эффективных способов осуществления газовой экстракции является хроматомембранная газовая экстракция (ХМГЭ) [2]. Новые перспективы применения хроматомембранного массообменного процесса были открыты благодаря недавно разработанным поликапиллярным массообменным матрицам [3]. В них полярная жидкость движется по равномерно распределённым по сечению массообменного блока каналам заданной формы и размера, что позволяет достичь необходимой эффективности массообмена, не создавая при этом значительного сопротивления движению жидкости, что может оказаться критичным в условиях непрерывного on-line анализа водных сред.

Работа посвящена разработке схемы непрерывного контроля содержания галогенсодержащих легколетучих органических веществ в водопроводной воде на примере хлороформа и четырёххлористого углерода с применением газовой экстракции в поликапиллярных хроматомембранных ячейках. Показана хорошая сходимость результатов классического парофазного анализа и анализа с применением непрерывной газовой экстракции в поликапиллярных матрицах, а также стабильность работы хроматомембранного блока при непрерывном многочасовом анализе водопроводной воды. Разработана легко автоматизируемая схема непрерывного определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде на уровне концентраций в 200 раз ниже ПДК с частотой 10-12 анализов в час.

Литература:

1. Виттенберг А. Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. 380 с.
2. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725, № 3. P. 351-359.
3. Пат. № RU 2392038 C1, МПК B01D61/28, B01D63/08. Устройство для осуществления массообмена между жидкой и газовой фазами / Москвин Л. Н., Родинков О. В., Москвин А. Л., Григорьев Г. Л., Мельниченко А. Н. Опубл. 20.06.2010.

№ 117
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА ТВЕРДОФАЗНОЙ ИОДОМЕТРИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА,
КАК СОРБЕНТА**

Трохименко А.Ю., Запорожец О. А.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, annatrohimenko@ukr.net

Нитрит в окружающей среде, в том числе в водах, образуется при биологическом разложении органических веществ, содержащих азот. Высокая токсичность нитрита обусловлена его взаимодействием с гемоглобином, а также превращением под действием ферментов в канцерогенные нитрозоамины. Поэтому нитрит относят к числу нормируемых компонентов. В водах питьевого и бытового назначения ПДК составляет 3 мг/дм³, в водах рыбоводческих хозяйств – 0,08 мг/дм³.

Среди многообразия существующих методов определения нитрит-ионов основными, по-прежнему, остаются спектрофотометрические методы. Большинство из них основано на использовании различных модификаций реакции Грисса. Известно определение нитрит-ионов методом спектроскопии диффузного отражения, основанное на реакциях диазотирования и азосочетания, протекающих с участием концевых толуидиновых групп пенополиуретана (ППУ). Использование комбинированных аналитических методов с применением ППУ, как сорбента, позволяющих сочетать сорбционное концентрирование и последующее определение в твердой фазе, является весьма эффективным. К этим методам относится также твердофазная спектрофотометрия (ТСФ)

Образование иода по реакции окисления нитритом иодида используется для спектрофотометрического и амперометрического определения нитрита в водах, как постколочная реакция для амперометрического и фотометрического детектирования нитрита при ВЭЖХ определении нелетучих нитрозоаминов и ионохроматографическом определении нитрита.

Цель работы – разработка иодометрической ТСФ методики определения нитрита в водах с использованием предварительной окислительно-восстановительной реакции между аналитом и иодидом, последующей сорбции образовавшегося иода и его детектирования на поверхности ППУ. Для нахождения оптимальных условий протекания нитрито-иодидной реакции изучена зависимость оптической плотности растворов от концентрации иодида, кислотности среды, концентрации катализатора и температуры.

Сорбция гидрофобного иода на ППУ является довольно селективной. Компоненты вод, которые не влияют на состояние иода в водном растворе, не оказывают существенного влияния также и на его извлечение ППУ.

На основе полученных данных по исследованию оптимальных условий протекания нитрито-иодидной реакции и сорбции микроколичеств иода предложена простая, экологически безопасная и недорогая иодометрическая ТСФ методика определения нитрита в природных водах. Сопутствующие вещества в количествах, обычно присутствующих в природных водах, не мешают определению. Реактивы, необходимые для выполнения определения, как правило, имеются в большинстве лабораторий, расходуются в микроколичествах. При выполнении методики не образуются токсичные отходы. В качестве сорбента используется материал, выпускаемый промышленностью.

Линейность градуировочного графика наблюдается до концентрации нитрита 9,2 мкмоль/дм³, предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, равен 0,1 мкмоль/дм³ при объеме пробы 10 см³.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ИОДА В ОБРАЗЦАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, КАК СОРБЕНТА

Трохименко А.Ю., Запорожец О. А.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, annatrohimenko@ukr.net

Увеличение производства и потребления продуктов питания, обогащенных иодом, вызванное проблемой иододефицита, обуславливает необходимость усовершенствования имеющихся и разработку новых методик его определения в образцах с органической матрицей. Такие методы анализа, как нейтронно-активационный и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, не требуют разложения образцов и характеризуются необходимой для анализа пищевых продуктов чувствительностью и точностью. Однако они являются дорогостоящими и требуют привлечения высококвалифицированного персонала. Большинство других методов, применяемых для определения содержания общего иода в объектах с органической матрицей, предполагают предварительное разложение образцов и переводение органически связанного иода в раствор в форме иодида или иодата.

Цель работы – разработка методики извлечения иода из образцов с органической матрицей после их влажной щелочной пробоподготовки с последующим его детектированием твердофазно-спектрофотометрическим методом.

Оптимизирована методика пробоподготовки образцов с органической матрицей. Для улучшения смачивания образца, более гомогенного распределения реагента в пробе и, соответственно, более полного извлечения аналита пробоподготовка включает обработку образцов водно-метанольным раствором гидроксида тетраметиламмония с последующим термостатированием при 90 ± 2 °С в течении 3-х часов.

На основе электронных спектров иода на сорбенте, изотерме сорбции и устойчивости аналита на поверхности сорбента для извлечения микроколичеств иода выбран пенополиуретан на основе полиэфиров (ППУ).

Сопутствующие компоненты, которые не влияют на состояние иода в водном растворе, не оказывают существенного влияния и на его извлечение с помощью ППУ. ТМАГ, как довольно агрессивный реагент, в процессе пробоподготовки расщепляет компоненты органической матрицы на более простые составляющие. Ошибка определения иода в присутствии 10 мг/см^3 ацетата, оксалата, цитрата, тартрата, лактозы, глюкозы и сахарозы не превышает 5%. Хлориды и бромиды, образующие комплексы состава ClI_2 и BrI_2 с константами устойчивости 1,7 и 3,5 соответственно, не оказывают влияния на извлечение иода благодаря высокому сродству последнего к ППУ. Даже из растворов трийодидных комплексов ($K=736$) иод на ППУ сорбируется в молекулярной форме I_2 . Железо(III), которое в кислой среде способно окислять иодид с образованием I_2 , при щелочной пробоподготовке образцов гидролизует и удаляется центрифугированием вместе с нерастворимым остатком. Таким образом, сорбция молекулярного иода на ППУ-2 является довольно избирательной.

Предложена методика твердофазно-спектрофотометрического определения содержания общего иода в образцах с органической матрицей. Методика включает сорбцию пенополиуретаном I_2 , образовавшегося при окислении иодида оксоном, с последующей регистрацией поглощения сорбента при 360 нм. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, равен 0,03 мкг в аликвотной части раствора пробы ($\leq 8 \text{ см}^3$). Относительное стандартное отклонение составляет 0,08–0,12 для содержания иода в интервале 0,3–5,0 мкг/г.

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОССТАНОВЛЕННОГО МОЛОКА
НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПД-СЕНСОРОВ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Рыжкова Е.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Тутова Т.С.
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж
E-mail: ryshkova-helen@mail.ru

В процессе производства и восстановления сухого молока применяется многократная тепловая обработка, которая приводит к уменьшению содержания аминокислот и витаминов. Поскольку сухое молоко применяют в изготовлении смесей для детского питания, то контроль за содержанием, наиболее полезных и необходимых для полноценного питания и роста детей лизина и тиамин, является важным и актуальным.

В работе [1] была разработана мультисенсорная система для определения состава лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия». Найденные массовые доли компонентов в анализируемых образцах соответствуют заявленному составу продукта.

Исследовано влияние компонентного состава восстановленного молока с различным процентным содержанием сухого молока. (от 0 до 8,46 масс. %). на отклики сенсоров. Массив сенсоров для контроля компонентного состава восстановленного молока включает ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК в К-, Н-формах, ионоселективные электроды (ИСЭ): Na-СЭ, NH₄-СЭ, Са-СЭ; стеклянный электрод для измерения рН, хлоридсеребряный электрод сравнения. Получена лепестковая диаграмма сигналов сенсоров в растворах восстановленного молока. Площадь на лепестковой диаграмме, ограниченная кривыми зависимости откликов массива сенсоров, уменьшается при увеличении концентрации сухого молока.

Исследованы индивидуальные водные растворы лизина моногидрохлорида (LysHCl) и тиамин хлорида (ThiaminCl, витамин В₁), с варьированием концентраций от 10⁻⁴ до 10⁻¹ М, а также растворы лизина и тиамин в восстановленном молоке, с процентным содержанием сухого от 0 до 8,46 масс. %. Электрохимической ячейки для количественного определения лизина и тиамин в восстановленном молоке включает ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК в К-, Н-, LysH²⁺-формах, хлоридсеребряный электрод сравнения и высокоомный вольтметр.

Наибольшая чувствительность сенсоров к катионам LysH⁺ и Thiamin^{Z+} (z=1; 2) в исследуемых растворах получена для мембраны в К-форме (29 мВ/рС и 18 мВ/рС, соответственно). Для ПД-сенсора на основе мембраны в К-форме диапазон концентраций LysHCl в растворах восстановленного молока, в котором чувствительность сенсора достаточна для количественного определения, составила от 10⁻³ до 10⁻¹ М при концентрации сухого молока 0,4 масс. %. Для ПД-сенсора на основе мембраны в К-форме диапазон концентраций ThiaminCl в растворах восстановленного молока составила от 10⁻⁴ до 10⁻¹ М при концентрации сухого молока не более 4,4 масс. %.

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-08-00743-а, № 12-08-31471/ мол_а) и программы «У.М.Н.И.К.» (проект 10493р/16870 от 08.06.2012).

Список литературы:

1. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, №10. С.22-25.

№ 120
ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
В АРХЕОЛОГИИ

И.А. Сапрыкина
Институт археологии РАН (г.Москва), dolmen200@mail.ru

Хотя археология и является частью гуманитарного знания, однако для реконструкции прошлого она использует возможности естественнонаучных дисциплин, призванные восполнить отсутствие или недостаточную информативность письменных источников об изучаемых периодах, тем более что археология изучает, в основном, «ненаписанную историю неизвестных людей».

Развитие методов аналитической химии и потребность археологии в получении дополнительной информации в процессе изучения остатков материальной культуры привели к появлению и широкому внедрению в повседневную практику методов аналитической химии, в частности – в вопросах исследования химического состава изделий из глины, цветного металла, стекла.

В настоящее время базы данных (локальные, региональные) по химическому составу древнего металла, полученные с использованием разных методов, насчитывают десятки тысяч анализов, введенных в научный оборот. Эти данные используют, прежде всего, для установления химико-металлургических групп сплавов и определения источников исходного сырья, выявления основных тенденций распространения металла в отдельных регионах, изучения различных аспектов производственной культуры древнего общества, и реконструкции его социальной стратификации. В последнее время широкое поле для применения методов аналитической химии появляется в сфере аутентификации (определения подлинности) археологических предметов.

Возможности аналитической химии открывают для археологии широкие перспективы не только в решении чисто научных проблем, но и в деле сохранения культурного достояния, разработки методики определения подделок и пресечения их появления в музеях и государственных собраниях.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Пашкова Г.В.¹, Айсуева Т.С.², Иванов Е.В.²

¹ *Институт земной коры СО РАН, Иркутск, pashkova.gv@yandex.ru*

² *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, aisu@igc.irk.ru*

Донные отложения представляют собой сложную многокомпонентную систему и активно участвуют в внутриводоёмном круговороте веществ, являясь средой обитания многочисленных групп животных организмов – бентоса. Изучение элементного состава донных отложений используется для реконструкции природной среды и климата. При исследовании керна донных отложений необходимо определение биогенного кремнезема, органического углерода, минерального, элементного и гранулометрического состава, поэтому небольшое количество исследуемого вещества распределяется среди нескольких видов анализа. Из-за дефицита вещества часто приходится анализировать ограниченную массу пробы.

Навеска пробы для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) обычно составляет более 1 г. Задача настоящей работы состояла в разработке методики РФА донных отложений из малых навесок (300 мг и менее). Исследования выполняли на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией (РФА ВД) S8 TIGER (Bruker Nano GmbH) и рентгеновском энергодисперсионном спектрометре с геометрией полного внешнего отражения (РФА ПВО) S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH).

Для РФА ВД образцы массой 300 мг прессовали в виде таблеток на подложке из борной кислоты (усилие прессования 10 т), диаметр излучающей поверхности составлял 8 мм. Возможность определения Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr и Ba была оценена с помощью программы полуколичественного анализа QUANT EXPRESS, которая включает модели альфа-коррекции с теоретически рассчитанными коэффициентами и процедуру корректировки наложения линий. Для проведения количественного анализа этих элементов использовали градуировочные функции, построенные с помощью стандартных образцов илов, рыхлых отложений и донных осадков.

Для РФА ПВО оценили возможность определения K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Ba, La, Ce, Nd и Pb. Рассмотрели два варианта подготовки проб – нанесение частиц анализируемого измельченного вещества на подложку, смазанную вакуумным маслом, и приготовление суспензии из порошка (20-50 мг) на основе раствора поверхностно-активного вещества Triton X-100. В первом случае для количественного анализа в качестве внутреннего стандарта использовали Zn, содержания которого были определены с помощью РФА ВД; во втором случае – Se, который добавляли в суспензию в виде раствора с известной концентрацией.

В докладе приведены метрологические характеристики методик РФА ВД и РФА ПВО, обсуждены преимущества и ограничения разных вариантов РФА.

Методики РФА ВД и РФА ПВО были апробированы на 20 пробах донных отложений Посольской банки озера Байкал. Проанализированы образцы керна, отобранные с помощью гравитационной трубки (короткий керн 3 м) на глубине озера 205 м. Построены зависимости изменения содержания элементов от глубины отобранных донных отложений. Дана геохимическая интерпретация наблюдаемых зависимостей.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ И ЦИНКА
В РЕЧНОЙ ВОДЕ И ВОДЕ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Бабкина С.С., Горюнова А.Г.

МГОУ им. В.С.Черномырдина, г.Москва, alevtina-goryunova@yandex.ru

В условиях активной антропогенной деятельности загрязнение речных вод тяжелыми металлами стало особо острой проблемой. Поэтому целью данного исследования является разработка нового метода определения и прогнозирования содержания меди и цинка в речной воде и воде хозяйственно-питьевого назначения на основе изучения закономерности сезонных и временных колебаний таких параметров как мутность и цветность и установли корреляции данных параметров с содержанием меди и цинка в воде.

В течение последних 12 лет изучали сезонные и годовые изменения основных параметров качества воды реки Москвы у Рублевской ГЭС. Исследовали такие основные показатели качества воды, как, например, мутность, цветность, рН, перманганатная окисляемость и ряд других параметров. На основе полученных данных были построены графики сезонных изменений всех исследованных параметров качества воды и проведен их анализ. Анализ полученных данных за 12 лет показал, что выявленные сезонные изменения указанных параметров достаточно устойчивы и повторяются с небольшим разбросом (порядка 10 – 15%), то есть система реки находится в устойчивом состоянии. Эта повторяемость дала возможность осуществить поиск корреляционных зависимостей между исследованными параметрами и концентрацией меди и цинка в воде.

Значимые и устойчивые корреляции были выявлены между содержанием меди и мутностью, цветностью, содержанием цинка и мутностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0,67 – 0,97).

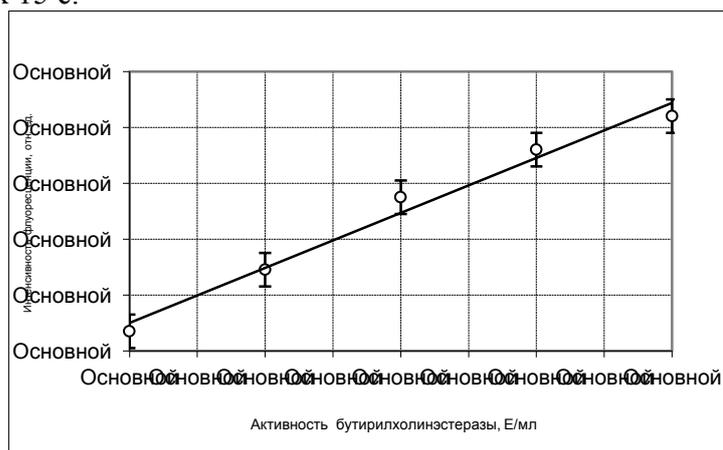
На основе изучения закономерности сезонных и годовых изменений параметров мутности и цветности, разработан новый метод определения и прогнозирования концентрации меди и цинка в речной воде. Предложенный метод экомониторинга является простым, быстрым и надежным методом косвенного ежедневного определения и прогнозирования содержания тяжелых металлов в речной воде.

ОПТИЧЕСКИЙ БИОСЕНСОР ДЛЯ МОНИТОРИНГА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА НА СОДЕРЖАНИЕ КОНКУРЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ ХОЛИНЭСТЕРАЗЫ В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ

*Гуликова Д.К., Андреев О.И., Гайнуллина Э.Т., Петракова Л.В.,
Рыжиков С.Б., Фатеенков В.Н.*

*Научный центр Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации. Москва. E-mail: era-gaj@rambler.ru
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет. Москва. E-mail: sbr@rambler.ru*

Применение в 1994 г. и 1995 г. сектой Aum Shinrikyo зарина в городе Мацумото и в метро Токио является основанием для признания угрозы широкомасштабного применения отравляющих веществ в террористических целях против мирного населения. Известные технические средства для мониторинга атмосферного воздуха на содержание соединений антихолинэстеразного действия не соответствуют современным требованиям по соотношению параметров «чувствительность - скорость формирования аналитического сигнала». Целью данного исследования является разработка способа изготовления активного компонента (АК) биосенсора для мониторинга атмосферного воздуха на содержание конкурентных ингибиторов холинэстеразы, отвечающего современным требованиям. В качестве аналитического реагента была использована бутирилхолинэстераза человека с квантовой меткой бромидом этидия (БХЭк). Для иммобилизации БХЭк использовали золь-гель метод, что обеспечило длительное сохранение ее свойств аналитического реагента для определения фосфорорганических токсикантов. В работе использовали реактивы фирмы «Sigma»: бромид этидия, тетраэтоксисилан и БХЭ человека». Интенсивность флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре «Флюорат-02 Панорама» («Люмэкс», Россия). Изготовлена опытная партия АК с различным содержанием БХЭк в исходной системе для иммобилизации. Результаты исследования их интенсивности флуоресценции представлены на графике. Воздействие паров параоксона приводит к тушению флуоресценции активного компонента в пределах 15 с.



Зависимость интенсивности флуоресценции активного компонента от активности БХЭ в исходной системе для иммобилизации.

Результаты исследования позволяют сделать вывод о перспективности использования предлагаемого способа изготовления активного компонента для создания биосенсора для мониторинга атмосферного воздуха на содержание фосфорорганических токсикантов в непрерывном режиме.

ОЦЕНКА СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАНИЛАМИДОВ В МОЛОКЕ ПОСЛЕ ИХ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

*Кочук Е.В., Толмачева В.В., Дмитриенко С.Г., Аяри В.В., Золотов Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
dmitrienko@analyt.chem.msu.ru*

Сульфаниламиды (СА) широко используют в животноводстве для профилактики и лечения различных заболеваний животных. Кроме того, СА добавляют в корма в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных животных. Широкое, а зачастую и неконтролируемое применение сульфаниламидов в ветеринарной практике приводит к их накоплению в продуктах питания, в частности в молоке, и представляет потенциальную угрозу здоровью людей.

В большинстве случаев остаточные количества СА в молоке определяют методом ВЭЖХ после сложной пробоподготовки, которая обязательно включает стадию депротенизации образца с последующим проведением сорбционного выделения и концентрирования СА методом твёрдофазной экстракции. Наряду с хроматографическими методами определения сульфаниламидов в продуктах питания и объектах окружающей среды, в ряде случаев для решения практических задач целесообразным и экономически более выгодным может оказаться применение простых и относительно менее дорогих методов, позволяющих определять суммарное содержание этих соединений. В настоящей работе предложен новый подход к оценке суммарного содержания сульфаниламидов, основанный на их сорбционном выделении и концентрировании на сверхсшитом полистироле (ССПС), десорбции ацетонитрилом и спектрофотометрическом определении в ацетонитрильном элюате по реакции с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (ДМАКА). Как было показано нами ранее [1] в ацетонитриле ($c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{НСI}} = 0.02$ М; ацетонитрил:вода = 95:5) этот реагент вступает в реакцию конденсации с сульфаниламидами с образованием интенсивно окрашенных продуктов ($\lambda=540$ нм, $\varepsilon = (3.7 \div 5.1) \cdot 10^4$).

Пробоподготовку образцов молока проводили по разработанной нами методике. Она включала удаление верхнего слоя жира центрифугированием, прямую сорбцию СА из молока на ССПС в статических условиях, промывание сорбента водой и элюирование ацетонитрилом. Установлено, что в выбранных условиях ($m_{\text{ССПС}} = 0.02$ г, $V = 10$ мл, время контакта фаз – 30 мин) степени выделения сульфаметазина, сульфаметоксазола, сульфаклорпиридазина и сульфаметоксипиридазина равны 89 – 93%. Суммарное содержание сульфаниламидов оценивали по градуировочным графикам, построенным как для индивидуальных СА, так и для их смеси.

Правильность и воспроизводимость результатов определения суммарного содержания сульфаниламидов подтверждена методом "введено – найдено" на модельных растворах, приготовленных на основе молока.

1. Клокова Е.В, Дмитриенко С.Г. Спектрофотометрическое определение сульфаниламидов по реакции конденсации с *n*-диметиламинокоричным альдегидом // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. №. 5. С.333 – 337.

№ 126 ПОЛИМЕРНЫЙ ХЕМОСЕНСОРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Ермоленко Ю.В.¹, Гридина Н.Н.², Кильдеева Н.Р.², Новикова Н.Г.³

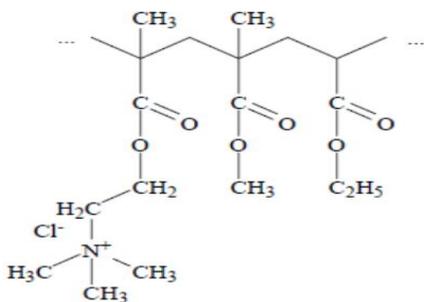
¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*
uve@muctr.ru

²*Московский государственный университет дизайна и технологии*

³*Институт проблем комплексного освоения недр РАН*

Полимерные пленочные материалы часто используются в химической сенсорике при изготовлении чувствительных элементов (ЧЭ) оптических сенсоров и в тест-методах. Для получения быстрого и чувствительного отклика ЧЭ используемые полимерные среды должны обладать достаточной гидрофильностью наряду с ограниченной набухаемостью в водных средах и быть оптически прозрачными. В случае использования физической иммобилизации органических аналитических реагентов в полимерную матрицу необходима способность полимерной среды прочно удерживать иммобилизованный органический реагент.

Представленная работа посвящена изучению возможностей использования в качестве полимерной матрицы ЧЭ оптического сенсора или тест-средства с визуальной индикацией сополимера метилметакрилата, этилакрилата и четвертичной соли диметиламиноэтилметакрилата (ПА), химическая структура, которого приведена ниже:



Положительно заряженные группы четвертичного аммониевого основания, входящие в состав молекулы полимера, обеспечивают пленкам на его основе хорошую проницаемость в водных растворах и должны способствовать фиксации анионных органических реагентов в полимерной матрице. Для изготовления двухслойных (ПА/стекло) планарных ЧЭ вводили навески органических аналитических реагентов (фенантролин (Phen), феррозин (Fer) и пиридилазонафтол (ПАН)) в спиртовые растворы

ПА. Полученные смеси дозатором наносили на подготовленные поверхности стеклянной пластины и высушивали. После высыхания получали тонкие (5-10 мкм) прозрачные полимерные пленки, прочно держащиеся на стеклянной поверхности. Спектрофотометрически изучали отклик ЧЭ в водных растворах Fe(II) (Phen и Fer) и Ni(II) (ПАН) при условиях, оптимальных для комплексообразования. Хорошую адгезию к стеклу, быстрый отклик ЧЭ (время отклика – 1-10 мин) и полное отсутствие вымывания реагентов из полимера наблюдали для ЧЭ с Fer и ПАН. Наличие двух сульфогрупп в молекуле Fer, способных к ассоциации с четвертичной аммониевой группой ПА, обеспечивает хорошую фиксацию Fer по сравнению с Phen в полимерной матрице. Идентичность спектров комплексов в ЧЭ и в воде подтверждает физическую иммобилизацию реагентов в ПА.

Оптимизированы условия визуального (тест) и спектрофотометрического определения ионов металлов с использованием ЧЭ на основе ПА и показаны перспективы ПА как матрицы для физической иммобилизации анионных органических реагентов.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНОВ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Удалова А.Ю., Дмитриенко С.Г., Аняри В.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Антибиотики тетрациклинового ряда (ТЦ) являются антибиотиками широкого спектра действия, которые используют в медицине, ветеринарии и пищевой промышленности. Неконтролируемое использование этих лекарственных препаратов в ветеринарной практике приводит к их накоплению в продуктах питания животного происхождения. Длительное использование в пищу продуктов, содержащих остаточные количества антибиотиков, может вызвать неблагоприятные для здоровья человека последствия, например аллергические реакции, дисбактериоз. Европейским Союзом утверждены предельно допустимые концентрации тетрациклинов в продуктах питания, которые составляют 100 мкг/л для молока и 200 мкг/кг для яиц, мяса животных и птицы. Кроме того, в последние годы во многих странах проводится постоянный мониторинг содержания ТЦ антибиотиков в объектах окружающей среды: сточных водах фармацевтических предприятий, поверхностных и подземных водах, а также в почвах. Поэтому существует проблема обнаружения, идентификации и определения этих соединений в различных объектах.

В настоящей работе изучена возможность сочетания сорбционного концентрирования ТЦ – тетрациклина, окситетрациклина, хлортетрациклина и доксициклина – на сверхсшитом полистироле (ССПС), используемом в патронах Диапак П-3 (ЗАО БиоХимМак, Россия), с их последующим определением в элюате методом ВЭЖХ. Концентрирование тетрациклинов проводили в динамическом режиме на микроколонке, заполненной 40 мг ССПС, из 25 мл водных растворов тетрациклинов со скоростью 0,3 мл/мин. Степени извлечения тетрациклинов в этих условиях составляют 98 – 99 %. Десорбцию проводили метанолом.

Разделение проводили в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04» со спектрофотометрическим и амперометрическим детекторами. Использовали хроматографическую колонку Gemini 5u C18 110A (150×4,6 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали водно– ацетонитрильные смеси с добавлением фосфорной кислоты. Объем пробы составлял 20 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора. Скорость потока составляла 0,4 мл/мин. В выбранных оптимальных условиях продолжительность анализа смеси тетрациклинов не превышает 18 мин.

Проведено сопоставление метрологических характеристик определения ТЦ методом ВЭЖХ без и с сорбционным концентрированием на микроколонке, заполненной ССПС. Правильность и воспроизводимость результатов определения соединений методом ВЭЖХ подтверждена методом "введено – найдено" на модельных растворах, приготовленных на основе речной воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ, РОДИЯ И ИРИДИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ТЕСТ-МЕТОДАМИ

Парамонова Н.А., Малькова Е.А., Задавина А.С., Хомутова Е.Г.

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, Москва, bright_star06_07@mail.ru

Экспрессные тест-методы обеспечивают возможность экспрессного, простого в исполнении и недорогого анализа. Метрологический аспект важен для использования тест-систем: результаты тестов должны быть достаточно надежными.

Рассмотрен ряд каталитических тест-методов на основе индикаторных реакций: окисление сульфарсазена периодатом для определения родия (pH=3,6) [1] и иридия (pH=5,5) [2]; окисление арсенита натрия броматом калия в кислой среде для определения осмия [3] и окисление метилового оранжевого периодатом калия для определения рутения [4]. Реакции проводили на бумажном носителе. Скорость обесцвечивания красителя регистрировали с помощью рефлектометра «Экотест-2040». Определение возможно в широком диапазоне концентраций (мкг/мл): $2 \times 10^{-5} \div 2$ Os, $0,2 \div 2,0$ Ir, $0,04 \div 4,5$ Rh, $0,01$ до $0,55$ Ru. Предел обнаружения составляет (мкг/мл): 5×10^{-6} Os, $0,02$ Ir, $0,010$ Rh, $0,0035$ Ru

Тест-методы селективны к большинству цветных металлов, определению осмия не мешают 100-кратные избытки других платиновых металлов. Допустимые избытки сопутствующих металлов при определении рутения составили: Pt (7), Pd (7), Fe (4), при определении родия: Pt (3), Pd (1), Fe (5) и при определении иридия Pt (5), Pd (2), Fe (7).

Погрешность определения для чистых растворов не превышает $s_r = 0,25$ Os, $0,30$ Ir, $0,30$ Rh, $0,10$ Ru.

Объектами анализа являлись сбросные технологические растворы, которые не требовали подготовки проб к анализу. Модельный раствор, который имитировал их возможный состав, содержал: Cu (II) (C = 46,8 мг/мл), Fe (III) (C = 80 мг/мл), комплексные хлориды Ru (C = 0,101 мкг/мл), Rh (C = 0,103 мг/мл), Ir (C = 0,192 мкг/мл), Pt (C = 0,21 мг/мл) и Pd (C = 0,014 мкг/мл) в 1 М HCl.

Показано, что полуколичественные тест-методы определения платиновых металлов на основании каталитических реакций могут быть описаны характеристиками, обычно применяемыми для количественных методов: диапазон определяемых содержаний аналита; градуировочная зависимость; показатели прецизионности: повторяемость, внутрилабораторная прецизионность; правильность; предел обнаружения; предел определения; селективность. При этом значение характеристик внутрилабораторной прецизионности (s_r не более 0,50) для исследованных полуколичественных тест-методов существенно выше, чем для количественного определения. Погрешность определения для модельных растворов сложного состава не превышает $s_r = 0,50$ Os, $0,35$ Ir, $0,50$ Rh, $0,30$ Ru.

Литература

1. Загородникова С.А., Загородникова В.А., Хомутова Е.Г., Останина О.И. Съезд аналитиков России. 26 - 30 апреля 2010, С.112.
2. Хомутова Е.Г., Федорина Л.И. XVIII Междунар. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва.2006. Т. 2. С. 99.
3. Хомутова Е.Г., И.В. Воробьева, , Л. И. Федорина. International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, p.646
4. Е.Г. Хомутова, Н.А. Мальцева, С.А. Загородникова. Вестник МИТХТ. 2012. № 4. С. 81-83.

№ 129
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИРОДНЫХ
ПИТЬЕВЫХ ВОД МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Алов Н.В., Шаранов П.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, alov@analyt.chem.msu.ru*

Воздействие человека на окружающую среду приводит к изменению химического состава воды, используемой в быту, по сравнению с ее природным составом, к которому за миллионы лет эволюции адаптировались организмы, населяющие Землю. Вода используется человеком повсеместно, в том числе для приготовления пищи и напитков, поэтому анализу воды уделяют существенное внимание. Одним из наиболее эффективных современных методов определения элементного состава воды является рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО). Этот метод позволяет получить низкие пределы обнаружения, одновременно существенно сократив затраты на пробоподготовку. Целью настоящей работы является определение элементного состава минеральных природных питьевых вод методом РФА ПВО, а также сравнение полученных данных с государственными стандартами и сведениями, предоставляемыми фирмами.

Измерения проводили на спектрометре РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия) с использованием кварцевых подложек-отражателей. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение Mo K α . Время набора спектра 250 с. В качестве внутреннего стандарта применяли водные растворы галлия с концентрациями 10 мг/л. Объем аликвоты выбирали равным 0,5-1 мл, объем раствора внутреннего стандарта 2 мкл. Объем анализируемого раствора, осаждаемого на подложку, 2-5 мкл.

Обнаружено, что в столовых минеральных водах концентрации макроэлементов (Na, Mg, Cl, K, Ca) находятся в пределах 1-25 мг/л. Для лечебно-столовых и лечебных минеральных вод эти показатели достигают 800 мг/л (для Na и Cl), причем минерализация лечебной воды превосходит минерализацию лечебно-столовой по макроэлементам Na, Cl, K, Ca. Концентрации микроэлементов (Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb) в столовых водах достигают значений 0,3 мг/л, в лечебно-столовых и лечебных эти показатели более чем на порядок выше (до 8 мг/л).

Установлено, что элементный состав минеральных природных питьевых вод («Архыз», «Святой источник», «Сенежская», «Ессентуки-4», «Ессентуки-17») удовлетворяет ГОСТ Р 54316-2011 «Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия». Показано, что минеральные природные питьевые воды из различных регионов России соответствуют их гидрохимическому типу и имеют специфический элементный состав.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И РУТЕНИЯ В НАНОМАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

*Филатова Д.Г., Алов Н.В., Шаранов П.Ю., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, alov@analyt.chem.msu.ru*

Нанокристаллический диоксид олова в форме нанопорошков, нанонитей, тонких пленок активно исследуют как материал для газовых сенсоров резистивного типа. Функциональные свойства таких материалов: величина сенсорного сигнала, время отклика и релаксации сигнала, селективность, стабильность, определяются параметрами микроструктуры SnO₂, типом и концентрацией активных центров на поверхности SnO₂. Одним из путей улучшения чувствительности и селективности полупроводниковых оксидов является модифицирование их поверхности путем введения в высокодисперсную оксидную матрицу каталитических добавок, таких как металлы платиновой группы и золото. Химические способы получения модифицированного нанокристаллического SnO₂ зачастую приводят к тому, что содержание модификатора в конечном продукте значительно отличается от количества, вводимого при синтезе. В связи с этим разработка подхода к определению состава материалов на основе SnO₂, полученных различными способами, представляет исключительную важность для установления взаимосвязи "условия синтеза - состав - структура - функциональные свойства".

Нами предложен подход к определению золота и рутения в твердой пробе методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) в суспензиях и в растворах после разложения. Измерения проводили с помощью спектрометра РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия). Время набора спектра 250 с. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение Mo K α . Показана необходимость введения внутреннего стандарта (для этой цели выбран галлий) для количественного определения. Для разложения проб на основе труднорастворимого касситерита ранее нами описан способ спекания с цинком. Установлено, что избыток цинка приводит к завышению сигнала золота при его определении методом РФА ПВО, что связано с наложением спектральных линий Zn K β (9,57 эВ) и Au L α (9,71 эВ). Показано, что избыток цинка не влияет на определение рутения методом РФА ПВО. Для устранения влияния цинка проведено определение золота после автоклавного разложения образцов смесью кислот в микроволновой печи. Доказана полнота растворения диоксида олова и отсутствие потерь золота в этих условиях. Установлено, что воспроизводимость определения золота и рутения методом РФА ПВО в растворе выше, чем при анализе суспензий. Правильность определения золота и рутения в растворах после разложения подтверждена методом ИСП-МС.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, и при поддержке гранта РФФИ 13-03-00440.

№ 131
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА
МЕТОДОМ ВЭЖХ С УФ-ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ФЕНИЛТИОКАРБОМИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ

Окунев Р.В., Григорьян Б.Р.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, tutinkaz@yandex.ru

При определении свободных аминокислот почвенного раствора возникают методические трудности. Несмотря на их небольшое количество в почвах, они обладают высокой биохимической активностью. Свободные аминокислоты являются источником азота для растений. Они участвуют в обмене и миграции металлов в системе почва-растение-животное, что обусловлено их способностью образовывать соединения хелатной структуры [1].

Современная высокоэффективная жидкостная хроматография является мощным инструментом для количественного анализа многих компонентов почвенного раствора, в том числе и свободных аминокислот. Основными трудностями при их определении являются: низкая концентрация свободных аминокислот (0-158 мкМ), интерференция со стороны других компонентов почвенного раствора. К тому же, в большинстве молекул аминокислот отсутствуют хромофорные группы, и для эффективного определения необходима их химическая модификация.

Почвенные растворы получали в лабораторных условиях. Почвенные колонки насыщались деионизированной водой до наименьшей влагоемкости. Через три дня растворы извлекали методом вакуум-фильтрации. После выпаривания растворов под вакуумом, сухой остаток проходил процедуру модификации фенилизотиоцианатом (ФИТЦ). ФИТЦ реагирует с аминокислотами, образуя стабильные производные, которые идентифицировались УФ-детектором на длине волны 254 нм.

Хроматографическое разделение аминокислот проводили на колонке Brownlee Analytical C18 (150×4,6 мм; размер частиц – 3 мкм), по методике [2] с некоторыми изменениями. Для элюирования аминокислот использовали градиентную программу. Элюент 1 – водный буфер, приготовленный добавлением 0,5 мл/л триэтиламина к 0,14 М цитрату натрия и доведенный ледяной уксусной кислотой до рН 6,0. Элюент 2 – ацетонитрил : вода (60 : 40). Программа хроматографирования была оптимизирована для более полного разделения пиков. В почвенных растворах были определены 17 протеиногенных аминокислот. Для успешного обнаружения аминокислот необходимо 200-500 мкл раствора. Данная методика позволяет количественно определять аминокислоты в почвенном растворе от 10 пикомоль.

Литература

1) Бинеев Р.Г. Хелатная коцепция обмена меди в системе почва-растение-животное / Р.Г. Бинеев, Б.Р. Григорьян, Х.Ш. Казаков // Химия в сельском хозяйстве –1980.– №10 – С.44-46.

2) Gonzalez-Castro M.J. Determination of Amino Acids in Green Beans by Derivatization with Phenylisothiocyanate and High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection / M.J. Gonzalez-Castro, J. Lopez-Hernandez, J. Simal-Lozano, M.J. Oruna-Concha // Journal of Chromatographic Science – 1997. – V.35. – С.181-185.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛОСКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛНОВОДОВ-РЕЗОНАТОРОВ*Егоров В.К., Егоров Е.В.**ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская область, egorov@iptm.ru*

Рентгеновские методы диагностики являются наиболее универсальным средством аналитического исследования материалов. Эти методы позволяют осуществлять элементный, фазовый и структурный контроль различных материальных объектов, характеризующихся как макро-, так и микроразмерами. В то же время при изучении наноразмерных образований возникают определенные ограничения, связанные с трудностями формирования наноразмерных рентгеновских пучков. Некоторые успехи в этом направлении связаны с разработкой зонных пластинок и материальной преломляющей рентгеновской оптикой [1]. Однако эффективность этих разработок весьма условна в силу дороговизны и ненадежности первых и обязательной необходимости синхротронных источников во втором случае. В то же время помимо этих рентгенооптических структур было предложено относительно простое и надежное рентгеновское устройство, способное формировать наноразмерные пучки в условиях применения любых источников излучения. Это плоский рентгеновский волновод-резонатор (ПРВР), разработанный на основе явления полного внешнего отражения [2]. Это устройство может применяться как в дифрактометрии, так и в приборах рентгенофлуоресцентной диагностики. Но наиболее востребованным оно оказалось для рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении (РФА ПВО) [3]. Эта разновидность РФА спектроскопии ориентирована на свехчувствительный анализ поверхности твердых тел и сухих остатков жидкостей [4]. Метод требует формирования потока возбуждения нитевидной формы с минимизацией ширины и угловой расходимости и повышенной радиационной плотности. Именно этот параметрический набор характерен для ПРВР.

В докладе кратко обсуждаются устройство и механизм функционирования волновода-резонатора. Дана характеристика его основных параметров и приведены экспериментальные данные по сравнительному применению ПРВР и стандартных щелевых формирователей потока для дифрактометрии и РФА ПВО спектроскопии. Указаны основные недостатки простейшей конструкции ПРВР и обсуждаются экспериментально найденные и теоретические предсказываемые пути их преодоления.

[1] Modern development in X-ray and neutron optics / Eds. A. Erko, M. Idir, T. Krist, A.G. Michette. Springer-Verlag: Berlin. 2008. 533 p.

[2] V.K. Egorov, E.V. Egorov, Planar waveguide-resonator: new device for X-ray optics // X-ray Spectrometry, v33, 2004, pp. 360-371.

[3] V.K. Egorov, E.V. Egorov, Peculiarities of the planar waveguide-resonator application for TXRF spectrometry // Advances in X-ray Chem. Anal. Japan (review), v44, 2013, pp. 21-40.

[4] R. Klokenkamper. Total reflection X-ray fluorescence analysis. Wiley: New York. 1997. 245 p.

КОМПЛЕКСЫ ГАДОЛИНИЯ(III) С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ АЗОРЕАГЕНТАМИ ПО ДАННЫМ ЭПР

*Дедкова В.П.**, *Швоева О.П.**, *Михайлова А.В.**, *Щербакова Я.И.**,
*Ефимов Н.Н.***, *Гречников А.А.**, *Саввин С.Б.**, *Минин В.В.***

**ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,*
xemafiltra@ya.ru

***ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва,*
minin@igic.ras.ru

Подробно изучена сорбция гадолиния(III) с 10 органическими реагентами группы моно- и бисазосоединений на волокнистых, наполненных тонкодисперсным анионообменником марки АВ-17, сорбентах. Применяли органические реагенты, в основном, синтезированные в ГЕОХИ РАН моно- и бисазосоединения, содержащие в разных сочетаниях группы –ОН, –SO₃H, –Cl, –COOH, –AsO₃H₂, –NO₃ и другие. В последние годы интенсивно развиваются физические методы определения элементов на твердой фазе. Преимущества их применения очевидны. Это быстрота получения результата, энерго- и массэкономичность, часто многоэлементность, возможность работать на месте (т. е. в поле при экологических анализах, в цехах заводов и др.). Ранее нами на других системах с помощью метода ЭПР показано [1], что координация ионов металла в полимерной матрице имеет более сложный, чем в растворе, характер, обусловленный низкой симметрией матрицы. При высушивании на твердой фазе может иметь место геометрическое искажение координационного полиэдра, влияющее также на значение параметров спинового гамильтониана (СГ) – констант сверхтонкого взаимодействия (СТС) и g-тензоров, влияют природа донорных атомов лиганда и геометрическая конфигурация (симметрия) ближайшей координационной сферы. Целью работы является изучение комплексообразования и концентрирования РЗЭ на примере гадолиния(III) на твердой фазе сорбента с различными реагентами, а также аналитических и физических свойств данных цветных систем. Спектры ЭПР твердой фазы регистрировали при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре фирмы «Брукер» ELEXSYS E-680X (Германия) или малогабаритном спектрометре ЭПР CMS 8400 фирмы «ADANI» (РБ), в котором реализован цифровой способ регистрации спектра. Работа на твердой фазе чрезвычайно эффективна за счет концентрирования комплексов и избавления от воды, мешающей ЭПР-измерениям. Обсуждается природа возникновения более сложных спектров ЭПР, чем спектров, характерных для ионов гадолиния(III) в диамагнитных решетках (литературные данные). В результате выполненных исследований сделан выбор наиболее перспективного для ЭПР-спектроскопии лиганда – это комплекс гадолиния(III) с бензидин-бисазо-хромотроповой кислотой.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН N 9.

1. Щербакова Я.И., Ефимов Н.Н., Михайлова А.В., Саввин С.Б., Минин В.В. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 7. С. 830-832.

КОНВЕРТЕРНЫЙ ШЛАК МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА: МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Е.М. Горбунова, П.В. Мигаль, Е.П. Собина

*ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
г. Екатеринбург, Gorbunova@uniim.ru*

По объему и содержанию полезных компонентов техногенные месторождения можно приравнять к месторождениям природных ископаемых. Производство одной тонны металла генерирует примерно 2,2-3 тонны шлака в виде отвалов. Современные методы производства позволяют включать шлак в технологический процесс, переработку с целью доизвлечения ценных компонентов и утилизацию в связи с миграционной активностью в объекты окружающей среды и токсичностью тяжелых металлов, входящих в состав шлака.

Целью данной работы являлось создание государственного стандартного образца (ГСО) шлака медеплавильного производства и разработка универсальной методики определения металлов в шлаках медеплавильного производства методом атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой и микроволновой пробоподготовкой, используемой в аналитических лабораториях металлургических предприятий.

При разработке методики и создании ГСО использовалось оборудование, входящее в состав созданного в ФГУП «УНИИМ» государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах – ГВЭТ 196-1-2012 - атомно эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Optima 7300DV и система микроволнового разложения BERGHOF SW-4.

Определены металлы, входящие в состав конвертерного шлака медеплавильного производства: Al, Fe, Ca, Mg, Cu, As, Ni, Pb, Sb, Zn, Au и Ag. Диапазон измеренных концентраций металлов в массовых долях от 0,0007 до 50,0%.

При кислотном микроволновом разложении материала шлака оптимизированы состав кислот (азотная, хлороводородная, плавиковая), температурный режим (220 °С) и продолжительность разложения (2 часа).

По предварительно построенным градуировочным зависимостям с использованием метода внутреннего стандарта определяли концентрации металлов. Использование разных концентраций иттрия и скандия в качестве внутренних стандартов обусловлено макро- и микросодержанием определяемых металлов, а также возможностью прибора - одновременный радиальный и аксиальный обзор плазмы.

Стандартный образец индустриального шлака производства NIST и реальные образцы силикатного и отвального шлаков медеплавильного производства, проведенные через все стадии анализа, использовали для контроля правильности определения металлов и апробирования методики.

Оценены основные источниками неопределенности результатов измерений содержания металлов: методические - условия подготовки и разложения пробы, точность построения линейной градуировочной характеристики, влияние матрицы анализируемой пробы и возможных спектральных наложений и инструментальные - точность измерений массы, среднеквадратичное отклонение выходного сигнала спектрометра, режим горения плазмы (мощность индуктора, скорость потока аргона).

В результате предложенного алгоритма выбора оптимальных условий разложения и оценки источников неопределенности сформулированы основные положения методики измерения с минимальными показателями точности.

СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД "УДЕРЖИВАНИЯ КИСЛОТЫ" ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Хамизов Р.Х., Подгорная Е.Б. *, Крачак А.Н., Груздева А.Н., Бастрыкина Н.С. **

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН

Москва, khamiz@mail.ru

**НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА,*

Санкт-Петербург, e-mail: ebpodgornaja@rihophe.ru

***Общество с ограниченной ответственностью «НьюКем Текнолоджи»*

Москва, newchemtechnology@mail.ru

Метод «Удерживания кислоты (Acid retardation)», являющийся весьма эффективным технологическим подходом к разделению электролитов в концентрированных растворах, не требующим никаких вспомогательных реагентов, кроме воды, практически не использовался ранее в аналитической химии. Продемонстрированы новые возможности разработанного в последние годы авторами настоящего сообщения способа организации массообменных процессов в динамических системах, образующихся при пропускании растворов в сорбционных колоннах, свободный объем которых заполнен несмешиваемой с водой органической жидкостью. Представлены результаты исследования основных закономерностей метода необменной хроматографии на ионитах в колоннах с двумя несмешивающимися жидкими фазами и ее экспериментальная демонстрация на практических примерах. Эти данные обобщены с учетом новой геометрии и гидродинамики в хроматографических колонках.

Проведено накопление экспериментальных данных для разработки эффективного метода разделения кислот и солей в пробоподготовке при кислотном разложении трудно разлагаемых проб на примере костного материала, образцов почв, крови и мочи. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с использованием миниатюрных анионитных колонок методом фронтальной хроматографии компонентов жидкого концентрата (после СВЧ или автоклавного разложения) удастся отделить раствор смеси солей (нитратов) от концентрированной азотной кислоты практически без изменения концентрации солей. Это позволяет уменьшить степень разбавления проб перед инструментальным, например, ICP MS анализом. Эксперименты, проведенные совместно с ФГУП НИИ гигиены и экологии человека (С.-Петербург), показали возможность снижения пределов обнаружения тяжелых металлов более чем на порядок.

Получены предварительные результаты исследования необменного разделения концентрированных ионных смесей на примерах нитратов однозарядных и двухзарядных ионов и азотной кислоты на анионитных колонках в режиме элюативной хроматографии с использованием воды в качестве элюента. Показана возможность разделения компонентов с одновременным концентрированием редкоземельных элементов из промышленной фосфорной кислоты в аналитических и технологических целях.

**СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
МЕТОДОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Колотилина Н.К.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г.Москва,

amdolgo@mail.ru

Большой сектор в химическом анализе занимают методы колоночной высокоэффективной хроматографии: газовая, жидкостная и ионная. Особенностью хроматографических методов является необходимость выбора условий сорбционного разделения анализируемых сложных смесей — всякий раз, когда характер пробы меняется. Ошибка, допущенная при выборе условий, в хроматографическом анализе стоит дорого, так как может повлечь за собой неправильную идентификацию компонентов и ложный результат анализа в целом. Даже использование масс-спектрометрических детекторов в современных хроматографах не решает проблемы правильности анализа в отрыве от выбора условий разделения смеси. Понимание указанных проблем делает актуальным математическое описание и моделирование хроматографических методов. Адекватная математическая модель позволяет решить три типа задач: прямую задачу — рассматривающую ключевые процессы разделения и детектирования, позволяющую провести математический эксперимент, результаты которого характеризуют поведение хроматографической системы и компонентов пробы; обратные задачи — заключающиеся в определении параметров системы и пробы в результате математического анализа экспериментальных данных; задачи оптимизации — осуществляющие выбор параметров системы для осуществления требуемых характеристик разделения при наложении определенных условий на процедуру анализа. Наиболее фундаментальной является прямая задача, при разработке которой проводятся исследования в области селективности и кинетики сорбционных процессов, требуется решение систем дифференциальных уравнений при различных граничных условиях, определение связи химической природы компонентов с их сорбируемостью, подвижностью и т.п. Решение двух других видов задач становится возможным только после решения прямой задачи; они являются прикладными, непосредственно участвующими в методе химического анализа.

В докладе обсуждаются проблемы описания селективности разделения, демонстрируется результат многолетней работы, проводящейся в ГЕОХИ РАН, по созданию математических моделей и компьютерных программ для решения задач методов высокоэффективной колоночной хроматографии.

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БЕЛКОВ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ АМИНОКИСЛОТНЫМИ ОСТАТКАМИ

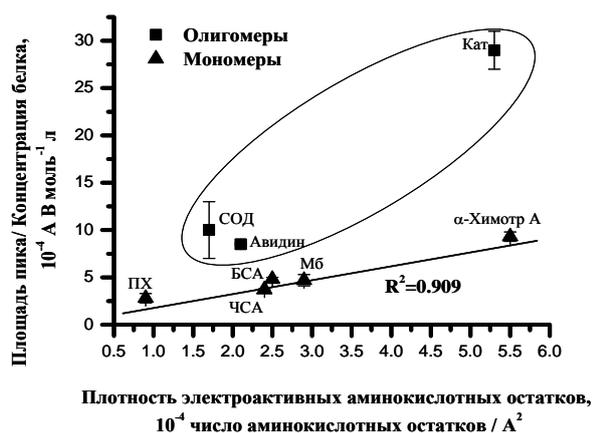
Супрун Е.В., Жаркова М.С., Веселовский А.В., Шумянцева В.В., Арчаков А.И.

ФГБУ «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича»

Российской академии медицинских наук, Москва,

E-mail: lenasuprun@mail.ru

В наше время электрохимические методы находят всё большее применение в анализе белков. Электрохимическая активность молекул белков определяется: (а) присутствием в активном центре ионов металлов (железа, меди, цинка и др.); (б) наличием коферментов (ФАД, пирролохинолинхинона) [1]; и (или) (с) электроактивными группами аминокислотных остатков (тирозина, триптофана, гистидина, цистеина, цистина и метионина) [2]. Целью данной работы было изучение электрохимической активности белков и входящих в них аминокислот на поверхности графитового печатного электрода, а также поиск количественных закономерностей между электрохимическим сигналом и строением молекул. Для исследования был взят ряд доступных и широко используемых препаратов: альбумины из сыворотки быка (БСА) и человека (ЧСА), миоглобин (Мб), супероксиддисмутаза (СОД), пероксидаза хрена (ПХ), каталаза (Кат), α -химотрипсिनоген А (α -Химотр А), γ -глобулины. Структуры белков брали из www.pdb.org. При потенциале 0.6-0.7 В (отн. Ag/AgCl) был зарегистрирован пик, соответствующий окислению остатков трех аминокислот: тирозина, триптофана и цистеина. Используя молекулярное моделирование, было рассчитано количество тирозинов, триптофанов и цистеинов, как во всей молекуле белка, так и на его поверхности. При подсчете количества электроактивных аминокислотных остатков учитывали ориентацию групп атомов, участвующих в электрохимических реакциях. Из полученных данных были построены различные зависимости электрохимического сигнала и числа тирозинов, триптофанов и цистеинов в молекуле белка. Была показана прямая корреляция между регистрируемой площадью пика окисления (на моль белка) и суммарным количеством электроактивных цистеинов, триптофанов и цистеинов, приходящимся на единицу площади поверхности молекулы (плотностью электроактивных аминокислотных остатков) (Рисунок 1). При этом наблюдалось четкое разделение белков на две группы: мономеры и олигомеры.



При этом наблюдалось четкое разделение белков на две группы: мономеры и олигомеры.

Рисунок 1. Зависимость электрохимического сигнала окисления белков от плотности электроактивных аминокислотных остатков на их поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение № 8806 и частично Соглашение № 8274).

[1] Karyakin A. A. // *Bioelectrochemistry* 2012. V. 88. P. 70-75.

[2] Brabec V., Mornstein V. // *Biochimica et Biophysica Acta - Protein Structure*. 1980. V. 625. P. 43-50.

№ 139
**ВОЗМОЖНОСТИ ИОНОПУЧКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ ПЛАНАРНЫХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Егоров В.К., Егоров Е.В.

ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская область, egorov@iptm.ru

Ионопучковая аналитическая диагностика материалов основана на использовании ряда эффектов, сопровождающих взаимодействие потока высокоэнергетических ионов с приповерхностными слоями конденсированных структур [1]. Эти эффекты включают в себя электростатическое рассеяние на ядрах атомов, составляющих исследуемую мишень, появление ядер отдачи – явления, обратного рассеянию, возбуждение рентгеновской флуоресценции и оптической люминесценции, выход продуктов ядерных реакций, а также явление каналирования ионов в монокристаллах и эпитаксиальных структурах. Базовым методом ионопучкового анализа является резерфордское обратное рассеяние (РОР) ионов гелия и водорода. Метод является абсолютным, т.е. не требует эталонов, многоэлементным с возможностью диагностики от Li до U и эффективным для построения элементных концентрационных профилей по толщине исследуемых объектов на глубину до 2 мкм с разрешением до 2 нм в случае применения пучков He⁺, и на глубину до 15 мкм с разрешением до 20 нм в случае применения пучков H⁺. Пределы обнаружения метода – на уровне 0.1% ат. При необходимости снижения пределов обнаружения РОР спектрометрия дополняется рентгенофлуоресцентными измерениями при ионном возбуждении и использованием возможностей спектрометрии ядерных реакций. Рентгенофлуоресценция при ионном возбуждении много более эффективна в сравнении с возбуждением потоками рентгеновских лучей и электронов для количественного анализа легких элементов. Спектроскопия ядерных реакций позволяет проведение изотопного концентрационного профилирования по толщине изучаемого объекта. Спектроскопия ядер отдачи позволяет определять концентрационный профиль содержания водорода в исследуемых объектах на глубину до 2 мкм с пределом обнаружения в любых матрицах около 0.1 % ат.

Метод каналирования ионов является одновременно и элементарно и структурно диагностирующим. Применим для тестирования монокристаллов и многослойных эпитаксиальных структур. Он является эталонным для характеристики подобных объектов.

Все ионопучковые методы анализа являются не деструктивными [2].

В докладе кратко обсуждается экспериментальная база генерации пучков ионов гелия и водорода на примере ионопучкового аналитического комплекса Сокол-3 (ИПТМ РАН) [3]. Приведены примеры эффективного применения методов ионопучковой спектрометрии для ряда наноразмерных пленочных структур. Сформулированы и экспериментально проиллюстрированы типы задач аналитической диагностики материалов, решаемые методами ионопучковой спектрометрии, очерчены границы применимости этих методов.

[1] Л. Фельдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир. 1989. 342 стр.

[2] В. Schmidt, К. Wetzig. Ion beam in material processing and analysis. Springer-Verlag: Wien. 2013. 418 p.

[3] В.К. Егоров, Е.В. Егоров. Ионопучковые методы неразрушающего количественного контроля наноструктур // Материалы 10й Международной науч. тех. конференции «Высокие технологии в промышленности России», М.: Техномаш. 2004, стр. 82-103.

№ 140
**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ СПЕКТРОМЕТРОВ РФА
ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ**

Савельев С.К.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
ssav@x-energo.com*

Математическое моделирование и поддерживающее его компьютерное обеспечение в настоящее время являются важнейшим инструментом научной и производственной деятельности. При этом использование возможностей, предоставляемых современными технологиями в данной области, в аналитической химии и связанным с ней аналитическим приборостроением отстает от многих других отраслей.

В предложенном докладе обосновываются преимущества, обеспечиваемые компьютерным моделированием:

1. Возможность обучения студентов при отсутствии специализированных приборов.
2. Возможность параллельного обучения большого количества студентов
3. Возможность удаленного обучения и построения гибкого графика обучения.
4. Снижение загрузки экспериментального оборудования за счет повышения предварительной подготовленности студентов к его использованию и перенесение обработки результатов в off line режим.
5. Возможность работы с модельными ситуациями максимально очищенными от дополнительных эффектов, отягощающих интерпретацию.
6. Возможность моделирования и анализа ситуаций, на которые отсутствуют стандартные материалы.
7. Возможность а priori оценки применимости метода РФА и его реализации на определенном оборудовании для определенного продукта, что позволяет оценивать возможность решения поставленной аналитической задачи, не прибегая к тестовым исследованиям.
8. Повышение производительности выполнения исследовательских и учебных заданий за счет повышения уровня автоматизации обработки данных.

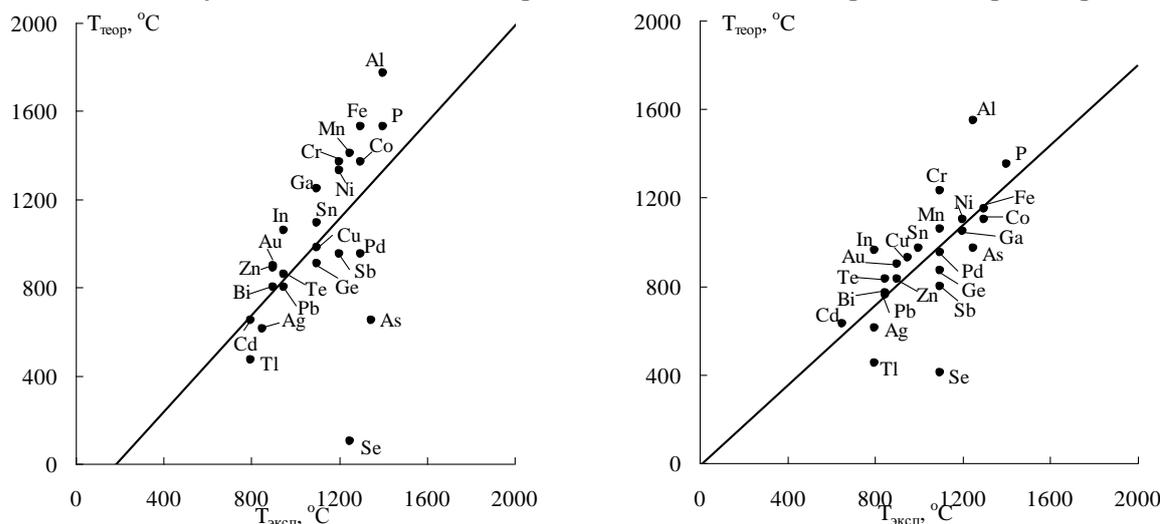
В качестве возможного решения проблемы рассматриваются возможности оригинальной моделирующей вычислительной среды X-Energo, обеспечивающей решение широкого круга задач, связанных с обучением студентов основам рентгено-флуоресцентного анализа.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛЕЙ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ, ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Зайцева П.В., Пупышев А.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Физико-технологический институт, Екатеринбург, zaitcevapolina@gmail.com

В работе [1] выполнено систематическое экспериментальное исследование возможности использования солей скандия, иттрия, лантана и церия в качестве химических модификаторов (дозировка элемента-модификатора 20 мкг) при электротермическом атомно-абсорбционном определении Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Ni, P, Pb, Pd, Sb, Se, Sn, Te, Tl и Zn. Такие результаты весьма удобны для проверки теоретических представлений механизма действия модификаторов. С их учетом для систем, содержащих только модификатор и аналит (25 характеристических масс), методом термодинамического моделирования с помощью программного комплекса HSC 6.1 с собственным банком термодинамических данных нами были теоретически изучены процессы, которые могут происходить на стадии пиролиза. В качестве механизма действия химических модификаторов рассматривали образование между аналитом и модификатором термически устойчивых индивидуальных соединений и разбавленных конденсированных растворов.



Сопоставление массивов рассчитанных для 20 аналитов и 4 модификаторов теоретических $T_{\text{теор}}$ и экспериментальных $T_{\text{эксп}}$ [1] температур стадии пиролиза (рис.: слева модификатор – соль скандия, справа – лантана) показывает, что теоретическая модель достаточно надежно описывает действие химических модификаторов. Систематические расхождения экспериментальных и расчетных результатов возрастают с повышением температуры плавления и разложения оксидов-модификаторов, что требует, по-видимому, численной корректировки модели в части образования конденсированных растворов. Наибольшие расхождения в температурах стадии пиролиза отмечены для Se и As, по которым отсутствуют термодинамические данные их индивидуальных оксидных соединений с модификаторами.

1. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B. Searching for new approaches to matrix modification in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry // *Chemia Analityczna*. 1990. V. 35. P. 267-282.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОФОНОВОЙ КАМЕРЫ С ГЕРМАНИЕВЫМ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Андреев А.В.¹, Бурмистров Ю.М.¹, Зуев С.В.¹, Керзин А.Л.²,
Конобеевский Е.С.¹, Мордовской М.В.¹, Фирсов В.И.³*

¹Институт ядерных исследований РАН, Москва

²Институт геологии рудных месторождений РАН, Москва

³Корпорация «РОСАТОМ», ОАО «ГИРЕДМЕТ», Москва

E-mail: ava@sci.lebedev.ru

Представлен бюджетный вариант низкофоновой германиевой гамма-спектрометра с пассивной и активной защитой. Рассмотрены различные варианты внешней и внутренней пассивной защиты. В процессе создания пассивной защиты проведено моделирование защитных свойств наборов слоев из различных доступных материалов и проведены их испытания в качестве элементов защиты от внешнего гамма-излучения. Успешно опробованы методики сбора информации с использованием цифровых сигнальных процессоров.

Достигнут уровень интегрального фонового счета (в интервале энергий 100-3000 кэВ) ~ 3.8 имп/с с пассивной защитой. Дальнейшее уменьшение суммарного фона обеспечивалось использованием «активной защиты» в виде охранного сцинтилляционного детектора, работающего в режиме антисовпадений с германиевым детектором. Испытаны элементы активной защиты на основе детекторов из массивных пластмассовых сцинтилляторов. Уровень интегрального фонового счета с неполной активной защитой составил ~ 3 имп/с. Обсуждены перспективы дальнейшего снижения фона детектора.

Проведена оценка возможности использования низкофоновой камеры с достигнутыми параметрами для определения содержания U, Th и K, а также искусственно-радиоактивных изотопов ⁶⁰Со и ¹³⁷Cs, в некоторых материалах. По значениям интенсивностей основных γ -линий фона были рассчитаны пределы определения U, Th, K, а так же ⁶⁰Со и ¹³⁷Cs, в пробах разной массы. Рассмотрены гамма-линии радионуклидов естественного фона, которые могут мешать определению примесных элементов в нейтронно-активационном анализе ряда чистых и высокочистых веществ (Si, Pb и др.) и дана количественная оценка уровня таких помех. Изучено влияние содержания продуктов распада ²²⁶Ra в воздухе помещения (при их непрерывном определении радиометром РГА-04) на величину изменения естественного фона детектора.

Показано, что для ряда примесей в веществах высокой чистоты пределы определения в нейтронно- и гамма-активационном анализе могут быть снижены в 2-3 раза по сравнению с ранее использовавшимися германиевыми детекторами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И РТУТИ В ВОДЕ МЕТОДОМ РФА ПВО С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Моногарова О.В., Осколок К.В., Алов Н.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, e-mail: o_monogarova@mail.ru*

Для повышения чувствительности определения тяжёлых металлов в воде широко используют гибридные сорбционно-спектроскопические методы. Для измерения аналитического сигнала чаще всего применяют методы оптической атомной или рентгеновской спектроскопии. В зависимости от селективности выбранного метода определения сорбенты используют для избирательного или группового извлечения и концентрирования ионов металлов обычно в виде комплексных соединений. В общем случае, гибридная методика определения включает в себя три стадии: сорбционное концентрирование, элюирование сорбата и, собственно, измерение аналитического сигнала. Преимуществом двухстадийной сорбционно-рентгенофлуоресцентной (РФ) методики является прямое определение металлов непосредственно в фазе сорбента. Существенный недостаток классического варианта РФ-метода анализа – невысокая чувствительность. Однако преимущество более чувствительных методов оптической атомной спектроскопии в значительной степени нивелируется вследствие разбавления аналита при элюировании с сорбента. Недостатками метода ААС являются одноэлементность и очень узкие диапазоны линейности градуировочных зависимостей. Большой расход высокочистого аргона – существенный недостаток ИСП АЭС.

Для решения вышеуказанных проблем в работе предложено использовать метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Он позволяет проводить определение элементного состава жидких и твёрдых проб малого объёма в широком диапазоне содержаний (10^{-8} – 100 мас. %) без образцов сравнения. Измерения проводили на спектрометре РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия) с использованием кварцевых подложек-отражателей. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение $Mo K_{\alpha}$. Для демонстрации аналитических возможностей соответствующих гибридных методик выполнено РФ ПВО-определение кобальта и ртути в воде с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте в виде тиоцианатных и иодидных комплексов. Методики концентрирования ионов металлов в статическом и динамическом режимах описаны в [1, 2]. Нижняя граница определяемых содержаний составила 27 (Co) и 23 (Hg) нг/л при их извлечении из водных растворов объёмом 25 мл.

Гибридные методики РФ ПВО-определения тяжёлых металлов могут включать в себя как две, так и три стадии. Чтобы снижение чувствительности методики вследствие разбавления концентрата при элюировании не было существенным, следует минимизировать объём элюента, тем более что объём жидкой пробы в РФА ПВО составляет несколько мкл. Использование устройств для проточно-инжекционного концентрирования в комплекте с микроколонками, заполненными сорбентом для группового извлечения ионов металлов, позволяет менее чем за час выполнить РФА ПВО воды с чувствительностью на 3-4 порядка выше, чем без концентрирования.

[1] Осколок К.В., Моногарова О.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011. Т. 52. № 3. С. 214-219. [2] Осколок К.В., Моногарова О.В., Девяткина Е.Д. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2012. Т. 53. № 2. С. 115-118.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПРОТОЧНЫЙ АНАЛИЗ
НА ПРИНЦИПАХ ХЕМОМЕТРИКИ**

Шишов А.Ю., Булатов А.В., Москвин Л.Н.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, кафедра
аналитической химии. Санкт-Петербург, andrey.shishov.rus@gmail.com*

Для автоматизации химического анализа широкое распространение нашли проточные методы спектрофотометрического анализа, методология которых изначально была преимущественно ориентирована на автоматизацию однокомпонентного анализа. В настоящее время актуальной задачей является автоматизация многокомпонентного анализа, для решения которой предложено использовать комбинацию проточных методов и хемометрических подходов. Для получения достоверных результатов в условиях многокомпонентного проточного анализа важным этапом является выбор адекватного метода хемометрики.

Целью работы является проверка различных хемометрических подходов (CLS, PLS, PCA) в условиях циклического инъекционного анализа на примере спектрофотометрического определения кальция и магния в нефтепродуктах.

Разработана циклическая инъекционная методика определения кальция и магния в нефтепродуктах, включающая минерализацию проб с последующим определением аналитов в растворах по реакциям образования их комплексов с эриохромом черным Т (рН=10). Для расчета концентраций кальция и магния рассматривается возможность применения CLS, PLS, PCA методов. В частности, применение метода CLS обеспечивает раздельное определение аналитов диапазоне концентраций от 10 до 100 ppm при массе пробы 0,1 г.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант № 13-03-00031-а) за финансовую поддержку.

**ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМА PLS ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ АНАЛИТОВ
С ПОДОБНЫМИ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ**

Бурюкина П.А., Спиридонова К.А., Власова И.В. ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», г. Омск vlaso-iri@yandex.ru

Спектрофотометрия в сочетании с методом проекции на латентные структуры (PLS) успешно используется в анализе смесей веществ при полном наложении спектров отдельных компонентов. Качественный и количественный состав анализируемого объекта учитывают при формировании обучающей выборки, используемой для построения PLS- градуировки. Особое внимание требует анализ смесей, в которых аналиты имеют сильно перекрывающиеся и при этом схожие, или подобные спектры поглощения. Вопрос формирования оптимального состава обучающей выборки для смесей веществ с подобными спектральными характеристиками (корреляция R^2 не менее 0,8) представляет определенную сложность и требует отдельного рассмотрения.

Целью работы является установление условий построения PLS-градуировок для систем, в которых аналиты обладают подобными спектральными характеристиками.

В качестве объектов анализа использовали смеси гомологов лекарственных (теобромин, кофеин, теofilлин), ароматических веществ (бензол, толуол, этилбензол, *o*-,*n*-ксилолы, кумол), а также смеси ионов тяжелых металлов, образующие комплексы с неселективным реагентом пиридилазонафтолом (ПАР). Спектры снимали на спектрофотометре СФ-2000, программное обеспечение: UNSCRAMBLER CLIENT 9.8. Показано, что при анализе смесей, содержащих компоненты с подобными спектральными и(или) структурными характеристиками объем обучающей выборки должен быть не меньше чем n^2+n-1 , где n - число аналитов. Построенные по такой выборке PLS-градуировки позволяют определять отдельные аналиты в 5-6-компонентных смесях с погрешностями, не превышающими 5-10%отн.

В качестве примера приведены результаты анализа модельных смесей (ароматические углеводороды, ионы тяжелых металлов) и реального объекта –водопроводной воды. Показана принципиальная возможность одновременного спектрофотометрического определения пяти тяжелых металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) в воде с использованием неселективного реагента ПАР и применением алгоритма PLS. Установлено, что сильное перекрывание спектров, их корреляции, а также неаддитивность поглощения требуют нахождения для каждого иона металла своего оптимального числа ГК. Выполнен анализ водопроводной воды. Установлено, что содержание металлов находится на уровне от 0 и до 0,88 мг/л. Уровень ПДК превышен только по Ni^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №12-03-9800, а также Минобразования в рамках государственного задания высшим учебным заведениям, проект № 6.4073.2011.

РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ ОБРАЗЦА ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Николаева Н.А.

ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск, trub12@mail.ru

Контроль качества результатов измерений – обязательная процедура для аккредитованных аналитических служб и лабораторий (АЛ), необходимая для поддержания работ на должном уровне в соответствии с требованиями ГОСТ Р 17025. Для целей внутреннего контроля качества результатов АЛ применяют различные стандартные образцы. Предпочтение, как правило, отдается образцам, приближенным по составу к анализируемому объекту (то есть многокомпонентным системам).

При разработке и создании таких образцов важным вопросом является возможность их применения для АЛ, использующих разные методы анализа. Одним из примеров показателей качества (ПК), для определения которых применяется несколько аттестованных методик измерений, предусматривающих различные методы анализа, является величина щелочности, обусловленная присутствием в воде гидрокарбонатных и карбонатных ионов. Эти определения рекомендуется проводить методом протолитометрии с помощью раствора НСl в качестве титранта с использованием различных способов индикации конечной точки титрования (к.т.т.) (таблица 1).

В ходе выполнения работы нами создан специальный образец для контроля (ОК) качества результатов измерений, имитирующий по своему составу природные воды. В образце определено аттестованное значение показателя мутности, равное $(75,61 \pm 0,73)$ ЕМФ. Также установлено значение величины общей щелочности и массовой концентрации гидрокарбонат-ионов (по разным методикам измерений).

Таблица

*Основные характеристики МИ массовой концентрации гидрокарбонат-ионов
и величины общей щелочности*

НД на МИ	ПК	Индикация к.т.т.	pH к.т.т.	Тип титрования
ПНД Ф 14.2.99-97	НСO ₃ ⁻	^{a)} смешанный индикатор ^{б)} потенциометрия	^{a)} 5,4 ^{б)} 4,5	обратное
ГОСТ Р 52963-2008		метилловый оранжевый	4,0	прямое
ГОСТ 23268.3-78		^{a)} метилловый оранжевый ^{б)} потенциометрия	^{a)} 4,0 ^{б)} 4,5	
ФР.131.2000.00141	общая щелочность	потенциометрия	4,5	
ФР.131.2000.00140		^{a)} метилловый оранжевый; ^{б)} ализариновый красный	^{a)} 4,0 ^{б)} 4,5	

Поскольку для проб воды с высокой мутностью проведение определений с использованием индикаторов достаточно затруднено, в ряде аттестованных МИ для устранения мутности предусмотрена процедура фильтрования. После фильтрации величина мутности в растворе ОК составила $(2,02 \pm 0,12)$ ЕМФ. Выполнено повторное исследование ОК.

Получены аттестованные значения содержаний гидрокарбонат-ионов и величины общей щелочности ОК (до и после фильтрации) и их неопределенности, проведен анализ результатов эксперимента. Для анализа проб с высоким показателем мутности рекомендован метод потенциометрического фиксирования конечной точки титрования.

НОВАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО pH-МЕТРИИ С УНИВЕРСАЛЬНОЙ БУФЕРНОЙ СМЕСЬЮ ПРОТОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА

Голованов В.И., Иняев И.В.

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, vlagolo@yandex.ru

Идея метода [1] основана на том факте, что при кислотно-основном титровании специально подобранных смесей протолитов скачки титрования отдельных протолитов накладываются друг на друга. (Тогда как неизменным условием применимости титриметрического метода является наличие резких скачков на кривой титрования.) Буферная система, возникающая при алкалиметрическом титровании смесей кислот характеризуется практически линейно-возрастающей зависимостью pH от количества добавленной щелочи. Аналогичная, но линейно-убывающая зависимость, имеет место при ацидиметрическом титровании смесей оснований. Эти факты, подкрепленные теоретическими соображениями [2], см. рис. 1, составляют основу предложенного фирмой Redelkis быстрого и простого способа определения кислотности желудочного сока методом градуировочного графика. Метод получил название метода добавки универсального буферной смеси (МДУБС) [1].

Нами идея метода реализована в виде методических указаний для студенческой лабораторной работы (с элементами УНИРС). В работе используют pH-метр, укомплектованный электродом ЭСК-10613, а также самодельным устройством,

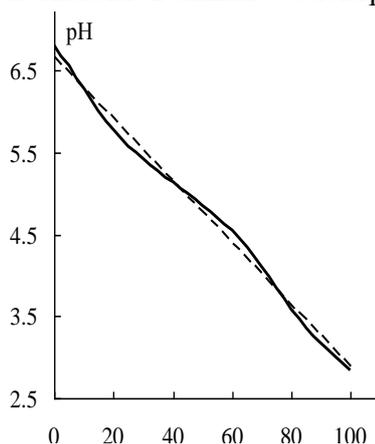


Рис. 1. Теоретическая зависимость pH буферного раствора от кислотности пробы

имитирующим работу автосемплера. В качестве буфера-реагента применяют (как в [1]) 0,15 М цитратно-фосфатную буферную смесь (ЦФБС). Градуировочную характеристику получают при добавлении к 5 мл стандартных растворов HCl с концентрациями 0,0–100 мМ ($n=5$) 5 мл ЦФБС. Образцы сравнения и ЦФБС отмеряют в пробирки с делениями. Перед измерением pH пробирки закрывают пробками и перемешивают.

Приемлемая с практической точки зрения воспроизводимость градуировочных характеристик во многом зависит от тщательности соблюдения условий приготовления концентрированного ЦФБС и ее хранения. Определение кислотности модельных растворов сильных и слабых кислот, а также осветленных фруктовых соков МДУБС практически не уступает по воспроизводимости определению титруемой кислотности в этих объектах. По нашим оценкам s_r не превышает 2 %.

Предлагаемая нами лабораторная работа созвучна современным тенденциям в образовании, поскольку существенно расширяет компетенции студентов по теории и практике кислотно-основных систем, а также формирует личностно-деятельный подход к образованию по аналитической химии.

[1] Хаваш Е. Ионно- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. М.: Мир, 1988. С. 92.

[2] Голованов В.И., Кузнецов С.М. Общее уравнение для количественного описания равновесий кислотно-основных систем // Вестник ЮУрГУ Серия Химия. 2012. Вып. 8. № 13 [272]. С. 22.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ПАУ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ: НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА – ПАУ

*Романовская Г.И., Королева М.В., Оленин А.Ю., Коротков А.С., Зувев Б.К.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,
gromanovskaya@yandex.ru*

Показана возможность органо- и аквазолей серебра, содержащих в качестве стабилизаторов молекулы ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), концентрировать полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) из разбавленных растворов с их последующим люминесцентным определением. Стабилизированные молекулами ПАВ наночастицы серебра (НЧ) представляют собой структурные образования, обладающие как свойствами высокодисперсных металлов, так и свойствами мицеллярных коллоидных систем, способных образовывать упорядоченные структуры. При синтезе золей серебра в присутствии ПАВ на поверхности НЧ образуются особые локальные упорядоченные участки из одинарных или двойных слоев молекул ПАВ в зависимости от полярности среды. Существование таких участков создает условия для областей повышенных концентраций молекул ПАУ. Доказательством этого служит наличие свечения, характерного для ассоциатов ПАУ.

Установлено, что наночастицы (НЧ) серебра, стабилизированные молекулами бромидом цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) и додецилсульфата натрия (ДДС), позволяют эффективно (73– 98%) извлекать ПАУ из разбавленных растворов. Образованные при этом ассоциаты ПАУ способны выступать в качестве доноров электронной энергии возбуждения, вызывая либо сенсibilизированную резонансную флуоресценцию, либо собственное резонансное свечение НЧ серебра различной морфологии, являющихся активными компонентами супрамолекулярных систем: НЧ серебра – ПАУ. Обнаружено, что на устойчивость таких систем существенное влияние оказывает концентрация ПАВ. Это, в свою очередь, напрямую связано с эффективностью протекания в супрамолекулярных системах: НЧ серебра - ПАУ процессов молекулярной ассоциации ПАУ и процессов переноса энергии электронного возбуждения. Показано, что перенос энергии возбуждения от ассоциатов ПАУ (донор) на НЧ серебра различной морфологии (акцептор) возможен при концентрациях ЦТМАБ и ДДС \leq ККМ и концентрациях вводимых НЧ серебра ($C=8$ мМ) $\geq 0,7$ об.% и осуществляется по смешанному механизму: индуктивно-резонансному и обменно-резонансному.

Обнаружено, что при концентрациях ДДС \geq ККМ образуются анизометрические супрамолекулярные ансамбли упорядоченного строения. В углеводородной области образованного супрамолекулярного ансамбля происходит сольubilизация молекул ПАУ. Доказательством служат значение индекса полярности, характерное для неполярных сред и совпадение измеренных спектров флуоресценции молекул ПАУ с известными в литературе спектрами. Впервые установлено, что образованные супрамолекулярные ансамбли обладают определенной анизотропией, а именно, неодинаково поглощают компоненты поляризованной флуоресценции сольubilизированных молекул ПАУ. Обнаруженное явление предполагается использовать для селективного определения ПАУ в смеси.

ЦЕНТРЫ КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИМИ ПРИБОРАМИ: ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Боголицын К.Г., Косяков Д.С.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск, E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru*

Под центром коллективного пользования (ЦКП) понимается научно-организационная структура, обладающая сложным высокоточным научным оборудованием, высококвалифицированными кадрами и обеспечивающая на имеющемся оборудовании проведение исследований, испытаний и измерений, а также оказание услуг не только исследователям базовой организации, но и внешним пользователям (третьим лицам).

В докладе дан анализ существующей системы ЦКП, включающей более 400 Центров и более 150 уникальных стендов и установок, рассмотрена роль и место ЦКП в развитии научных исследований в российских университетах и академических институтах. Особое внимание уделено проблемам деятельности центров коллективного пользования, к которым относятся, прежде всего, недостаточно определенный статус ЦКП, юридические и экономические аспекты взаимоотношений с внутренними и внешними пользователями, недостаток высококвалифицированных кадров и трудности, связанные с их подготовкой, необходимость поддержания и развития инфраструктуры.

Рассмотрены основные направления совершенствования деятельности ЦКП и государственной поддержки осуществляемых ими инфраструктурных и исследовательских проектов, в том числе с учетом поручений Президента Российской Федерации по итогам заседания Совета при Президенте РФ по науке и образованию 30 апреля 2013 г.

Предложены пути оптимизации системы ЦКП, включающие, в том числе, ранжирование существующих Центров в соответствии с масштабами решаемых ими задач и на основе понятных критериев, включая наличие собственных штатов и площадей, уникального дорогостоящего оборудования, кадров высшей квалификации, проведение силами ЦКП научных исследований на высоком уровне при соблюдении паритета с работами в интересах внешних пользователей.

Представлены возможные механизмы государственной поддержки ЦКП, опирающиеся на программно-целевой принцип финансирования, формирование долгосрочных программ развития материальной базы, стимулирование научных коллективов и предприятий реального сектора к потреблению услуг ЦКП, создание государственного заказа на выполнение НИР и НИОКР в центрах коллективного пользования исследовательским оборудованием.

Дан анализ формирующихся в настоящее время Федеральных целевых программ на 2014-2020 г.г. в части развития системы ЦКП и связанных с ними перспектив развития исследований с использованием уникального дорогостоящего оборудования в режиме коллективного доступа.

РОЛЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН ПРИ ПОГОТОВКИ БАКАЛАВРОВ

Яценко Н.Н, Григорьева Л.А.

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, n.yashenko.n@mail.ru*

Федеральный государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования по направлению подготовки 020100 «Химия» предполагает трехуровневую подготовку студентов с присвоением степени (квалификации) бакалавр, магистр, специалист. Если провести анализ прошлых выпусков, то можно отметить, что большинство выпускников (до 90 %) покидали стены ВУЗов, имея диплом специалиста. Диплом бакалавра получали студенты, продолжающие свое обучение в магистратуре, а затем в аспирантуре. Нормативный срок освоения основных образовательных программ подготовки специалистов по очной форме обучения составляет 5 лет, причем первые четыре года студенты осваивают базовые и общеобразовательные дисциплины. Последний год пятилетнего обучения специалистов посвящен изучению узко профессиональных дисциплин отдельного профиля (аналитическая химия, органическая химия и т.п.) и выполнению дипломной работы. Таким образом, специалист получает в полной мере общие профессиональные и профильные знания, умения и навыки.

При переходе к образовательным стандартам нового поколения многие ВУЗы готовят только бакалавров и магистров и не выпускают специалистов. Срок обучения бакалавров 4 года, доля профильных дисциплин в профессиональном цикле составляет 30 %, причем их преподавание (80 %), согласно учебного плана, проводится в последнем 8 семестре. Обучение бакалавров завершается защитой выпускной квалификационной работы (ВКР), однако время на ее подготовку не предусмотрено. Кроме того, ВКР выполняется параллельно с изучением основных профильных дисциплин, что отрицательно сказывается на результатах работы и приводит к перегрузке студентов. Считаем, что целесообразно изучение ряда профильных дисциплин перенести в 6-7 семестры и выделить время для выполнения ВКР.

В настоящее время возрастает потребность производственных предприятий в квалифицированных химиках-аналитиках. Многие выпускники химических факультетов, не обучающиеся по профилю «Аналитическая химия», после окончания ВУЗа работают в заводских лабораториях химиками-аналитиками. Поэтому возникает необходимость расширить число дисциплин химико-аналитической направленности для бакалавров. Поскольку учебные планы для отдельных направлений подготовки разрабатываются ВУЗами в рамках единого образовательного стандарта, то существует возможность вводить химико-аналитические дисциплины в вариативную часть учебного цикла. Это дает возможность углублять знания и навыки бакалавров для успешной профессиональной деятельности и (или) для продолжения профессионального образования в магистратуре. С этой целью, в основной образовательный план бакалавриата по направлению подготовки 020100 «Химия» химико-фармацевтического факультета Чувашского государственного университета, включены курсы по выбору: «Метрологические основы химического анализа», «Методология эксперимента в химии» (4 семестр, 66 ч аудиторных, 32 лк) и обязательная дисциплина «Анализ реальных объектов» (5 семестр, 66 ч аудиторных, 16 лк. 48 лб.). Считаем, что это позволит повысить уровень освоения основных образовательных программ бакалавриата и подготовить выпускников к решению профессиональных задач на рабочих местах.

**РАСЧЕТ ВНУТРЕННИХ ГРАДИЕНТОВ С ВОСХОДЯЩИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ pH
В СЛАБОКИСЛОТНЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ КОЛОНКАХ**

Иванов А.В., Попов К.К., Тессман А.Б.

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г.Москва; sandro-i@yandex.ru

Хроматофокусирование (ХФ) – метод ионообменной градиентной хроматографии, в котором внутренний градиент pH формируется внутри слоя сорбента при пропускании элюента через хроматографическую колонку, предварительно уравновешенную стартовым раствором. Метод используется преимущественно для разделения белков и других биологически важных биполярных веществ по их изоэлектрическим точкам. В анионообменных системах формируют градиент с нисходящими значениями pH, в катионообменных системах – с восходящими значениями. Для задач концентрирования и разделения желательнее, чтобы профиль градиента pH был достаточно плавным, линейным. Для формирования градиента pH с таким профилем традиционно используют элюенты на основе синтетических полиамфолитов ("полибуферов"), однако ряд недостатков, присущих полибуферам (высокая стоимость, склонность к биодеградации, необходимость их дальнейшего отделения от аналитов) ограничивают их применение. Предлагаемые некоторыми исследователями эмпирические многокомпонентные смеси низкомолекулярных веществ для замены полибуферов сложны и трудоемки в приготовлении, а по стоимости не уступают синтетическим полиамфолитам.

Для поиска и оптимизации компонентов простых подвижных фаз в ХФ более целесообразно использовать подход на основе физико-химического и математического моделирования. На основании закономерностей, связывающих форму внутреннего градиента pH с параметрами хроматографической системы, можно подбирать элюенты, состоящие из ограниченного числа компонентов (до двух – трех). В настоящее время предложено несколько моделей формирования градиента с нисходящим pH, среди которых наиболее выделяются гетерогенные модели "локальных равновесий" и "точных численных решений" (Д.Фрей, США) и динамическая ионообменная модель, разработанная ранее в нашей научной группе. Катионообменные системы, в которых формируют градиент с восходящим pH, менее изучены, несмотря на очевидную перспективность их применения. Моделирование таких систем остается актуальной задачей; до сих пор компоненты подвижных фаз для формирования градиента с восходящим pH выбирают эмпирически.

На основе разработанной ранее динамической ионообменной модели проведен расчет модельных градиентов pH в катионообменных системах. Модельная система включала: сорбент - слабокислотный катионообменник с карбоксильными группами; стартовый раствор - слабая органическая кислота (двух- или трехосновная); элюент - смесь слабого основания (Трис) и слабой органической кислоты, входящей в состав стартового раствора. Для упрощения расчетов трехосновную кислоту (лимонную или ортофосфорную) задавали как смесь одноосновных кислот с соответствующими константами ионизации. Кроме того, одна или обе подвижные фазы могут содержать добавки инертного сильного электролита (NaCl). Показано существенное влияние инертного электролита в подвижных фазах на профиль градиента с восходящими значениями pH.

Расчетные градиенты pH согласуются с экспериментальными данными, полученными для слабокислотных катионообменных систем. На основании моделирования предложены способы получения квази-линейных градиентов с восходящим pH.

**НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ МЕМБРАННО-ОКСИТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД
В ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД**

*Роговая И.В.***, Моржухина С.В.*, Зувев Б.К.***

** Государственное образовательное учреждение высшего образования Московской области
Международный университет природы, общества и человека “Дубна”*

*** Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии
наук (ГЕОХИ РАН)*

e-mail: www.smile_mail@mail.ru

Понятие о гибридных методах было сформулировано в середине 70-х годов XX века. Это категория методов, которые включают разделение и определение [1].

Обычно оценка качества воды делается на основе данных гидрохимического анализа макрокомпонентов и общих показателей. Однако большинство аналитических методов не дают информации о формах нахождения загрязняющих веществ.

Известно, что при образовании форм микроэлементов исключительно важную роль играют органические вещества. Известно также, что миграционные формы металлов, образованные разными группами (фракциями) органических веществ, содержащихся в природных водах, также различаются по свойствам [2].

Разделение органического вещества проводилось методом мембранного фракционирования. Фракционирование осуществлялось на одноступенчатой мембранной ячейке, при этом использовались мембраны с последовательно уменьшающимся размером пор: 0,22 мкм, 50 нм, 20 нм, 10 нм, 5 нм с применением компрессора в качестве источника давления и магнитной мешалки для перемешивания раствора. Данный метод основывается на том положении, что в зависимости от размера частиц можно судить о фракционном составе вещества.

Количественное определение органического вещества во фракциях осуществляли методом окситермографии [3]. Метод основан на программируемом высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарного газа «кислород - инертный газ» и количественном определении кислорода, затраченного на это окисление.

В качестве результата измерения получаем значение химического потребления кислорода (ХПК), которое в отличие от других параметров, отражает наиболее полно количественное содержание органического вещества.

Объектом исследования является река Волга в черте города Дубна. В данном месте река представляет собой нижний бьеф Ивановского водохранилища, поэтому особый интерес представляет изучение процессов трансформации вещества при сбросе с плотины Ивановской ГЭС.

По результатам исследования видно, что происходит некоторое изменение во фракционном составе органического вещества в течение гидрологического года. Особенно трансформация фракционного состава органического вещества волжской воды заметна во время максимального сброса воды с плотины во время весеннего половодья. Пробы отбирались в двух местах – в Ивановском водохранилище в непосредственной близости к плотине, и сразу после сброса воды с плотины в реке.

Данное исследование открывает новые возможности для понимания процессов, происходящих в экосистеме.

Список литературы:

[1] Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе / Рос. хим. ж. (Ж. Ром. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева), 2005, т. XLIX, № 2. С. 6-10.

[2] В.В. Добровольский Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов / Природа, № 7, 2004. – С. 35-39.

[3] Зувев Б.К., Моржухина С.В.//Вестник МГОУ, серия естественные науки – М: Изд-во МГОУ, 2004. №4, С. 47-52.

*А.Т.Лебедев**Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, e-mail: a.lebedev@org.chem.msu.ru*

На сегодняшний день масс-спектрометрия является наиболее мощным аналитическим методом с широчайшим диапазоном (от изотопов химических элементов до белков, сахаров и т.д.). Этот метод, основанный на измерении точной массы молекул и их концентрации, незаменим для атомной, химической и нефтехимической промышленности, для исследования космоса, важен в биологии, медицине и нанотехнологии, а также для обороноспособности страны. Масс-спектрометрии посильно и определение элементного состава, и определение структуры сложнейших веществ, и даже определение источника конкретного соединения (изотопная масс-спектрометрия). Важнейшим достоинством метода является возможность идентификации и количественного определения сотен и даже тысяч индивидуальных соединений за один ввод пробы в прибор. При этом чувствительность метода находится на уровне ppt-ppq. Для любого нового экотоксиканта можно создать надежную и чувствительную методику. Если вы не нашли соответствующей готовой методики в литературе, это означает лишь то, что это соединение пока не интересовало масс-спектрометристов.

Наиболее значимые достижения масс-спектрометрии последних лет связаны с биомедицинскими направлениями исследований. Это касается и фундаментальных аспектов (строение биомолекул, межмолекулярные взаимодействия белок-белок или белок - экотоксикант) и прикладных: установление биомаркеров и проведение надежной диагностики заболеваний; установление трансформации медицинских препаратов в организме и т.д. Уже несколько лет масс-спектрометрия используется в качестве метода онлайн контроля за проведением хирургических онкологических операций. Масс-спектрометрия изображений (имиджинг) – еще одно уникальное научное направление, возникшее в самом конце XX века. Этот метод позволяет детектировать и картировать распределение тысяч самых разнообразных соединений в органах и тканях. Благодаря достижениям масс-спектрометрии возникли новые направления науки - протеомика и метаболомика.

В экологических исследованиях благодаря достижениям масс-спектрометрии стремительно расширяется список контролируемых экотоксикантов. При этом повышается и надежность определения, для чего рекомендуется применение методов масс-спектрометрии высокого разрешения и тандемной масс-спектрометрии. Сверхвысокая разрешающая способность масс-спектрометрии с преобразованием Фурье позволяет идентифицировать и оценивать уровни тысяч индивидуальных родственных природных соединений без какого-либо предварительного разделения. Возникли новые дисциплины петролеомика и гуминомика. Масс-спектрометрия является единственным аналитическим методом, способным надежно определять суперэкотоксиканты: полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны.

Важнейшее направление связано с миниатюризацией приборов и использованием методов ионизации в нормальных условиях (DESI, DART, EASY, DAPSY и т.д.). Это дает возможность проводить анализы непосредственно на месте пробоотбора практически без пробоподготовки, исследовать химические реакции и даже вести синтез соединений. При резком упрощении приборов их чувствительность и информативность остаются на очень высоком уровне. Рассматривается возможность появления в ближайшее десятилетие бытовых масс-спектрометров.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

*Подкорытов А.Л., Штин С.А., Юровская Н.Л., Кадникова Е.Н., Гончаревич А.В.
Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Anatoliy.Podkorytov@usu.ru*

В работе проведено сравнение результатов определения тяжелых металлов (свинца, никеля, кадмия, меди, цинка) методами потенциометрического анализа с использованием новых ионоселективных электродов и методов атомной спектроскопии (атомно-абсорбционный анализ и атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой).

Электродноактивными веществами мембран новых ионоселективных электродов служили сложнооксидные материалы на основе ниобатов и танталатов двухвалентных металлов, предварительно аттестованные различными методами (рентгенофазовый анализ, химический и гранулометрический анализ, измерение электропроводности). Исследованы и апробированы в ионметрии фазы со структурой криолита $Sr_4Me_2M_2O_{11}$ (Me – Cu, Pb, Zn; M – Nb, Ta); перовскита $Sr_{4-x}Me_xNb_2O_9$ (Me – Cu, Cd, Zn); пироклора $Cd_2Nb_2O_7$, $Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$, $Pb_{1-x}Ba_xNb_4O_{15}$; слоистого перовскита $Me_{2-x}M_xNb_2O_7$ (Me – Ca, Sr; M – Cu, Pb); блочной структуры $II-Ni_4Nb_2O_9$ и твердых растворов состава $Ni_{4-x}Ti_{x/3}Nb_2O_9$ и $Ni_{4-x}Ga_{2/3x}Nb_2O_9$.

Для свинец-, никель-, медь- и кадмийселективных электродов получены положительные результаты анализа, правильность которых подтверждена данными независимых методов – атомно-абсорбционной спектроскопии (Sollar бМ, Thermo Electron) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICAP 6500 Duo, Thermo Electron).

Полимерными матрицами мембран ионоселективных электродов служили поливинилхлорид, полистирол и полиметилметакрилат.

Показана возможность определения тяжелых металлов в реальных промышленных объектах, предоставленных предприятиями металлургической промышленности Среднего Урала и Центром лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому Федеральному Округу (сплавы, шлаки, отходы реагентной очистки сточных вод и конвертерных газов, лом цветных металлов).

Обнадеживающие результаты показали ионоселективные электроды на основе $Ca_{1.8}Pb_{0.2}Nb_2O_7$ и $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ при анализе свинца в сплаве Вуда. Расхождение с данными метода атомно-абсорбционной спектроскопии составило не более 1 %.

Некоторые ионоселективные электроды на основе медьсодержащих составов ниобатов также позволяют получить удовлетворительные результаты определения меди. Но в ряде случаев фиксируется заметно большее расхождение (10 – 15 %) с методами атомной спектроскопии. Одной из причин этого является, безусловно, сложный состав реальных объектов и мешающее действие сопутствующих меди компонентов.

В ряде случаев результаты потенциометрического анализа с использованием новых пленочных ионоселективных электродов отличаются от данных методов атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в пределах 1-3 %.

Разработаны методики: определения свинца в сплаве Вуда; определения свинца методом добавок; определения меди в сплаве Декарда и отходах производств; определения цинка в растворе; определения содержания никеля в отходах металлургических производств; титриметрического определения содержания кадмия.

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ СОЗДАНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Костырева Т.Г., Дикая Л.Ф., Пшенко О.А., Антропова Т.В.

*Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,
Tatyana-Kostyрева@mail.ru*

Нанопористые силикатные магнитные матрицы (НПСММ), обладающие разветвленной системой пор нанометрового размера и магнитными свойствами, обусловленными присутствием Fe_3O_4 [1], предназначены для создания новых термостабильных нанокompозитных стеклообразных материалов (НКСМ) с уникальным сочетанием электрических и магнитных свойств, перспективных для микроэлектроники. Получение таких матриц базируется на процессах сквозного выщелачивания двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол (НБС) в растворах кислот. Для разработки химической технологии получения НПСММ с заданными параметрами необходимо иметь представление о структуре и химической устойчивости двухфазных стекол, а также о составе и структуре получаемых пористых стекол [1].

Традиционные методы изучения химической устойчивости двухфазных стекол (оценка по составу химически нестойкой фазы, оптическая микроскопия) в данном случае неприменимы из-за отсутствия диаграммы ликвации в системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ и непрозрачности стекол в видимом спектральном диапазоне. В то же время, определяя количество компонентов перешедших в выщелачивающий раствор с единицы поверхности образца в данный момент времени можно рассчитать толщину проработанного слоя и время, необходимое для сквозного выщелачивания стекла.

В данной работе для определения содержания компонентов в НБС стеклах, модифицированных Fe_2O_3 , полученных на их основе НПСММ и НКСМ и в выщелачивающих растворах использовали гравиметрический (Si), спектрофотометрический (Si, Fe), пламенно-фотометрический (Na) методы анализа, потенциметрическое (В) и окислительно-восстановительное (Fe II) титрование. Присутствие в растворе железа осложняет спектрофотометрическое определение кремния по восстановленному синему кремнемолибденовому комплексу, поскольку придает окраску исследуемому раствору. Кроме того, применяемая ранее методика [2, 3] обработки раствора щелочью для перевода кремнезема в мономерное состояние не может использоваться из-за осаждения гидроксида железа. В связи с этим, была изучена возможность применения фтористого натрия для определения общего содержания кремния в выщелачивающих растворах в присутствии железа и были найдены условия проведения деполимеризации кремния. Разработанная методика позволяет получать надежные результаты определения общего содержания кремния в кислых выщелачивающих растворах в присутствии 20 кратного избытка железа с точностью ± 10 отн. %.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 11-03-00747, 12-03-31617), и Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8427.

1. Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Костырева Т.Г. и др. // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 858-860. 2. Пирютко М.М., Шмидт Ю.А. // Изв. АН СССР. ОХН. 1953. Т. 17. № 4. С. 607-612. 3. Цыганова Т.А., Костырева Т.Г., Рахимова О.В., Дикая Л.Ф. // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 838 – 840.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОКСОРУБИЦИНА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДНК-СЕНСОРА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Порфирьева А.В., Степанова В.Б., Шамагсумова Р.В., Евтюгин Г.А.
 Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Казань, porfireva-a@inbox.ru

Доксорубицин принадлежит к антрациклиновым препаратам противоракового действия, способным к интеркаливанию нативной ДНК. Определение доксорубицина необходимо в лекарственной терапии онкологических заболеваний в связи с его умеренной нефротоксичностью. Кроме того, доксорубицин часто используют в качестве индикатора в ДНК-сенсорах, применяемых для регистрации комплементарных взаимодействий и повреждения ДНК активными формами кислорода.

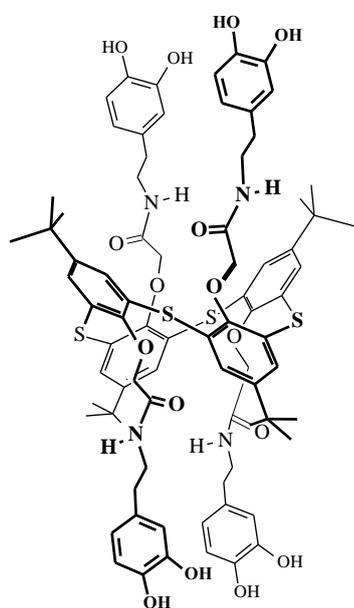
Нами разработан электрохимический ДНК-сенсор, основанный на стеклоуглеродном электроде, модифицированном наночастицами серебра и нативной ДНК из молок лосося. Для получения наночастиц серебра смешивали растворы нитрата серебра, триэтиламина и тиокаликсарена, несущего пирокатехиновые фрагменты. Наночастицы серебра характеризовали с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, характеристики

слоя ДНК – с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. Показано, что введение в реакцию смесь тиокаликсарена и нитрата серебра триэтиламина увеличивает средний размер наночастиц серебра с 12-14 до 20-25 нм при сокращении времени синтеза с 24 до 0.5 ч. Имобилизацию ДНК проводили посредством карбодиимидного связывания. Сигналом ДНК-сенсора служил ток окисления элементного серебра, регистрируемый в режиме постоянноточковой вольтамперометрии при +200 мВ отн Ag/AgCl. Инкубирование ДНК-сенсора в растворе доксорубицина приводит к подавлению тока пика окисления серебра за счет интеркалирования ДНК, увеличения объема биополимера и стерического блокирования наночастиц серебра для реакции переноса электрона. Изменение тока пика зависит от концентрации доксорубицина в интервале 1.0 нМ – 10 мкМ в соответствии с ур. (1).

$$\Delta I = (23.1 \pm 0.4) + (2.1 \pm) \lg(C, \text{M}), n=6, R^2=0.9856 \quad (1)$$

Введение в раствор 1.0 мМ феррицианида калия стабилизирует сигнал ДНК-сенсора при многократном измерении сигнала при уменьшении чувствительности на 40% относительно измерений в присутствии растворенного кислорода. Стабилизаторы лекарственных препаратов (маннит, лактоза) не влияют на сигнал ДНК-сенсора на доксорубицин. Правильность измерения подтверждена методом «введено – найдено». Разработанный ДНК-сенсор может найти применение в контроле качества лекарственных препаратов, содержащих антрациклины, а также в определении доксорубицина в биологических жидкостях.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант 11-03-00381-а, 12-03-31737), Федеральной целевой программы «Кадры» (госконтракт № 16.740.11.0597) и стипендии Президента РФ молодым ученым (грант № СП-1337.2012.4).



СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ИОНОВ ЦЕРИЯ(III) И КАЛЬЦИЯ В ОБРАЗЦАХ СВАРНЫХ ШВОВ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА

Михайлова А.В., Кривенкова Н.П., Геллер А.Б., Саввин С.Б.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,

xemafiltra@ya.ru

ОАО НПО "ЦНИИТМАШ", Москва, lamak87@bk.ru

При усовершенствовании высоколегированных сварочных электродов, обеспечивающих получение наплавленного металла, не склонного к образованию ликвационных ("горячих") трещин, в состав электродного покрытия вводят оксид церия(III). Показано, что при его введении в состав покрытия происходит измельчение структуры и существенное повышение пластичности наплавленного металла. Однако, остается открытым вопрос, в каком виде и в каком количестве присутствует Ce(III) в наплавленном металле. Разработка методики определения достоверных значений содержания Ce(III) в наплавках различной степени легирования позволит сократить время на исследования при разработке новых материалов. Проблема в том, что количество элементов основы (железо, никель, марганец, хром и др.) значительно превышает вводимые количества церия. Поэтому необходимо предварительно отделить церий от макрокомпонентов, выделить его и сконцентрировать. Известно также, что на пластические свойства металлических изделий и на их качество в целом влияют добавки и других металлов, например кальция. Комплексное применение церия и кальция в оптимальных соотношениях позволяет связать вредные примеси и упорядочить размер, состав и количество неметаллических включений. Цель работы – поиск нетрадиционных методов пробоподготовки в системах сложного состава, определение коэффициента перехода церия или оксида церия(III) из электродного покрытия в наплавленный металл, изучение влияния церия (оксида церия) на микроструктуру металла и размер аустенитного зерна металла наплавки, а также определение оптимального соотношения Ce/Ca.

Для решения задачи использовали методику [1], позволяющей оценить состояние ионов в растворе. Для отделения ионов церия(III) от металлов основы (Fe, Ni, Mn, Cr, Вi и др.) после растворения проводили экстракцию макрокомпонентов реагентом диэтилдитиокарбаматом натрия в хлороформе. Найденная степень отделения более 99.9%. Правильность определения проверяли анализом ГСО сплавов на никелевой основе с содержанием церия 0.004% и сплава жаропрочного – 0.0018% [2]. Определение предложено проводить спектрофотометрическим методом с органическим реагентом арсеназо III либо другим инструментальным методом. Ведется поиск комплексообразователя Ce(III) для его определения в таких малых количествах методом масс-спектрометрии с поверхностно активированной лазерной десорбцией ионизацией. Для отделения ионов кальция использовали осаждение макрокомпонентов при pH 11. Для определения кальция спектрофотометрическим методом предложено несколько реагентов: арсеназо III, хлорфосфоназо, арсеназо M и др. Однако все они малочувствительны и неселективны. Предложено использовать реагент ГОЦАХ, который образует прочные комплексы с кальцием в кислой среде.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН 9.

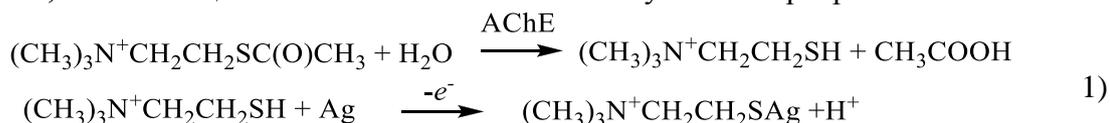
1. Назаренко В.А., Антонович В.П., Е.М.Невская. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

2. Саввин С.Б., Кривенкова Н.П., Геллер А.Б., Михайлова А.В. // Тяжелое машиностроение. 2012. N 9. С. 3-5.

ХОЛИНЭСТЕРАЗНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕСТИЦИДОВ: ПРОБОПОДГОТОВКА И ЗАЩИТНЫЕ АГЕНТЫ

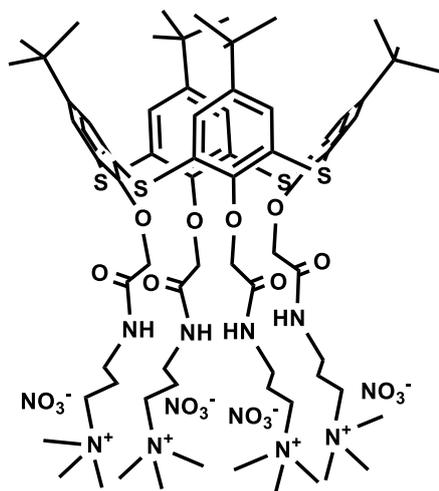
*Шамагсумова Р.В., Пивень Е.С., Ситдииков Р.Р., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Казань, rezeda84190@mail.ru*

Разработан амперометрический холинэстеразный сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродной чернью и суспензией наночастиц серебра. Присутствие модификаторов снижает рабочий потенциал окисления тиохолина, образующегося при ферментативном гидролизе ацетилтиохолина (1), до 150 мВ, что на 250 мВ меньше, чем потенциал окисления тиохолина в отсутствие серебра.



Оптимизированы условия иммобилизации ацетилхолинэстеразы из электрического угря для обеспечения устойчивого сигнала и высокой чувствительности определения ингибиторов. Проведено сравнение условий определения субстрата в режимах циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Разработанный биосенсор использован для определения фосфорорганических пестицидов - малаоксона и параоксона, их тионовых аналогов – малатиона и паратиона, и карбаминатных пестицидов - алдикарба и карбофурана. При продолжительности инкубирования 10 мин. интервал определяемых концентраций составил 10 нМ – 7 мкМ для алдикарба, 10 нМ – 0.2 мкМ для карбофурана, 0.4 нМ – 0.1 мкМ для малаоксона и 10 нМ – 1 мкМ для параоксона. Для тионовых пестицидов необратимое ингибирование фермента достигается после предварительного окисления до кислородного аналога бромной водой и электрохимически генерированными бромом и хлором. Эффективность окисления до фосфорильного аналога составила до 80%. Предложена упрощенная методика определения остаточных количеств пестицидов антихолинэстеразного действия в виноградном соке.



Проведена характеристика новых защитных агентов, подавляющих необратимое действие пестицидов – производных тиакаликс[4]арена в конформации «конус», несущих триалкиламмонийные группы в заместителях нижнего обода. Присутствие в анализируемом растворе 1.0 мкМ тиакаликс[4]арена снижает максимальное ингибирующее действие пестицида до 60% и увеличивает действующие концентрации пестицидов в 15-50 раз. Установлена зависимость защитного эффекта от строения заместителей макроцикла.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант 12-03-31725) и Федеральной целевой программы «Кадры» (госконтракт № 6.740.11.0597).

Рамазанов А.Ш., Тамаева С.Д., Магомедов К.Э.

Дагестанский государственный университет, E-mail: anchemist@yandex.ru

Контроль содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды является важной экоаналитической задачей. Одним из экспрессных и надежных методов анализа водных объектов является ионометрия, развитие которой связано с внедрением новых ионселективных электродов (ИСЭ) в практику потенциометрического анализа.

Известны разнообразные типы электродов, чувствительных к ионам цинка (II). Большинство из них имеют ряд недостатков связанных прежде всего с низкой чувствительностью, селективностью и малым временем жизни. Большое значение приобретает поиск новых электродноактивных материалов для создания ИСЭ и их всесторонняя электрохимическая аттестация.

Цель работы – синтез и исследование нового сорбента с заданными свойствами, полученного путём иммобилизации на анионит высокой основности амберлит IRA-400 азокрасителя – 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота, известного под названием антипирин-2СООН и использование продукта в качестве электродноактивного компонента мембраны ИСЭ.

Закрепление реагента (АНТ-2СООН) на сорбенте (АМБ) устанавливали визуально по изменению окраски гранул анионита и разнице концентраций реагента в растворе, до и после сорбции. Функционализация матрицы происходила по ионной форме реагента H_3R^{2-} , вероятное строение твердого материала амберлит-антипирин-2СООН (АМБ–АНТ-2СООН), используемого в качестве электродноактивного компонента (ЭАК) с ионами цинка представлено на рис.

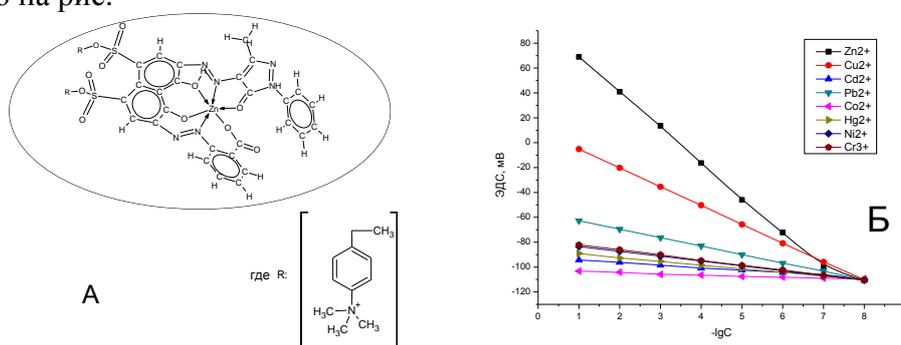


Рис.1. Структурная формула полимерного хелатного сорбента с ионами цинка (II) (А) и отклик мембраны на различные ионы металлов (Б).

Коэффициенты селективности цинкселективного сенсора представлены в таблице.

Таблица. Коэффициенты селективности сенсора для некоторых тяжелых металлов

$-\log K_{Zn^{2+}/Me^{n+}}^{nom}$								
Cr^{3+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Ca^{2+}	Na^{+}
2,76	2,77	2,35	2,98	3,17	1,20	2,52	3,04	3,02

Апробирована возможность конструирования Zn–СЭ с помощью оптимизированного состава мембраны. Интервал логарифмической зависимости потенциала электрода от активности ионов цинка (II) в водных растворах составил шесть порядков. Крутизна мВ/рС_{Zn²⁺} равна 28,3±0,2 мВ, поскольку идеальная крутизна ИСЭ, для двухзарядного иона, согласно уравнению Нернста примерно 29 мВ, что в пределах допустимых значений.

Работа выполнена в рамках программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» проект 10 С.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА СУЛЬФОЭТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ЕГО СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА

*Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Пестов А.В.**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург*

**Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, petrova.yu.s@mail.ru*

Определение микроконцентраций ионов металлов в объектах сложного состава требует разработки способов их разделения и концентрирования. Перспективными в этом отношении являются высокоселективные комплексообразующие сорбенты.

Целью настоящей работы является исследование селективных свойств сорбентов на основе хитозана в зависимости от степени его функционализирования сульфоэтильными группами.

Синтез исследуемых образцов сульфоэтилированных хитозанов с различными степенями модифицирования (0.5, 0.7, 1.0 – по данным ^1H ЯМР-спектроскопии) осуществлен методом полимераналогичных превращений с использованием 2-бромэтансульфоната натрия. Путем последующей сшивки полученных производных хитозана глутаровым альдегидом получены комплексообразующие сорбенты. Состав промежуточных продуктов, а также сшитых полимеров определяли методом элементного анализа.

Исследование селективных свойств сорбентов по отношению к ионам серебра(I), меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II), марганца(II), свинца(II), кадмия(II), кальция(II), магния(II), стронция(II) и бария(II) проводили методом ограниченного объема в аммиачно-ацетатном буферном растворе в интервале рН 2.0-10.0. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP 6500.

Установлено, что в диапазоне рН 5.0-7.5 исследуемыми сорбентами селективно извлекаются ионы серебра (I) и меди (II). Сорбция остальных ионов металлов при этом не превышает 0.04 ммоль/г. С повышением степени сульфоэтилирования хитозана наблюдается закономерное уменьшение сорбции ионов меди (II). Например, при рН 6.5 для производных со степенями замещения 0.5, 0.7 и 1.0 степень извлечения ионов меди (II) составляет 25, 18 и 12% соответственно, серебра (I) – 60, 67 и 72% соответственно. Наблюдаемая закономерность может быть объяснена понижением основности атома азота аминогруппы под влиянием отрицательного индуктивного эффекта сульфогруппы в составе полимеров. Кроме того, на изменение селективных свойств хитозанов с увеличением степени их модифицирования может оказывать влияние возможность образования шестичленного хелатного цикла с участием сульфо-, аминогрупп сорбента и иона металла.

Для сорбентов с различными степенями замещения исследована кинетика сорбции ионов металлов при совместном присутствии в растворе. Показано, что время установления равновесия в системе «раствор ионов металлов – сорбент» определяется степенью набухания (степенью сшивки) исследуемых образцов. Однако значительные количества ионов меди (II) и серебра (I) извлекаются исследуемыми сорбентами уже в первые минуты контакта фаз.

Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ и гранта Президента РФ МК-5745.2013.3.

№ 162
ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К.

*Национальный Исследовательский Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов*

E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

Синтетические красители широко применяются в пищевой и фармацевтической промышленности. Однако они потенциально опасны для человека, поэтому содержание их в продуктах питания строго нормируется. Основная трудность при определении пищевых красителей в продуктах питания - извлечение и концентрирование их из сложных матриц.

Нами исследованы экстракционные возможности системы (ОП-10)-H₂O-Na₂SO₄ для извлечения синтетических водорастворимых пищевых красителей (тартразина (E102), синего блестящего (E133), кармуазина (E122), желтого «солнечный закат» (E110)) из продуктов питания путем экстракции «в точке помутнения» с последующим фотометрированием мицеллярных фаз. Изучено влияние концентрации ПАВ и красителей, кислотности среды, добавок сильного электролита на закономерности экстракции мицеллярными фазами ОП-10.

Добавление электролита приводит к увеличению концентрации аналита в мицеллярной фазе и наиболее полному извлечению при фазовом разделении. «Высаливающий» эффект 0,2 М сульфата натрия приводит к увеличению коэффициента распределения и степени извлечения для E102 с 1,51 до 3,75 и с 56,2% до 67,5 %; для E110 с 2,91 до 13,5 и с 40,2% до 85,5%; для E122 с 31,5 до 140 и с 89,2% до 98,5%; для E133 с 3,41 до 21,5 и с 54,4 % до 86,7 % соответственно. Увеличение концентрации нПАВ (1-10%) приводит к закономерному росту степени извлечения красителей из раствора.

Исследованная система применена для определения красителей в безалкогольных напитках, желе, жевательном мармеладе (табл.) Перед экстракцией газированные напитки дегазировали, получение водной вытяжки красителей из конфет, джема, пастилы и др. кондитерских изделий проводили в УЗ-камере. Содержание красителя в мицеллярной фазе определяли спектрофотометрически при характеристической для каждого аналита длине волны.

Таблица

*Результаты экстракционно-фотометрического определения красителей
в пищевых продуктах (n=3; P= 0,95)*

Продукт, производитель	Краситель	Найдено, мг/кг	ОДК, мг/кг
Сок вишневый, «Фругти», Россия	E122	136±6	20-50
Напиток «Shipri», Россия	E122	66,7±8,6	20-50
Желе вишневое «Перекресток», Москва	E122	33,7±8,1	-
Лакомство «Вишня в желе», Москва	E122	2,2±0,8	-
Мармелад «Мишки», Москва	E110	16,8±2,3	20-50
Мармелад «Мишки», Москва	E102	6,3±1,1	20-300
Мармелад «Мишки», Москва	E122	13,5±1,6	30-50
Энергетический напиток «Powerade», Москва	E133	16,2±1,7	10-100

Предложенная система применима для извлечения и определения красителей при их содержании в продуктах питания от 0,05 до 10 мг/л с погрешностью до 5 %.

№ 163
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ БИОДИЗЕЛЯ В ТОПЛИВНЫХ СМЕСЯХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2D-ГХ-МС МЕТОДА

Канатьева А.Ю., Курганов А.А.
ИИХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru

Биодизель представляет собой перспективное альтернативное топливо, состоящее из моноалкиловых эфиров жирных кислот и получаемое преимущественно путем основной переэтерификации растительных масел и животных жиров. Биодизель характеризуется высокой теплотворной способностью и содержит пренебрежимо малое количество серы, его применение в чистом виде или в смесях с углеводородным топливом не требует внесения изменений в конструкцию дизельного двигателя или в существующую инфраструктуру хранения и распределения топлива. В связи с растущей популярностью биодизеля актуальным становится вопрос определения его примесей в нефтяных топливах, необходимого для полного контроля состава и качества автомобильного топлива. Для определения состава топливных смесей использовали двумерную хроматографическую систему Shimadzu с пневматической модуляцией (heartcut), состоящую из двух газовых хроматографов GC-2010 Plus, первый из которых снабжен пламенно-ионизационным детектором, а второй соединен с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra с квадрупольным масс-фильтром. Образец биодизеля БД представлял собой метиловые эфиры жирных кислот, полученные путем переэтерификации рапсового масла и был предоставлен М.В. Цодиковым (ИОНХ РАН). В качестве углеводородного топлива использовали товарное дизельное топливо ДТ. На рис. показано сравнение хроматограмм чистого биодизеля и чистого нефтяного дизеля. Проведенный анализ топливных смесей показал, что двумерная газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием позволяет успешно идентифицировать компоненты биодизеля при различном относительном количестве сложных эфиров в нефтяном топливе. Разработанная методика также успешно опробована для решения обратной задачи – определения примесей нефтяных углеводородов в составе биодизеля в диапазоне концентраций 5 – 20% суммарного содержания нефтяных УВ.

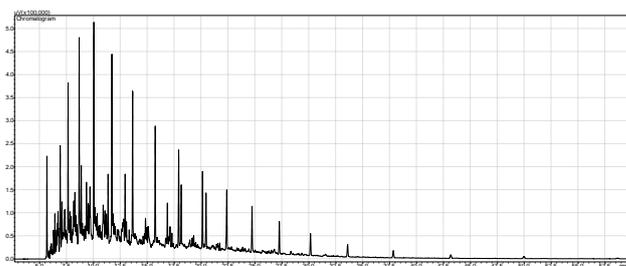


Рис. 1. Хроматограмма ДТ, колонка SPBTM-1, 60 м x 0,25 мм x 0,25 мкм, ПИД.

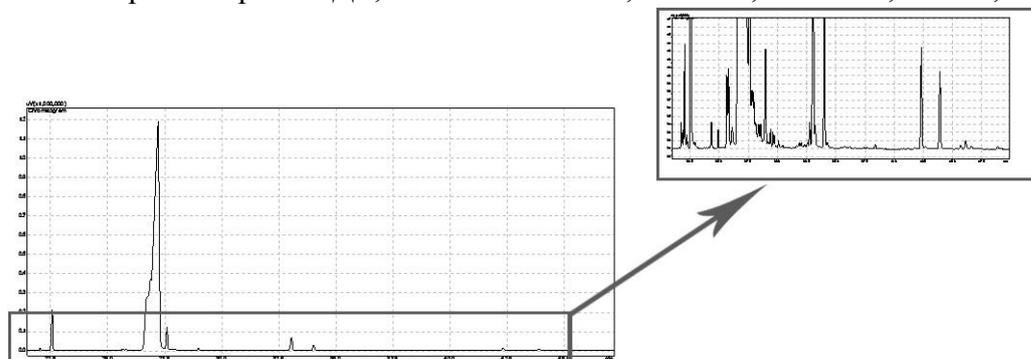


Рис. 2. Хроматограмма биодизеля, колонка SPBTM-1, 60 м x 0,25 мм x 0,25 мкм, ПИД.

№ 164
**2D-ГХ-МС ДЛЯ КОНТРОЛЯ РАЗЛИВОВ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ БИОДИЗЕЛЬ**

Канатьева А.Ю., Курганов А.А.
ИИХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru

Биодизель является сравнительно новым типом топлива, представляющим собой метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), полученные из животных жиров или растительных масел, и быстро и уверенно занимает одну из лидирующих позиций среди альтернативных источников энергии. Однако поведение биодизеля и содержащих его топливных смесей еще недостаточно изучено, особенно в области их воздействия на окружающую среду. Имеющиеся в литературе данные [1] показывают, что физико-химические свойства МЭЖК могут изменить поведение содержащихся в составе топливной смеси углеводородных (УВ) компонентов в окружающей среде в случае аварийного разлива топлива.

Целью настоящей работы является изучение изменения состава топливного разлива на поверхности пресной и соленой воды с перспективой определения давности разлива на основании МЭЖК/УВ профиля.

В работе проведено моделирование разливов на поверхности пресной и соленой воды на примере топливной смеси, содержащей 20% биодизеля (МЭЖК рапсового масла, предоставлены М.В. Цодиковым, ИОНХ РАН) в УВ дизеле. Отбор пробы воды из области разлива топлива осуществлялся сразу же после разлива, через 30 мин, 1 ч, 3 ч, 6 ч, 24 ч и 48 ч после разлива. Методами одномерной газовой хроматографии и двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии 2D-ГХ-МС определены профили топливных смесей на поверхности воды после экстракции гексаном. Показано, что МЭЖК/УВ профиль изменяется с течением времени, причем изменение происходит неравномерно для МЭЖК и УВ компонентов. Изменение профиля МЭЖК/УВ позволяет в первом приближении оценить давность разлива. Рассмотрен также вопрос окисления МЭЖК компонентов топливной смеси под воздействием условий окружающей среды и показано, что при отсутствии биодegradации топлива значительные изменения в составе МЭЖК профиля отсутствуют. Произведено сравнение между топливными смесями, содержащими различное относительное количество биодизеля (5%, 10% и 20% биодизеля в нефтяном дизеле), для определения возможности идентификации типа топлива в разливе с течением времени. Показано, что увеличение давности разлива сопровождается выравниваем МЭЖК/УВ профилей топливных смесей.

1. J.A. DeMello, C.A. Carmichael, E.E. Peacock, R.K. Nelson, J.S. Arey, C.M. Reddy // Marine Pollution Bulletin, 54 (2007), P. 894 – 904.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ГИДРОФИЛЬНОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ульяновский Н.В.¹, Косяков Д.С.², Боголицын К.Г.¹, Шпигун О.А.³

1 – Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, uluanovskii_n@mail.ru

*2 – Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск*

3 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

1,1-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) широко используется в качестве ракетного топлива. При попадании НДМГ в почвы происходят интенсивные процессы связывания и трансформации с образованием широкого круга продуктов, зачастую еще более токсичных по сравнению с исходным соединением.

В настоящее время, для определения несимметричного диметилгидразина и продуктов его деградации широко используют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии. Вследствие высокой полярности таких соединений, они слабо удерживаются при разделении на обращеннофазовых сорбентах, в связи с чем требуется дериватизация аналитов, либо используются методы ионной и ион-парной хроматографии. Нами предложен подход, основанный на применении гидрофильной хроматографии (HILIC) с использованием цвиттерионной неподвижной фазы (Nucleodur HILIC, Macherey-Nagel, Германия), что позволяет проводить разделение в комбинированном режиме, сочетающем распределительный и ионообменный механизмы.

Объектами исследования являлись 1,1-диметилгидразин и 7 его производных: N-нитрозодиметиламин, N,N-диметилформамид, 1-метил-1,2,4-триазол, метилгидразин, 1,2-диметилгидразин, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен, диметилгуанидин. Детектирование проводилось в режиме мониторинга множественных реакций с использованием тандемного масс-спектрометрического детектора (QqQ).

В ходе экспериментов изучено влияние состава, pH и ионной силы элюента на времена удерживания исследуемых веществ. Установлено, что оптимальным составом для хроматографического разделения аналитов является смесь ацетонитрила (80%) и 25 мМ формиатного буферного раствора с pH 2,5 (20%). Показана линейность градуировочных зависимостей для всех соединений, за исключением диметилгуанидина, в диапазоне до 10 мг/л. Рассчитаны пределы обнаружения аналитов исходя из 3 σ -критерия. Показано, что разделение аналитов в режиме HILIC позволяет увеличить чувствительность определения на порядок по сравнению с ионной хроматографией на сульфокатионообменном сорбенте.

Методика хроматографического разделения апробирована на реальном кислотном экстракте торфяной почвы, отобранной в месте падения ракеты-носителя, без проведения дополнительных стадий пробоподготовки и при непосредственном вводе пробы в ВЭЖХ систему. Установлено, что в почве, загрязненной несимметричным диметилгидразином, обнаруживается большинство исследуемых соединений, при этом основными компонентами являются 1-метил-1,2,4-триазол и N,N-диметилформамид.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31240_мол_а)

ПРОГРАММА РАСЧЕТА ОПТИМАЛЬНОЙ ОБУЧАЮЩЕЙ ВЫБОРКИ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ В СМЕСЯХ МЕТАЛЛ-РЕАГЕНТ

Мошнов И. А., Богданов С. Г., Добровольский С.М., Железнова Т.Ю.
ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,
г. Омск moshnov.ivan@gmail.com

При наложении спектров поглощения ионов металла, реагента и образующегося комплекса возникает проблема вычисления коэффициентов поглощения комплекса. Известно, что элементы матрицы коэффициентов можно вычислять по спектрам m стандартных смесей с точно известным содержанием каждого компонента, например, методом множественной линейной регрессии (МЛР). Основная проблема в этом случае – формирование хорошо обусловленной матрицы концентраций для стандартных смесей (C), используемых в качестве обучающей выборки. Проблема заключается в том, что в случае вычисления коэффициентов по спектрам смесей ионов металла и реагента равновесные концентрации компонентов не являются независимыми, они взаимосвязаны между собой в соответствии с константой устойчивости комплекса. Рекомендаций, как в этом случае формировать обучающую выборку, в литературе нет.

Предложенное в настоящей работе решение поставленной задачи выполняется в два этапа, для чего были разработаны два алгоритма, реализованные средствами Matlab. Первый алгоритм – *DefMix*, предназначен для определения равновесных концентраций компонентов смеси. Входные данные – константы устойчивости комплексов и начальные концентрации металла и реагента. Алгоритм основан на совместном решении уравнений материального баланса по металлу, реагенту и констант устойчивости образующихся комплексов. Система уравнений сводится к уравнению относительно $[R]$:

$$[R] = R - \sum_{i=1}^6 \frac{iK_i Me [R]^i}{1 + \sum_{i=1}^6 K_i [R]^i}$$

После нахождения $[R]$ программа, решая уравнение $Me = [Me] + \sum_{i=1}^6 K_i [Me][R]^i$, находит значение $[Me]$, затем равновесные концентрации комплексов по формуле $[MeR_i] = K_i [Me][R]^i$.

Второй алгоритм – *CondMatr*, предназначен для определения оптимальной обучающей выборки – матрицы начальных концентраций вида Металл-Реагент. Случайным образом генерируется матрица начальных концентраций металла и реагента. С помощью алгоритма DefMix получаем матрицу равновесных концентраций компонентов смеси. Затем решаем оптимизационную задачу: найти матрицу начальных концентраций такую, что:

$$\text{trace}(X^T X)^{-1} \rightarrow \min_{lb \leq C \leq ub}, \text{ где } X \text{ — матрица равновесных концентраций.}$$

Матрицу равновесных концентраций всех компонентов раствора, полученную для оптимальной обучающей выборки, используют для расчета коэффициентов поглощения комплексов. Так были вычислены коэффициенты поглощения ряда комплексных соединений, например, сульфосалицилатных комплексов меди, железа, комплексов свинца и меди с пиридилазонафтолом и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №12-03-9800, а также Минобразования в рамках государственного задания высшим учебным заведениям, проект № 6.4073.2011.

ПРОГРАММА РАСЧЕТА КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛ-РЕАГЕНТ

Богданов С. Г., Мошинов И. А., Добровольский С.М., Железнова Т.Ю.
 ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,
 г. Омск Bogdanov.Stanislav.Gennadevich@gmail.com

Спектрофотометрия в видимой и УФ-области спектра широко применяется для установления состава и констант устойчивости комплексных соединений. Большинство имеющихся методик предполагает использование для расчетов данных, измеренных при единственной длине волны. Вычисления, основанные на измерении поглощения в широком спектральном диапазоне, повышают точность найденных значений констант, но реализовать их порой сложно из-за неизвестных коэффициентов поглощения комплексных соединений. Для нахождения констант устойчивости образующихся в смесях комплексов был разработан алгоритм DefKbyOrth.

Решение поставленной задачи. Готовят несколько смесей с переменными концентрациями металла и реагента, снимают их спектры. Вычисляют коэффициенты поглощения металла и реагента - k_{Me} и k_R . Рассмотрим случай, когда образуются два комплекса. Пусть A_j – вектор столбец оптических плотностей j -ой смеси при данных длинах волн. Согласно закону Бера

$$A_j = k_{Me} * [Me] + k_R * [R] + k_{[MeR]} * [MeR] + k_{[MeR_2]} * [MeR_2]$$

В смесях с большим избытком металла можем полагать, что вектор A является линейной комбинацией только трех векторов: k_{Me} $k_{[MeR]}$ $k_{[MeR_2]}$. Данные вектора образуют линейное подпространство L в пространстве R^m , где m – число длин волн. Возьмем несколько таких смесей. Соответствующие вектора лежат в L , следовательно, линейная оболочка трех таких линейно независимых векторов совпадает с L . Найдем вектор, ортогональный к данному пространству, при этом не ортогональный к k_R . Для этого воспользуемся алгоритмом ортогонализации Грамма-Шмидта, применяя его к набору векторов (A_1, A_2, A_3, k_R) . Обозначим данный вектор e . Для произвольной смеси:

$$\langle A_j, e \rangle = \langle k_R * [R], e \rangle = [R] \langle k_R, e \rangle$$

Следовательно, $[R] = \langle A_j, e \rangle / \langle k_R, e \rangle$.

Из 1) $Me = [Me] + [MeR] + \dots + [MeR_6]$, 2) $R = [R] + [MeR] + \dots + 6[MeR_6]$,

3) $K_i = \frac{MeR_i}{[Me][R]^i}$, $i = 1 \dots 6$, следует, что:

$$K_1 * (Me - R + [R]) + K_2(2Me[R] - [R]R + [R]^2) = \frac{R}{[R]} - 1$$

Получив несколько таких уравнений для смесей разного состава, решим систему методом наименьших квадратов, найдем значения K_1, K_2 . Алгоритм реализован средствами Matlab. Программа прошла тестирование на смесях медь-сульфосалициловая кислота, когда одновременно образуются два комплекса. Вычисленные с помощью программы константы хорошо согласуются с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №12-03-9800, а также Минобразования в рамках государственного задания высшим учебным заведениям, проект № 6.4073.2011.

№ 169
ИСТОРИЯ СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
В САРАТОВСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИМ. Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Р.К.Чернова

*Национальный Исследовательский Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов*

E-mail: chernov-ia@yandex.ru

В период с 1930 г. (основание кафедры в составе химического факультета СГУ) по настоящее время рассмотрены вопросы становления и развития фундаментальных и прикладных научных исследований; подготовка научно-педагогических кадров; учебно-методическая и организационная деятельность кафедры в масштабах университета, Российской Федерации; зарубежные контакты.

Рассмотрен статус кафедры и тематика научных исследований в период 1930 – 1940 гг. и значимость деятельности кафедры для Нижнего Поволжья (В.П.Голуб, А.Б.Шахкельдиан, Ф.К.Фишер, И.П.Рязанов). В период 1941 – 1945 гг. показана деятельность кафедры, направленная на нужды фронта.

Период с 1950 по 1970 гг. охарактеризован становлением единого научного направления: изучения и применения в анализе органических аналитических реагентов. Актуальная в то время в мировом сообществе тематика представлена на кафедре ведущими учеными (Л.М.Кульберг, И.С.Мустафин). Этот период характеризуется созданием теории действия органических аналитических реагентов, направленным синтезом и промышленным выпуском новых эффективных реагентов на ионы металлов. Показан рост научно-педагогических кадров (подготовлено 20 кандидатов наук).

Период с 1971 г. по настоящее время отмечен новыми достижениями кафедры: фундаментальными исследованиями супрамолекулярных самоорганизующихся сред и выявлением особенностей протекания аналитических реакций в таких средах (Р.К.Чернова, С.Н.Штыков). Изучаются физико-химические свойства самих микрогетерогенных организованных сред, содержащих мицеллярные системы и молекулы-рецепторы как в растворах, так и на твердых подложках. Разработана теория действия органических реагентов в организованных средах. Показана эффективность применения организованных сред в спектрофотометрическом, люминесцентном, хроматографическом анализах, тест-методах, экстракции. Новое направление, связанное с применением наноразмерных модифицирующих покрытий в оптических, пьезоэлектрических, иммуносенсорах, развивается в работах Т.Ю. Русановой.

Существенные результаты достигнуты в ионометрии органических соединений (Е.А.Матерова, Е.Г.Кулапина). На основании исследования электродных, динамических, транспортных, селективных свойств мембран на основе органических ионообменников и катионных комплексов выявлены закономерности потенциалообразования. Обсуждено обширное практическое применение разработанных сенсоров, селективных к ПАВ разных типов, физиологически активным аминам, антибиотикам.

По итогам проводимых исследований защищено 10 докторских и 46 кандидатских диссертаций, опубликовано 6 монографий, более 350 статей, получено более 35 патентов. В настоящее время на кафедре работают 7 докторов наук.

Показаны хоздоговорные работы, кафедры (более 60), а также исследования по российским и международным грантам (более 20).

На протяжении указанного периода времени рассмотрено участие ведущих докторов кафедры в работе ИС РАН по аналитической химии РХО им.Д.И.Менделеева в жизни университета. Показана связь кафедры с университетами различных вузов России и зарубежных стран.

№ 170
**НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
И СЕЛЕКТИВНОСТИ ТЕСТ – ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Козлова Л.М.
Национальный Исследовательский Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Предложена методология получения «электрофоретических тестов», основанная на предварительном разделении компонентов методом зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде с последующей визуализацией выделенных зон на электрофореграммах. Указанный подход применен для создания электрофоретических тестов на отдельные α -аминокислоты в их смесях.

Исследованы особенности электрофоретического разделения 20 α -аминокислот в зависимости от ряда факторов (состава буферных электролитов, строения и состояния аминокислот в растворах, рН-фактора, способов визуализации электрофореграмм). Рассчитаны параметры эффективности разделения (пройденное расстояние, число теоретических тарелок, разрешение для выделенных зон). Показано, что определяющим фактором при разделении аминокислот является отношение заряда иона аминокислоты к ее молекулярной массе. Обоснована и предложена оригинальная композиция на основе нингидрина и КПАВ и способ ее нанесения на электрофореграммы для воспроизводимой и эффективной визуализации выделенных зон аминокислот на электрофореграммах. На основании проведенных исследований разработаны способы избирательного тестирования аргинина, гистидина и лизина, а также аспарагиновой и глутаминовой кислот в смесях 17 - α -аминокислот. Разработаны способы визуального тестирования 12 отдельных аминокислот в их многокомпонентных смесях. Показана возможность количественной оценки полученных тестов методами цветометрии и денситометрии.

Предложены тест-бумаги для экспресс-определения пролина и триптофана в многокомпонентных смесях (до 15 α -аминокислот).

Тесты применены для экспресс-идентификации и определения отдельных аминокислот в белковых гидролизатах и лекарственных средствах.

Разработана методология получения нового типа сорбентов (меланж-ксерогелей) на основе дешевых и доступных материалов, для создания индикаторных трубок и порошков на токсиканты. Методология получения меланж-ксерогелей основана на концентрировании хромофорных органических реагентов – (комплексообразователей и других типов) мицеллярными фазами неионных поверхностно-активных веществ с последующим закреплением на ксерогеле, полученном на основе жидкого стекла или опоки. Установлено, что закрепленные на ксерогеле таким образом реагенты прочно фиксируются, практически не вымываются в водных растворах. Концентрирование органических реагентов в мицеллярных фазах ПАВ носит универсальный характер и практически доступно для реагентов разных классов. Приведены примеры получения межжанж-ксерогелей с закрепленными реагентами – комплексообразователями трифенилметанового класса, азосоединений.

Нижняя граница определяемых содержаний с полученными индикаторными трубками понижается по сравнению с известными тест-системами на указанные ионы металлов. Диапазоны определяемых содержаний (мг/л) составляют соответственно для Be(II): 0,003-30; Al(III): 0,009 – 90; Fe(III): 0,6 – 300; Fe(II): 0,1 – 270; Co(II): 6,0 – 300; Cu(II): 0,6 – 600; Cd(II): 0,1 – 100; Pb(II): 0,1 – 110; La(III): 0,15 – 150; Ca(II): 0,5 – 50; Mg(II): 1,0 – 100.

Время определения составляет от 10 до 30 мин. в полевых условиях.

**МЕСТО И ЗНАЧЕНИЕ «CLOUD POINT» ЭКСТРАКЦИИ
КАК МЕТОДА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К., Доронин С.Ю.

Национальный Исследовательский Саратовский государственный университет

им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

Гомогенная экстракция органических соединений в последние годы все чаще привлекает внимание исследователей в связи с ее большими возможностями в плане повышения избирательности и чувствительности определения гидрофильных и гидрофобных, незаряженных и заряженных аналитов, высокими коэффициентами абсолютного концентрирования при малом объеме проб; возможностью сочетания с различными методами детектирования; экологической чистотой. Дана сравнительная характеристика аналитических возможностей применяемых экстрагентов: ПАВ и их композиций, водорастворимых полимеров, смешивающихся с водой органических растворителей.

Рассмотрены факторы (температура, добавки неорганических солей, органических растворителей, ионных ПАВ, полимеров, концентрации водородных ионов и др.) приводящие к фазовому разделению в системах ПАВ–H₂O с образованием фаз, насыщенных ПАВ, удовлетворяющих аналитическим требованиям: компактности, вязкости, скорости разделения фаз.

В системах с неионными ПАВ рассмотрены возможные механизмы «высаливающего» действия 26 неорганических солей-электролитов с различной степенью окисления катионов, характером анионов, уровнем концентраций. Показано определяющее влияние на «температуру помутнения» в системах с ОП-10 анионов (сульфатов, карбонатов, фосфатов). Дана интерпретация наблюдаемым эффектам с позиций взаимодействия катионов и анионов с поляризуемыми полиоксиэтиленовыми радикалами в мицеллах неионных ПАВ.

В системах с ионными ПАВ оценена роль вводимого электролита как экранирующего электростатические эффекты мицеллярные агрегаты, вследствие чего облегчается агрегация мицелл с образованием вязких структур (гексагональной, кубической, жидкокристаллической и др.). В случае смесей катионного и анионного ПАВ рассмотрено два механизма флокуляции мицелл в «точке помутнения» при повышении температуры: «пробой» в структуре воды и «мостиковые» структуры с кПАВ. Рассмотрены также механизмы кислотно-катализируемых процессов фазового разделения для кПАВ.

Приведены метрологические характеристики мицеллярной экстракции различных групп органических соединений (лекарственных средств, красителей, белков, полиароматических углеводородов, диоксинов, фульво- и гуминовых кислот, пестицидов, фунгицидов, взрывчатых веществ и др.) с помощью ПАВ-экстрагентов: ОП-10, genapol X-080, Triton X-114 (ОРЕ7-8), Triton X-100 (ОРЕ9-10), Brij 35 (С12Е23), Brij 56 (С16Е10), PONPE-7,5 (NPE7,5), PONPE - 10 (NPE10), додецилсульфат натрия, трикаприлметил-аммония хлорид, додецилтриэтил-аммония бромид, а также их смеси. Комбинации различных ПАВ (аПАВ+кПАВ, аПАВ + нПАВ) и применение цвиттерионных ПАВ улучшают параметры экстракции нанограммовых количеств аналитов из сложных матриц.

Рассмотрены особенности экстракции в «точке помутнения» ингредиентов пищевых продуктов, лекарственных форм, биологических объектов, вод, почв.

Представлены варианты гибридных методов определения указанных классов соединений при сочетании «cloud point» экстракции с ВЭЖХ, ЖХ-УФ, спектрофотометрией, ГХ-МС, капиллярным электрофорезом, флуориметрией. Рассмотрена техника разделения фаз.

№ 172
**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПИТЬЕВЫХ
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ
И КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

Некрасова Л.П.

*ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина»
Министерства здравоохранения России, Москва, laranekrasova@gmail.com*

Активные формы кислорода играют важную роль в процессах жизнедеятельности. С одной стороны, вызывая поражения ДНК, ведут к преждевременному старению и развитию различных патологий, с другой, - необходимы для нормальной жизнедеятельности клетки. Определение антиоксидантов в продуктах и биологических жидкостях является важной аналитической задачей.

Возрастающий оборот воды, подвергнутой технологической обработке различными физическими методами ставит вопрос об изучении физиологической ценности такой воды. В последнее время поднимается вопрос об антиоксидантной активности (АОА) воды как важном показателе ее качества.

Широкое распространение получила электрохимическая активация воды. Для контроля эффективности обработки используют значение окислительного потенциала, полученное путем прямого измерения на платиновом электроде. Вода из катодного пространства при таких измерениях имеет отрицательный окислительно-восстановительный потенциал, что сформировало у части исследователей мнение о мощном антиоксидантном действии католита.

В работе были проведены потенциометрические измерения католита, полученного как непосредственно в электролизере, так и путем активации при погружении исследуемого образца в католит (бесконтактная активация) с использованием медиаторных систем [1]. Показано, что при корректных для данного объекта измерениях, католит не обнаруживает АОА. Для оценки антиоксидантной активности питьевых и модифицированных вод был также использован кинетический метод на основе реакции аутоокисления адреналина [2]. Установлено, что антиоксидантная активность питьевых вод различного состава лежит в пределах 2 – 6 усл. Ед., значение АОА водопроводной воды составляет 13 – 19 ед. Электрохимическая активация в проточной установке и бесконтактная активация не приводят к изменению АОА воды.

Литература.

1. Брайнина Х.З., Иванова А.В. Способ определения оксидантной/антиоксидантной активности растворов. Патент РФ 2235998. Опубликовано 10.09.2004.
2. Сирота Т.В., Мирошников А.И., Новиков К.Н. // Биофизика. 2010. Т. 55. №6. С. 990-995.

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕНСОРЫ
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ОБЪЕКТАХ**

*В.А. Бурахта, *С.С. Сатаева*

Западно-Казахстанский инженерно-технологический университет

**Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана
Республика Казахстан, г. Уральск, vburakhta@mail.ru*

В условиях растущего антропогенного пресса на окружающую среду происходит постоянное расширение числа загрязнителей, подлежащих контролю их допустимого присутствия в природных объектах. Для решения этих вопросов существенную роль играют электрохимические методы анализа, среди которых, потенциометрия с использованием модифицированных сенсоров значительно расширяет область их практического применения в промышленности, сельском хозяйстве, экологическом мониторинге.

В настоящей работе предложены новые электроды из полупроводниковых материалов на основе арсенида галлия, модифицированные электрохимическим способом, которые благодаря многофункциональным свойствам применены для потенциометрического титрования различных катионов и анионов.

Исследованы основные электроаналитические характеристики электрохимически модифицированных GaAs-электродов: крутизна электродной функции, интервал линейности, время отклика, воспроизводимость. Проведенные исследования показали, что электроды из GaAs, модифицированные 10^{-1} М растворами AgNO_3 , KCl и KI обладают чувствительностью к хлоридам и иодидам. Сопоставление результатов анализа немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов показало, что после модифицирования электроаналитические свойства улучшились. Для GaAs-электрода, модифицированного электрохимическим путем, крутизна электродной функции увеличилась от 20 ± 2 мВ/СГ до 44 ± 2 мВ/СГ в растворах хлорид-ионов и от 15 ± 2 мВ/І до 28 ± 2 мВ/І – для иодидов, сократилось время отклика от 60 с. до 20 с. Электродная функция линейна в интервале от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ М.

Электроды из GaAs, модифицированные электрохимическим способом, использованы для потенциометрического титрования хлоридов и иодидов. При потенциометрическом титровании СГ и І 0,1 М раствором AgNO_3 получены хорошо воспроизводимые скачки потенциала величиной 110 мВ для хлоридов и 140 мВ для иодидов, позволяющие надежно устанавливать конечную точку титрования.

С электрохимически модифицированными GaAs-электродами проведено потенциометрическое определение хлоридов в почвенных вытяжках и действующих веществ в пестицидах.

При титровании хлоридов в почвах с модифицированными GaAs-электродами получены скачки потенциала, величиной 150 мВ, что в 2 раза больше, чем с электродами с необработанной поверхностью, что позволяет более точно устанавливать конечную точку титрования.

При потенциометрическом титровании циперметрина и йодосульфурона 10^{-1} М раствором AgNO_3 с модифицированными GaAs-электродами скачки потенциала хорошо воспроизводятся и возрастают от 80 мВ до 120 мВ по сравнению с немодифицированными электродами.

С использованием созданных многофункциональных сенсоров разработаны методики определения хлоридов в почвенных вытяжках и действующих веществ в циан- и йодсодержащих пестицидах, которые отличаются хорошей точностью и воспроизводимостью.

№ 175
ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ РЕАКЦИЙ,
КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПЕРОКСИДАЗОЙ

Аронбаев Д.М., Кабулов Б.Д., Аронбаев С.Д., Насимов А.М.

Самаркандский Государственный Университет им. А.Навои, Узбекистан, diron51@mail.ru

Предлагается способ регистрации результатов пероксидазо-индуцируемых реакций на поверхности фотоматериала, выполняющего роль «сухого» реагента и подложки для тест-системы.

Химизм метода заключается в окислении гидрохинона перекисью водорода в присутствии пероксидазы хрена или ее конъюгатов по реакции



Убыль гидрохинона, пропорциональная остаточной концентрации пероксидазы детектируется нанесением капли субстратной смеси с продуктами реакции на поверхность галогенид-серебряного фотоматериала, предварительно сенсibilизированного квантами света. В результате взаимодействия гидрохинона, оставшегося после проведения пероксидазной реакции (1) с галогенидами серебра образуется скрытое изображение за счет восстановления двух атомов серебра:



После проявления и закрепления изображения обычным способом на поверхности фотоматериала проявляются пятна, интенсивность почернения которых обратно пропорциональна концентрации пероксидазы. В таблице 1 приводятся значения интенсивности почернений пятен $S_{ед}$, измеренных с помощью микрофотометра МФ -2.

Визуально детектируются пятна, соответствующие ~ 1,2 нг/мл HRP, с использованием технических средств ~ 0,6 нг/мл.

В качестве фотоматериала можно использовать фотопластинки, фотопленку, фотобумагу. Лучшими контрастностью и рабочим диапазоном ($S_{фон} : S_{вуаль}$) обладают позитивная черно-белая пленка типа МЗ-3Л и фотобумага «Унибром» Щосткинского завода фотоматериалов.

Разработанная тест-система может быть откалибрована практически для любого вещества, определяемого ферментативным методом с применением пероксидазы хрена (очевидно, и других оксидоредуктаз).

Приводятся примеры использования тест-системы в определении активности пероксидазы биологических жидкостей, экстрактов почв, растений, иммунно-ферментных конъюгатов и в клинических исследованиях с диагностическими наборами для определения β -ЧХГ, α -фетопротеина, иммуноглобулинов.

Таблица 1

Градуировочная шкала на пероксидазу хрена

Концентрация пероксидазы HRP, нг/мл	Фотограмма	Интенсивность почернений, $S_{ед}$
280,0		36,4 ± 4
140,0		55 ± 3
70,0		71 ± 2
35,0		93 ± 3
17,5		103 ± 4
9,0		118 ± 6
4,5		128 ± 6
2,2		131 ± 6
1,1		134 ± 8
0,6		138 ± 8
Фон		141 ± 8
Вуаль		23 ± 3



1



2

Рис.1. Фотограммы ИФА ЧХГ в моче небеременных (1) и беременных (2) женщин

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ НПАВ-СЕНСОРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

*Макарова Н.М., Кулапина Е.Г., Третьяченко Е.В.**

Саратовский государственный университет, г. Саратов, melag@rambler.ru

**Саратовский государственный технический университет, г. Саратов, trev07@rambler.ru*

Одним из основных свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ) является их способность адсорбироваться на границах раздела фаз, меняя при этом межфазное натяжение и свойства сорбентов за счет модификации на их поверхности. Диоксид титана и полититанаты щелочных металлов относятся к перспективным композиционным материалам, предназначенных для использования в различных отраслях промышленности (машино- и приборостроении, энергетической отрасли и т.д.). Для эффективного использования амфотерных оксидов и полититанатов их суспензии обрабатывают различными модификаторами (тяжелыми металлами, ПАВ и др.), которые изменяют их структуру, свойства и расширяют области применения.

В работе проведена количественная оценка процесса сорбции полиоксиэтилированного нонилфенола НФ-12 на поверхности и в объеме полититаната калия (ПТК). Размер частиц необработанного ПТК составляет 10-100 мкм, обработанного – меньше 300 нм. Для мониторинга процесса сорбции полиоксиэтилированного нонилфенола-12 в образцах суспензии ПТК использовался метод потенциометрического титрования; индикаторный электрод – твердоконтактный сенсор с поливинилхлоридной пластифицированной мембраной на основе соединения бария с НФ-12 и тетрафенилборатом. По кривым титрования рассчитывали содержание НФ-12 в образцах суспензий ПТК.

Изучение сорбционного процесса проводили в зависимости от различных параметров: условий эксперимента (стационарные условия и механическое перемешивание), концентрации НФ-12, кислотности суспензий ПТК. По кинетическим кривым изменения концентрации НФ-12 ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М или 27,22 – 0,37%) в суспензии ПТК в стационарных условиях и в условиях перемешивания показано, что сорбция НФ-12 зависит от времени; наибольшее увеличение сорбции НФ-12 наблюдается в первые 1,0-1,5 часа, затем в течение 3-20 часов происходит частичная десорбция нонилфенола с поверхности ПТК и достигается состояние равновесия. До момента максимальной сорбции НФ-12 на поверхности ПТК (1,5 ч) кислотность суспензий уменьшается и затем незначительно увеличивается, достигая постоянного значения.

Показано, что сорбционный процесс НФ-12 полититанатом калия состоит из трех этапов: адсорбции НФ-12 до максимального значения, затем его десорбции до некоторого остаточного значения и установление равновесного состояния. Десорбция НФ-12 с поверхности ПТК, вероятно, обусловлена изменением морфологии поверхности ПТК, его диспергированием, следственно, уменьшением активных центров связывания НФ-12. Частицы ПТК редиспергируются, обуславливая «выход» сорбированных молекул поверхностно-активного вещества в раствор. Остаточное количество НФ-12 остается сорбированным на диспергированных частицах ПТК, формируя адсорбционный слой, препятствующий их агломерации.

Таким образом, обработка полититаната калия полиоксиэтилированным нонилфенолом НФ-12 позволяет увеличить его диспергируемость и снизить склонность его частиц к агломерации. Для производства диспергированного ПТК с экономической точки зрения возможно использовать менее концентрированные растворы модификатора (~0,37%).

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАВ-СЕНСОРЫ В МУЛЬТИСЕНСОРНОМ АНАЛИЗЕ
РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Макарова Н.М., Кулапина Е.Г.

Саратовский государственный университет, г. Саратов, melag@rambler.ru

Для экспрессной качественной и количественной оценки многокомпонентных растворов различной природы широко используются мультисенсорные системы с последующей обработкой аналитических сигналов математическими методами распознавания образов.

В настоящей работе для мультисенсорного анализа многокомпонентных растворов, содержащих гомологи анионных и неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты натрия, полиоксиэтилированные нонилфенолы) предложены массивы твердоконтактных потенциометрических сенсоров – мультисенсорные системы типа “электронный язык”.

В качестве чувствительных компонентов мембран потенциометрических сенсоров, чувствительных к анионным ПАВ, использовали ионные ассоциаты алкилсульфатов с катионами алкилпиридиниевых солей, неионным ПАВ – соединения полиоксиэтилированных нонилфенолов (НФ-м) с ионами бария и тетрафенилборатом (НПАВ-Ва-ТФБ).

Изучение селективности и перекрестной чувствительности ПАВ-сенсоров показало, что они позволяют определять суммарное содержание ПАВ отдельных типов ($K_{i/j}^{пот} \sim 0,6-1$) и обладают высокой перекрестной чувствительностью ($26 < S_{cp} < 68$; $2,2 < F < 10,7$; $120,7 < K < 183,3$). Идентичность электрохимических и транспортных характеристик потенциометрических сенсоров положены в основу создания мультисенсорных систем типа “электронный язык” для отдельного определения гомологов ПАВ отдельных классов в образцах, содержащих их двух-пяти компонентные смеси.

Для создания мультисенсорных систем изучены следующие параметры:

- число сенсоров в массивах для количественного определения гомологов в многокомпонентных смесях,
- количество модельных смесей при варьировании числа и концентрации составляющих их компонентов,
- выбор оптимальных методов обработки полученных аналитических сигналов.

Мультисенсорные системы, содержащие 5-11 сенсоров, позволяют детектировать гомологи анионных и неионных ПАВ в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ ($1 \cdot 10^{-5}$) до $1 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-2}$) моль/л в модельных смесях, искусственно загрязненных природных (морских, речных) и водопроводных водах, технических препаратах, используемых для производства моющих и косметико-гигиенических средств.

Аналитические сигналы от массивов сенсоров обрабатывались методами регрессии, частичных наименьших квадратов (ЧНК), искусственных нейронных сетей (ИНС), базирующихся на различном программном обеспечении. Средние относительные погрешности одновременного определения гомологов в многокомпонентных смесях с помощью метода ЧНК составляют 7-10%, ИНС – 3-6%. Метод регрессии применим лишь при обработке данных, полученных при анализе двухкомпонентных смесей.

Проведено определение ионных и неионных ПАВ в жидких моющих средствах, стиральных порошках, таблетках и жидкостях для мытья посуды, в промывных водах стиральных и посудомоечных машин, а также в суспензиях композиционного материала полититаната калия при изучении сорбционных процессов.

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НА НЕХИМИЧЕСКИХ ФАКУЛЬТЕТАХ СГУ ИМ. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО**

Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Макарова Н.М.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов,

E-mail: chernov-ia@yandex.ru, kulapinaeg@mail.ru, melag@rambler.ru

В подготовке специалистов по нехимическим специальностям важная роль принадлежит изучению аналитической химии. Дисциплина «Аналитическая химия» является составной частью учебных планов различных специальностей высших и средних учебных заведений России и других стран.

Для дальнейшего развития теории методов анализа и грамотного самостоятельного решения различных прикладных задач, необходимо не только прочно усвоить теоретические основы наиболее распространенных современных химических и физико-химических методов анализа, но и овладеть навыками их применения для решения разнообразных прикладных вопросов.

Для изучения аналитической химии для студентов нехимических специальностей отводится незначительное число часов, для них характерна высокая наполняемость групп. В этих условиях значительная роль отводится самостоятельной работе студентов, введению инновационных методов.

Для самостоятельной работы студентов нами составлены и изданы вопросы и задачи в соответствии с государственными образовательными стандартами подготовки студентов нехимических специальностей и направлений (факультеты: биологический, геологический, юридический, нано- и биомедицинских технологий). Вопросы включают разделы по теоретическим основам аналитической химии, химическим, физико-химическим методам анализа; методам пробоподготовки, разделения и концентрирования веществ. Уделено внимание обработке результатов измерений и представлению результатов вычислений.

Основная цель данных учебных пособий – показать, как следует применить теоретические знания при решении задач различной степени сложности. Для этого проводится детальное обсуждение способов (методологии) решения типовых задач, которые относятся к наиболее важным теоретическим разделам аналитической химии. Каждому такому разделу посвящен соответствующий параграф. Приведенные в конце каждого параграфа расчетные задачи направлены на стимулирование познавательного интереса студентов и развитие творческих способностей. Для удобства пользования задачиком в приложениях помещен справочный материал.

Приведенные в пособиях задачи апробированы в практикумах на кафедре аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета.

Список литературы:

1. Р.К.Чернова, Е.Г.Кулапина. Пособие для самостоятельной работы студентов по аналитической химии (вопросы и тесты). Саратов. Издат. Центр: «Наука», 2011. 86 с.
2. Р.К.Чернова, Е.Г.Кулапина. Аналитическая химия в вопросах и задачах (учебное пособие для самостоятельной работы студентов нехимических специальностей и направлений). Саратов. Издат. Центр: «Наука», 2013. 171 с.
3. Р.К.Чернова, Е.Г.Кулапина, С.В.Снесарев. Сборник вопросов и задач для самостоятельной работы студентов по аналитической химии: учеб. пособие для студентов нано- и биомед. Технологий, биол., геол., юрид. фак. и бакалавров. Часть I. Вопросы по аналитической химии. http://library.sgu.ru/uch_lit/553.pdf, 36 с. Часть II. Задачи по аналитической химии. http://library.sgu.ru/uch_lit/645.pdf, 109 с.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СУММАРНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ БИОПРЕПАРАТОВ

*Аронбаев Д.М., Тен В.А., Насимов А.М., Аронбаев С.Д., Кабулов Б.Д.
Самаркандский Государственный Университет им. А.Навои, Узбекистан,
diron51@mail.ru*

В последнее время электрохимические методы определения суммарной антиоксидантной активности (САОА) веществ природного и синтетического происхождения получили существенное развитие, обогатив инструментально-аналитическую и методическую базу потенциометрическими, вольт-амперометрическими, кулонометрическими и амперометрическими методами. При этом именно амперометрические методы определения антиоксидантной активности имеют ряд преимуществ, одним из которых является простота приборного оформления, легкость автоматизации, возможность миниатюризации измерительного прибора.

Нами предлагается конструкция амперометрического датчика для определения САОА биопрепаратов. В основе метода лежит измерение тока деполяризации рабочего электрода, в процессе катодного электровосстановления (ЭВ) растворенного в буферной среде кислорода до и после введения в электрохимическую ячейку вещества-антиоксиданта. На рисунке 1 показан общий вид амперометрического датчика для определения САОА.

Датчик включает в себя рабочий электрод – катод из посеребряной проволоки диаметром 1 мм и вспомогательный электрод из медной проволоки или угле-графитового стержня, диаметром 1-2 мм. На катод накладывается опорное напряжение -500 мВ от источника постоянного тока (батарейки). Этот потенциал, соответствует первой волне ЭВ кислорода в слабо протонированных растворах. Датчик подключен к измерительно-задающему устройству через микросхему, обеспечивающую индикацию тока деполяризации каждые 5-7 секунд, а также возможность установления диапазона шкалы. Перед началом работы датчик калибруют, погрузив его в буферный раствор (0,5 М фосфатный буфер, рН = 6,86). Показания на цифровом табло с помощью резистора на корпусе измерительно-задающего устройства устанавливают на «0».

Затем в буферный раствор вводится дозируемый объем раствора вещества-антиоксиданта, например аскорбиновой кислоты, определенной концентрации, и показания прибора с помощью второго резистора устанавливают на «100». С помощью откалиброванного прибора производят измерения АОА других биопрепаратов. Таким образом, антиоксидантная активность растворов веществ может быть измерена в процентах относительно аскорбиновой кислоты (или другого антиоксиданта). Небольшие габариты задающе-измерительного устройства позволяют разместить его на запястье правой руки оператора с помощью ремешка-«репейника».

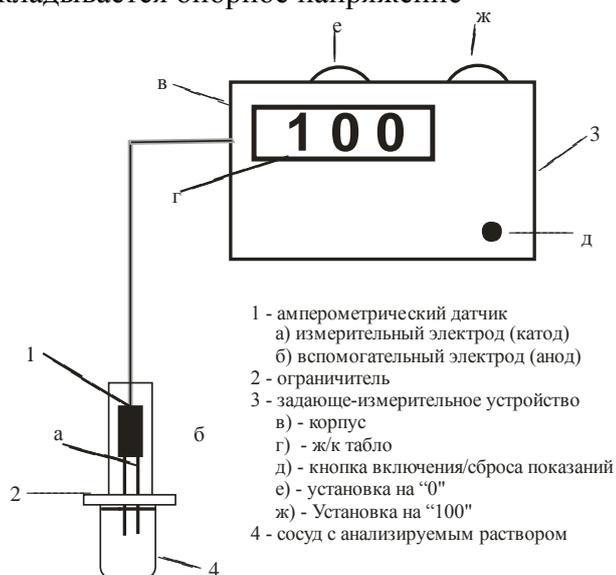


Рис.1. Амперометрический датчик для измерения САОА

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕИЗВЕСТНОЙ ПРОБЫ

Гринштейн И.Л., Землянкина А.С., Коркина Д.А.
ООО «Аналит Продактс», Санкт-Петербург, ds@analit-spb.ru

В различных производственных и научно-исследовательских областях актуальна задача определения элементного состава неизвестной пробы. В работе предложен подход к решению этой задачи с применением комплекса методов – рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Для выбора оптимального алгоритма анализа были исследованы несколько групп образцов различного типа: почвы, ферросплавы (ферромолибден, ферросиликомарганец и марганцевая руда), медно-никелевые руды, апатитовые концентраты, твердые бытовые отходы, люминофоры на основе ZnS, сталь. Для получения первоначальной информации о составе неорганической части образца использовался метод РФА. Содержание органической части определялось потерями при прокаливании. Кроме того, на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре полуколичественно измеряли содержание углерода и кислорода. Метод ИСП-АЭС использовали для более точного определения основных компонентов и примесей. К методу ААС с электротермической атомизацией прибегали в случае необходимости уточнения результатов или для определения очень низких концентраций ряда элементов. Для каждого типа объектов подбирался оптимальный способ пробоподготовки к анализу на ИСП-АЭС и ААС: кислотное разложение в открытой или микроволновой системе, сплавление. Для учета возможных матричных и спектральных влияний готовили градуировочные образцы из высокочистых реактивов, воспроизводящие содержание основных элементов в пробе.

На основе полученных данных была разработана схема комплексного исследования состава неизвестной пробы методами РФА, ААС и ИСП-АЭС. Предложенный подход позволяет наиболее эффективно провести точный количественное определение состава образца. В зависимости от задачи (диапазон концентраций анализируемых элементов, требуемых метрологических характеристик) схему можно модифицировать. Применение градуировочных образцов, учитывающих состав реальных проб для калибровки, позволяет эффективно бороться с возможными спектральными и матричными влияниями в методах ИСП-АЭС и ААС. Использование данного подхода удобно тем, что позволяет анализировать состав практически любого объекта, без какой-либо предварительной информации о нем.

№ 181
СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА ВЕРХОВЫМ ТОРФОМ

Жуйкова А.В.

Сургутский государственный университет, г. Сургут, leka_8989@inbox.ru

Верховой торф можно рассматривать как доступное и недорогое природное сырье для получения эффективных сорбентов по извлечению ионов тяжелых металлов из водных растворов. Сорбционная способность связана с наличием в его структуре широкого круга различных функциональных групп, таких, например, как карбоксильные, фенольные, аминные, амидные, спиртовые и др. Это создает основу для избирательного концентрирования неорганических ионов различной природы и их разделения в водных растворах.

Цель работы заключается в исследовании процессов концентрирования меди и кобальта верховым торфом Восточно-Сургутского месторождения из водных растворов.

Сорбцию ионов меди(II) и кобальта(II) природным сорбентом проводили в статических условиях в течение одного часа. Концентрацию ионов в водном растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью полярографа АВС 1.1.

Выявлено, что особенностью кинетики сорбции ионов является: 1) колебательный процесс количественного извлечения меди; 2) колебательный процесс кинетики изменения кислотности среды, наиболее выраженный для ионов кобальта.

Кривые процесса сорбции рассчитывали с использованием кинетического уравнения изотермы Лэнгмюра с учетом существования в торфе двух центров сорбции, наличие которых доказано квантово-химическими расчетами. Рассчитаны кинетические, термодинамические и равновесные параметры процесса, значения которых указывают на возможность разделения ионов на данном типе торфа при их совместном присутствии. Результаты расчета для сорбции ионов меди и кобальта приведены в таблице.

Таблица 1.

Расчетные данные кинетических, равновесных и термодинамических параметров процесса сорбции ионов меди на верховом торфе

$k_{адс}^1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_{дес}^1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_{адс}^2 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_{дес}^2 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	K_p^1	K_p^2	ΔG_1 , кДж/моль	ΔG_2 , кДж/моль
Медь							
2,4	13,0	381,0	150,0	0,18	2,54	4,2	-2,3
Кобальт							
9,9	6,0	0,5	1,2	1,65	0,41	-1,2	2,2

где $k_{адс}^1, k_{адс}^2, k_{дес}^1, k_{дес}^2$ – константы адсорбции и десорбции, K_p^1, K_p^2 – константы равновесия $\Delta G_1, \Delta G_2$ стандартные значения энергии Гиббса для первого и второго центров соответственно.

Показано, что доля извлечения ионов приближается к 100 % при исходных концентрациях меди – $1,3 \cdot 10^{-4}$ М и кобальта – $9,9 \cdot 10^{-4}$ М.

Приведена математическая модель процессов изменения рН водных растворов при сорбции ионов меди и кобальта. Показано, что при сорбции ионов меди и кобальта наблюдается уменьшение кислотности среды, что обусловлено ионообменным взаимодействием с функциональными группами, содержащими ионы водорода.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫМ СЕНСОРОМ

*Зяблов А.Н., Дунаева М.А., Дуванова О.В., Хальзова С.А., Селеменев В.Ф.
Воронежский государственный университет, г. Воронеж, alex-n-z@yandex.ru*

Синтетические красители в настоящее время широко применяются во всех отраслях промышленности, фармакологии и т.д. Обладают значительными технологическими преимуществами по сравнению с большинством натуральных красителей, их смеси позволяют получить цвета и оттенки, которые не удастся создать с помощью индивидуальных красителей.

Широкое применение синтетических красителей связано с их высокой устойчивостью к изменениям pH среды и действию кислот, стабильностью к нагреванию и свету, большой окрашивающей способностью, легкостью дозирования, устойчивостью окраски при хранении продукта.

Целью данной работы явилась идентификация пищевых красителей в продуктах питания пьезосенсорным методом. Объектом исследования был выбран синтетический краситель Понсо 4R (E124), который входит в состав некоторых газированных напитков.

E-124 - потенциальный канцероген, который способен вызывать аллергические реакции, провоцирует приступы астмы, может вызвать онкологические заболевания.

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол 35°25') с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц. Сенсоры модифицировали полимером с молекулярными отпечатками понсо 4R (E124). Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов использовали полимеры на основе частично имидизированной полиаминокислоты (ПАК) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва.

Для построения градуировочного графика готовили стандартные растворы понсо 4R в диапазоне концентраций от $6 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-1}$ мг/мл. Градуировочный график для понсо 4R описывается уравнением прямой вида $\Delta F = -0,0957 \cdot c + 0,486$, $R^2 = 0,995$. Найденная концентрация понсо 4R в напитке по пьезосенсорному методу равна 0,06 мг/мл.

Проверку правильности определения понсо 4R с помощью модифицированного пьезорезонансного сенсора выполняли методом «введено – найдено», а также методом тонкослойной хроматографии. Для определения понсо 4R методом тонкослойной хроматографии использовали систему элюентов этанол - бутанол - 25% аммиак - вода в соотношении 3:3:0,4:0,1. Найденная концентрация понсо 4R в напитке по методу тонкослойной хроматографии равна 0,07 мг/мл.

Разность результатов определения понсо 4R пьезорезонансным сенсором и методом тонкослойной хроматографии не превышает 10 %.

Таким образом, разработана методика идентификации синтетического красителя E124 с помощью пьезоэлектрических сенсоров, который не требует дорогостоящего оборудования и длительной пробоподготовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение №14.В37.21.0804

№ 183
ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫМ СЕНСОРОМ

*Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Говорухин С.И., Володина Л.В., *Калач А.В.*
Воронежский государственный университет, г. Воронеж, duvanovaov@mail.ru
**Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России*

В некоторых технологических процессах важен постоянный контроль состава различных смесей. Для анализа в режиме реального времени широко применяется проточно-инжекционный анализ, в котором в качестве детектора может быть использован пьезокварцевый сенсор.

Цель работы - разработка и создание установки для проточно-инжекционного определения олеиновой кислоты с пьезокварцевым детектором.

Была создана установка, на основе блока автоматического дозирования БАД-35 от ионного хроматографа. На выходе из которой помещена ячейка с пьезокварцевым детектором, соединенная с частотомером. Это позволило непрерывно регистрировать частоту колебаний пьезосенсора.

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол $35^{\circ}25'$) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц. Сенсоры модифицировали полимером с молекулярными отпечатками олеиновой кислоты. Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов использовали полимеры на основе частично имидизированной полиаминокислоты (ПАК) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва.

В начале эксперимента емкость с элюентом подключали к перистальтическому насосу, выставляли скорость потока жидкости и, дождавшись установления стабильных показаний частотомера, посредством шестиходового крана блока дозирования вводили анализируемую пробу и регистрировали показания частотомера.

В качестве элюента была выбрана водно-этанольная смесь, в различных соотношениях, наиболее применимым признано соотношение вода-этанол 1:1, как дающая оптимальное соотношение стабильности нулевой линии и чувствительности. Эксперименты проводили с модельными растворами олеиновой кислоты, с массовой долей от 0.01 до 0,25. Такой выбор обусловлен содержанием кислот в маслах и жирах. Пробу подсолнечного масла, в связи с высокой вязкостью предварительно разбавили этиловым спиртом в соотношении масло:спирт - 1:9.

Ранее было установлено, что немодифицированный сенсор определяет валовое содержание жирных кислот в растворе. В случае модифицированного сенсора, аналитический сигнал, полученный после введения пробы подсолнечного масла, является сигналом олеиновой кислоты. Полученный результат анализа подсолнечного масла соответствует теоретическому содержанию олеиновой кислоты в масле.

Таким образом, разработанная установка позволяет детектировать олеиновую кислоту в растворах в проточном режиме, а использование селективных сенсоров дает возможность исключить стадию предварительного разделения смеси веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение №14.В37.21.0804

№ 185
АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ
ОСОБО ЧИСТЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ, ИТТРИЯ И НЕОДИМА

Евдокимов И.И., Пименов В.Г.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
Нижний Новгород, iliya@citydom.ru*

В настоящее время к химической чистоте оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), используемых в качестве прекурсоров оптических материалов, предъявляются жёсткие требования. В частности, содержание примесей таких распространённых элементов, как Al, Si, Ca, Mg, Fe, Cr, Cu, Mn, Co, Ni и др. не должно превышать $n \cdot 10^{-4}$ % мас. ввиду сильного влияния этих примесей как на свойства оптических материалов, так и на технологические процессы их получения. В соответствии с этим требуется разработка экспрессных методик определения примесей широкого круга распространённых элементов в оксидах РЗЭ на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас.

В настоящей работе исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для определения примесей в индивидуальных и смешанных оксидах церия, иттрия и неодима. Показано, что для достижения пределов определения примесей в пробах оксидов на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас. необходимо анализировать их ≈ 1 %-ные растворы. Возникающие при этом значительные матричные влияния (в том числе спектральные интерференции линий матричных РЗЭ и линий определяемых примесей) учтены применением градуировочных растворов и растворов холостого опыта, близких по матричному составу растворам проб. Предложен удобный способ их приготовления с использованием доочищенных растворов нитратов индивидуальных матричных металлов. Пределы определения примесей Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, V и Zn по разработанной методике анализа составили 10^{-5} - 10^{-4} % мас. Относительная суммарная стандартная неопределённость результатов анализа не превышает 0,04 при содержании примесей в анализируемых оксидах в 20 и более раз превышающих пределы определения. Правильность результатов анализа подтверждена методом добавок, варьированием аналитической навески и результатами сопоставительных анализов проб, выполненных методами атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и масс-спектрометрии с лазерным источником ионов и с индуктивно связанной плазмой. Достигнутые метрологические характеристики достаточны для контроля чистоты оксидов церия, иттрия и неодима – прекурсоров оптических материалов.

№ 187
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ВИМС
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ЖЕЛЕЗА (^{54}Fe , ^{56}Fe),
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В СИЛИКАТЫ

¹Шилобреева С.Н., ²Сарайкин В.В., ³Зиненко В.И., ³Агафонов Ю.А., ¹Бронский В.С.,
¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ) РАН,
Москва, Россия, vbronsky@gmail.com.

²ФГУП НИИФП им. Ф.В. Лукина

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук (ИПТМ) РАН

Определение и изучение распределения изотопов железа (^{54}Fe , ^{56}Fe), предварительно имплантированных в кварц (диэлектрик) и кристаллический кремний, проводилось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) на масс-спектрометре вторичных ионов IMS-4F фирмы SAMESA. Имплантация изотопов железа с энергией 85 кэВ и дозой $5.5 \cdot 10^{13}$ ион/см², с последующим облучением образцов ионами Н⁺, Не⁺ с энергией 40 кэВ и дозами $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² соответственно проводилась как в пленки, так и в массивные образцы силикатов. С этой целью использовались полупроводниковые монокристаллические подложки кремния (Si) и термически выращенные аморфные пленки диоксида кремния (SiO₂) толщиной 300 нм на кремниевой подложке, а также кристаллы кварца.

В работе рассматриваются методические проблемы определения и изучения распределения примесей изотопов железа, водорода и гелия в пленках и массивных образцах диэлектриков, приводятся условия анализа этих элементов методом ВИМС. Особое внимание уделяется математической обработке получения профилей концентраций изучаемых элементов, а также верификации результатов теоретического моделирования с помощью программ SUSPRE и SRIM распределения этих элементов с полученными методом ВИМС экспериментальными данными (рис.)

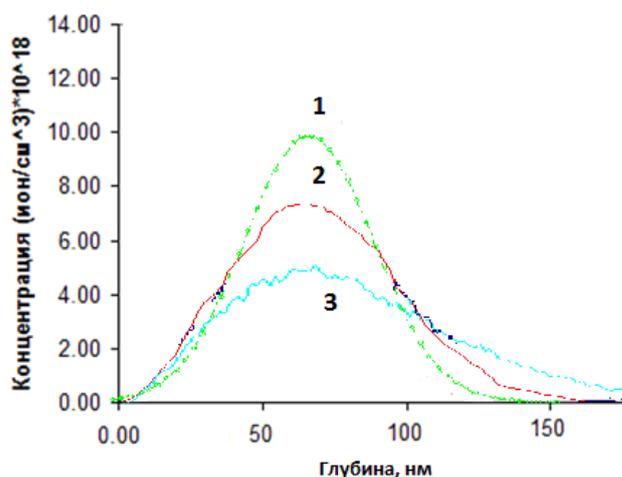


Рис. Пример верификации расчета распределения изотопа железа, внедренного в кремний, по программам SUSPRE (кривая 1) и SRIM (кривая 2) с полученными методом ВИМС экспериментальным распределением ^{54}Fe (кривая 3) в кристаллическом кремнии.

Полученные методом ВИМС результаты распределения железа позволили оценить существенную роль радиационно ускоренной диффузии в миграции атомов железа под воздействием ионов Н⁺, Не⁺ в монокристаллическом кремнии, в тоже время радиационные и термические воздействия практически не влияют на перераспределение атомов железа в аморфном SiO₂.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СШИТОГО ХИТОЗАНА И N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЕРРЕНАТ-ИОНАМ

Евдокимова О.В.¹, Зайцева М.В.², Пестов А.В.³, Печищева Н.В.¹

¹ ИМЕТ УрО РАН, 620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101;

² ФГАОУ ВПО УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19;

³ ИОС УрО РАН, 620990, Россия, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22;

evdokimova.olgav@gmail.ru

Рений – важный для промышленности рассеянный элемент, который обычно содержится в рудном сырье в крайне низкой концентрации. Поиск новых сорбентов, обладающих более высокой скоростью сорбции и селективностью по отношению к рению, чем уже существующие, является перспективным и актуальным направлением. В последнее время интерес вызывают сорбенты на основе полимерных материалов природного происхождения из-за невысокой стоимости, нетоксичности и возможности их модифицирования различными функциональными группами.

Данная работа посвящена исследованию сорбционных свойств модифицированных хитозанов по отношению к перренат-ионам. Объектом исследования являлись сшитые N-2-сульфоэтилхитозаны с различной степенью замещения атомов водорода аминогруппы (0.3, 0.5, 0.7, 1), а также сшитый хитозан со степенью дезацетилирования 0.2. Синтез сорбентов с последующей сшивкой глутаровым альдегидом был проведен в лаборатории органических материалов ИОС УрО РАН.

В данной работе изучалась зависимость сорбции перренат-ионов хитозанами из водных растворов различной кислотности, которая регулировалась с помощью буферных растворов различной природы. Содержание рения до и после сорбции определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра «Optima 2100 DV» («Perkin Elmer»). Было установлено, что наибольшая степень извлечения рения сшитым хитозаном ($R > 95\%$) наблюдается в диапазоне pH от 2.8 до 3.1 в ацетатном буферном растворе. Сульфозетилирование хитозана смещает оптимальные интервалы pH в более щелочную область (pH 4.0-4.5). Степень извлечения перренат-ионов N-2-сульфоэтилхитозанами при оптимальном значении pH уменьшается с повышением степени замещения атомов водорода аминогруппы ($R(0.3)=92\%$, $R(0.5)=84\%$, $R(0.7)=69.5\%$, $R(1)=6.2\%$).

Кинетическое изучение сорбции показало, что 30 мин достаточно для достижения равновесия между сорбентами и перренат-ионами. При оптимальном значении pH для изученных сорбентов были получены изотермы сорбции, которые описываются уравнением Ленгмюра. Исследовано влияние массы сорбентов на эффективность сорбции. Было признано, что оптимальные соотношения тв:ж - от 1:250 до 1:500, обеспечивающие извлечение более 90 % рения из растворов. Было изучено влияние концентрации сульфат-, хлорид- и нитрат-ионов (от 1 до 50 кратных молярных избытков), а также катионов меди (II), молибдена (VI) (от 20 до 1000 избытков) и марганца (VII) и магния (II) (от 1 до 200 избытков) на сорбцию перренат-ионов.

Изученные сорбенты показали хорошие кинетические характеристики, а также высокую степень извлечения рения из растворов. Дальнейшие исследования могут быть направлены на повышение селективности сорбентов к рению путем создания модифицированных сорбентов на основе хитозана.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума УрО РАН 13-3-НП-100 и РФФИ (13-03-96038) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ И АППАРАТУРЫ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.Г.Березкин, С.С.Хребтова, А.В.Чаусов, А.Б.Куликов
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва,
berezkin@ips.ac.ru

Разработана оптимальная конструкция сэндвич-камеры для высокоэффективного и ускоренного разделения, которая позволила существенно улучшить эффективность разделения и уменьшить его продолжительность. Для повышения эффективности камеры впервые было резко уменьшено расстояние между поверхностью адсорбционного слоя пластинки и крышкой S-камеры (до $d \approx 0,1-0,2$ мм). Разработана также новая улучшенная конструкция N-камеры для ТСХ. **Предложено использовать квазинепрерывную регистрацию хроматограмм в ТСХ.** В традиционной ТСХ процессы разделения и регистрации хроматограмм разделены. Показана принципиальная возможность периодической регистрации хроматограмм, получаемых уже в процессе первичного разделения. Предложенный нами подход принципиально позволил существенно упростить методику и ускорить процесс регистрации разделения с использованием видеоденситометра. **Разработан новый вариант двумерного разделения.** Для улучшения разделения в п-мерной хроматографии целесообразно дополнительно на втором этапе разделения использовать наибольшее число селективных подвижных фаз, используемых для вторичного разделения зон, образовавшихся в результате первого разделения. Поэтому перед проведением дальнейшего разделения, первично полученные зоны вырезали перпендикулярно к направлению первого разделения с целью их последующего селективного разделения; этот прием позволил существенно повысить общую разрешающую способность двухстадийного метода. **Показана перспективность использования методов фронтальной и вытеснительной хроматографии** для концентрирования примесей в ТСХ. Этот прием позволил существенно повысить чувствительность и селективность определения примесей.

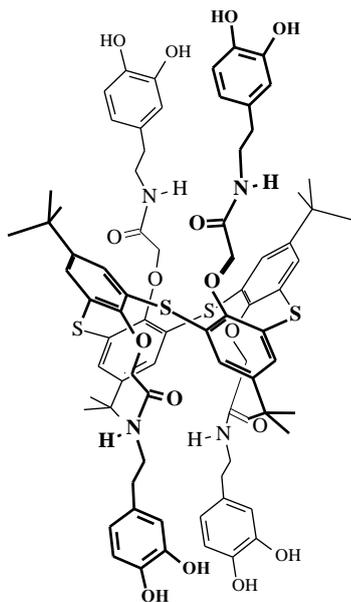
Новые подходы по развитию планарной хроматографии позволили расширить область практического применения этого важного метода и ускорить получение информации о разделении анализируемых смесей.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ГАЛОГЕНИД-ИОНЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

*Стойкова Е.Е., Сорвин М.И., Шамагсумова Р.В., Савельев А.А.,
Евтюгин Г.А., Будников Г.К.*

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Казань, Ekaterina.Stoikova@ksu.ru

Разработаны потенциометрические сенсоры на основе электрополимеризованного анилина с включением наночастиц серебра, получаемых путем химического восстановления нитрата серебра тиакаликс[4]ареном, несущим пирокатехиновые фрагменты в заместителях нижнего обода (рис.).



Предварительно показано, что в отсутствие серебра тиакаликс[4]арен не влиял на потенциал сенсора в присутствии хлорид-, бромид или йодид-ионов в широком интервале варьирования условий определения. Включение в состав поверхностного слоя наночастиц серебра среднего диаметра 20-25 нм, декорированных макроциклическим лигандом, приводило к появлению анионной функции потенциала в отношении указанных галогенид-ионов в интервале концентраций 0.1 М – 0.1 мМ. Проведена оптимизация состава слоя по количеству наночастиц серебра и условиям полимеризации анилина с целью получения максимально обратимого и чувствительного отклика к определяемым ионам. Характеристика покрытия с помощью электрохимического импеданса и прямой потенциометрии подтвердила включение элементного серебра в электроннообменные процессы, протекающие в слое полианилина. Сопоставление параметров чувствительности градуировочных функций сенсоров, содержащих различные количества компонентов слоя, показало возможность разделения

вклада хлорид-ионов, с одной стороны, и йодид- и бромид-ионов, с другой стороны. Для раздельного определения бромидов и йодидов предложено использовать массив из четырех сенсоров, различающихся составом поверхностного слоя. Методами математического моделирования показано, что в интервале концентраций 0.1-10 мМ сигналы сенсоров могут быть описаны простой аддитивной моделью. Рассчитаны регрессионные коэффициенты, показавшие на тестовой выборке данных погрешность предсказания концентраций индивидуальных ионов не более 12%.

Разработанные сенсоры апробированы в определении концентрации йодид-ионов в лекарственных препаратах («Йодомарин» и «Микройодид»), а также определении бромидов и йодидов в минеральных водах. Для независимого контроля содержания аналитов использовали ионную хроматографию (хроматограф ICS-5000, Dionex, с кондуктометрическим детектором).

Разработанные сенсоры могут найти применение в качестве средства предварительного контроля ионного состава минеральных и природных вод, а также лекарственных препаратов.

Исследования проведены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 12-03-00395-а)

№191
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ
МЕТОДОМ АЭС-ИСП ПОСЛЕ ДИФФУЗИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Тютюнник О.А
ГЕОХИ РАН, Москва, NMlab@geokhi.ru

Осмий является весьма важным для геохимии элементом платиновой группы. Разработанная ранее [1] и запатентованная экспрессная методика определения следовых количеств осмия в природных объектах не включала широкий круг анализируемых пород: силикатные породы и сульфидные руды. На основе уже существующего методического подхода и с применением нового современного оборудования разработаны оптимальные условия определения осмия в силикатных и сульфидных рудах включающего: вскрытие породы в закрытых сосудах в микроволновой системе MarsXpress (SEM Corp.); концентрирование элемента в диффузионных ячейках и определение его методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Концентрирование осмия основано на летучести его тетраоксида, который образуется во внешнем (окислительном) сосуде двухкамерной диффузионной ячейки после введения в него анализируемого раствора и компонентов окислительной смеси, диффундирует вследствие наличия градиента концентрации к внутренней (поглотительной) камере и улавливается там поглотительной смесью.

Применение на первом этапе микроволнового излучения позволило сократить время нагревания и разложения образцов с 5 часов (в автоклавной установке АНКОН-АТ, Россия) до 40 минут.

Для разложения образцов использовали смесь из «царской водки» и плавиковой кислоты, применяемую в классических вариантах разложения силикатных и сульфидных руд. Исследовано влияние «царской водки» (ранее в методике диффузионного концентрирования не применявшегося) на последующее концентрирование и определение осмия методом АЭС-ИСП. Мешающее влияние на основной линии Os 225.585 могут оказывать: Fe (225.586), Ir(225.581) и Cr (225.601), на линии Os 228,226 – W(228.22) и Sn (228.226), на линии Os (189.865) – Rh(189.889) и Se (189.86). Показано, что в образующемся концентрате содержания этих элементов находятся ниже их пределов обнаружения и определению осмия не мешают.

Правильность методики для силикатных пород определяли методом «введено-найденно». Для сульфидных руд использовали стандартный образец состава сульфидного медно-никелевого концентрата КН-1. Предел обнаружения осмия в растворе составляет 0,005 мкг/мл; интервал определяемых содержаний в образцах: 0,025-1,0 мкг/г; $S_r=0,08-0,12$.

Разработанная методика применена для определения осмия в силикатных фракциях Челябинского метеорита.

1. О.А. Тютюнник, И.Я. Кошечева, В.А. Орлова, Т.В. Шумская, С.А. Горбачева. Определение следовых количеств осмия в природных объектах //Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 982-987.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Дворкин В.И.¹, Болдырев И.В.²

¹ - *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва;*

² - *ААЦ «Аналитика, Москва. E-mail: dvorkin@ips.ac.ru*

Рассматриваются некоторые проблемы, связанные с метрологическим обеспечением химического анализа в промышленных, экологических и других практических лабораториях. Существующая ситуация с метрологическим обеспечением лабораторных исследований во многом неудовлетворительна.

О поверке. ФЗ 102 требует поверять средства измерений в сфере государственного регулирования. Фактически поверка требуется от любых аккредитуемых лабораторий. На самом деле поверка (и калибровка) не всегда необходима, особенно когда средство измерения «встроено» в методику, предусматривающую градуировку. Кроме того, поверка не гарантирует точных результатов в течение межповерочного интервала, что в особенности справедливо для сложных устройств (рентгеновских или ИСП – спектрометров, хроматографов и т.д.).

Аккредитация. Процедуры аккредитации, особенно выполняемой Росаккредитацией, становятся все более формальными - от лабораторий требуется масса документов, а суть дела отходит на второй план. Это связано, в частности, с тем, кто именно направляется в качестве экспертов в конкретной лаборатории. В мировой практике аккредитация в первую очередь опирается на мнение экспертов, их квалификацию. Отсюда и проистекает доверие заказчиков исследований – а это конечная цель аккредитации. Росаккредитация же думает в основном, как избежать обвинений в коррупции, и вместо того, чтобы выбирать компетентных экспертов, отбирает их случайным образом. Кроме того, пока критерии аккредитации не будут понятны зарубежным партнёрам, взаимное признание невозможно.

Терминологические вопросы. Обсуждаются понятия «неопределённость» и «прослеживаемость» и необходимость введения их в программы ВУЗов. Сейчас ни аналитики, ни потребители аналитической информации плохо понимают, что это такое. Кроме того, необходимо однозначное толкование терминов «концентрация», «содержание» и связанных с ними понятий.

Стандартные образцы (СО) являются основой метрологии химического анализа. Однако ФЗ 102 фактически остановил развитие системы СО в России, требуя проведения их испытаний – нигде в мире такие испытания не проводятся.

Нерешенность перечисленных проблем затрудняет развитие аналитики ведет к снижению конкурентоспособности национальной экономики.

№ 193
**МОНОЛИТНЫЕ КОЛОНКИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ:
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ**

А. Курганов

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект 29. kurganov@ips.ac.ru*

Современное развитие монолитных колонок началось в 90-х годах прошлого столетия и, за прошедшие 20 лет, они получили широкое распространение в высокоэффективной жидкостной хроматографии. В то же время в газовой хроматографии применение монолитных колонок очень ограничено и лишь несколько групп в мире занимается исследованиями в этой области. В докладе будут представлены результаты работы этих групп и отмечены основные черты современных монолитных колонок для применения в газовой хроматографии. Доклад охватывает как синтетические аспекты проблемы синтеза монолитов для применения в газовой хроматографии, так и оптимизацию условий работы монолитных колонок в газохроматографическом анализе. Особое внимание уделено влиянию давления в колонке и природы газа-носителя на результаты разделения. Отмечено, что монолитные колонки, обладающие оптимальной структурой монолита и используемые в оптимальных условиях, позволяют получать высокоэффективные разделения с ВЭТТ на уровне 20-40 мкм и производительностью до 2000 т.т./сек, что делает их перспективными кандидатами для применения в качестве колонок второго измерения в двумерной газовой хроматографии.

А. Kurganov, Monolithic column in gas chromatography // *Analytica Chimica Acta* 775 (2013) 25– 40

**МОНОЛИТНЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ ОЛИДИВИНИЛБЕНЗОЛА
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

А.А. Курганов, В.Е. Ширяева, А.А. Королев, Т.П. Попова
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 29. e-mail: kurganov@ips.ac.ru

Изучен новый тип капиллярных колонок, заполненных монолитным блоком пористого органического полимера на основе полидивинилбензола (ДВБ), для использования в газо-жидкостной хроматографии. Синтез монолитного блока полимера производится непосредственно в капиллярной колонке по методике разработанной и описанной нами ранее [1]. В результате проведенных исследований были подобраны условия для получения эффективной колонки на основе ДВБ. Полимеризационную смесь готовили растворением инициатора (2,2'-азодиизобутиронитрил в количестве 1% масс. от количества мономера) в смеси мономера (ДВБ) и порообразователя (смесь додеканола-1 и толуола в соотношении 27:4 по объему). Для проведения полимеризации кварцевый, предварительно силанизированный, капилляр под вакуумом заполняли полимеризационным раствором, концы капилляра запаивали и колонку помещали в водяной термостат. Температура полимеризации 75^oC, время полимеризации 1 час. По окончании полимеризации колонку промывали метанолом с целью удаления остатков полимеризационной смеси. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, (ВЭТТ) составляет 20-25 мкм, что на порядок лучше, чем у классических полых капиллярных колонок. Сочетание высокой эффективности колонок и небольшой длины колонок делает возможным проведение высокоскоростных газохроматографических анализов. Так, например, смесь легких углеводородов была разделена за время чуть большее минуты, а смесь сорбатов различной природы (спирты, кетоны, сложные эфиры, циклический углеводород, алкилбензолы и нитрил уксусной кислоты) элюируется за время меньше семи минут.

[1] Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.//Ж. физ химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1290.

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АНТИХОЛИНЭСТЕРАЗНОГО ДЕЙСТВИЯ

Гуликова Д.К., Гайнуллина Э.Т., Понсов М.А., Рыжиков С.Б., Фатеенков В.Н.

Научный центр Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации. Москва. E-mail: era-gaj@rambler.ru

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет. Москва. E-mail: sbr@rambler.ru

Признание угрозы применения отравляющих веществ в террористических целях повышает ответственность за обеспечение химической безопасности населения. Так, применение зарина в токийском метро в террористических целях в 1995 году привело к необходимости срочной оценки степени заражения окружающей среды. В чрезвычайных ситуациях в Российской Федерации для мониторинга объектов окружающей среды на содержание фосфорорганических токсикантов (ФОТ) используют войсковые химические лаборатории и газосигнализаторы, в которых применяется колориметрическая модификация биохимического метода (БХМ). Однако эта модификация БХМ не соответствует современным требованиям и прежде всего – по времени формирования аналитического сигнала». Целью данного исследования является разработка экспресс-способа определения ФОТ с использованием бутирилхолинэстеразы с квантовой меткой бромидом этидия (БХЭк) в бессубстратной модификации БХМ, отвечающего современным требованиям по скорости формирования аналитического сигнала. В активном центре БХЭ имеются два участка связывания лигандов: участок ацилирования у основания канала активного центра, с которым связываются конкурентные ингибиторы, и периферический анионный участок (Р-участок) связывания обратимых ингибиторов – у входа в канал активного центра. Однако и те, и другие на первом этапе связываются с Р-участком с образованием соответствующих комплексов. Некоторые обратимые ингибиторы являются флуорогенами, а также увеличивают скорость необратимого ингибирования холинэстеразы. К их числу относится бромид этидия, который использовался в данной работе в качестве квантовой метки бутирилхолинэстеразы лошади. Первая стадия многостадийного взаимодействия БХЭк (E) с ФОТ (I_n) идет с очень большой скоростью с образованием фермент-ингибиторного комплекса EI_n . Одновременно будет происходить диссоциация комплекса БХЭ с бромидом этидия, что приведет к тушению флуоресценции реакционной системы. Именно на этой стадии в данной работе регистрировали аналитический сигнал при воздействии ФОТ на БХЭк. Эффективность предлагаемого подхода к разработке экспресс-метода определения необратимых ингибиторов холинэстеразы подтверждена в работе на примере регистрации времени формирования аналитического сигнала при воздействии инсектицида параоксона на БХЭк лошади, которое не превышало 10 с. В исследованном интервале концентраций реагентов зависимость интенсивности флуоресценции аналитической системы от концентрации параоксона (x) носит линейный характер и может быть представлена уравнением:

$$I_{фл} = (87.6 \pm 1.4) - (5.5 \pm 0.1)x \text{ отн. ед., } n=5, P=0.95.$$

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать вывод о перспективности использования предлагаемого подхода к созданию экспресс-метода определения необратимых ингибиторов холинэстеразы на основе БХЭ с квантовой меткой бромидом этидия, отвечающего современным требованиям по скорости формирования аналитического сигнала.

№ 196
**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННЫХ
ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

Крылов В. А.^{1,2}, Созин А.Ю., Чернова О.Ю.¹

¹*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
г. Нижний Новгород, E-mail: k658995@mail.ru*

В настоящее время повышенный интерес проявляется к простым веществам, в том числе к изотопно-обогащённым, с предельно низким содержанием примесей. Особенности изотопно-обогащённых высокочистых летучих веществ являются низкие концентрации примесей, близость свойств примесей и основных веществ, а также присутствие в них соединений недоступных в индивидуальном состоянии, в том числе изотопно-смещенного состава. По этим причинам эффективное газохроматографическое определение примесей в изотопно-обогащённых высокочистых веществах возможно с использованием селективных детекторов: атомно-эмиссионного, пламенно-ионизационного, масс-спектрометрического, электронозахватного, термоионного, пламенно-фотометрического, фотоионизационного. Газохроматографическое разделение примесей практически всегда проводится в капиллярных колонках высокой разделительной способности с химически стабильными неподвижными фазами или селективными сорбентами на основе углерода или модифицированного диоксида кремния. Методом хромато-масс-спектрометрического анализа нами впервые исследованы изотопно-обогащенный силан ($^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$) и герман ($^{74}\text{GeH}_4$) высокой чистоты. Для анализа использованы хромато-масс-спектрометр Agilent 6890/MSD 5973N и хроматограф ЦВЕТ-800. Обнаружено 56 примесных компонентов. Впервые идентифицированы алкилсиланы, полисиланы, фторсилоксаны, гексафторид серы, ксенон, сероуглерод и бензол, имеющие изотопно-смещенный состав и недоступные в индивидуальном состоянии. Рассмотрены факторы, ограничивающие возможности количественного газохроматографического анализа нестабильных веществ. Это представительный отбор пробы и установление ложных примесей, образующихся в процессе газохроматографического анализа. Количественный анализ проводили методом абсолютной градуировки. Определение веществ, недоступных в индивидуальном состоянии, основывалось на связи чувствительности анализа с сечением их ионизации. Пределы обнаружения примесей составляют $2 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ мол. %, что в 8-20 раз меньше приведенных в литературе.

Соковиков Я.В.

Представительство АО Шелтек АГ (Швейцария), Москва, Yaroslav.Sokovikov@scheltec.ru

Фирма PerkinElmer, одна из крупнейших в мире производителей аналитического оборудования, широко известна своими инновационными достижениями в этой области. В настоящее время фирма производит приборы для неорганического анализа, молекулярной спектроскопии, газовой и жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии, термического анализа.

Многолетний опыт разработки и производства приборов для атомной абсорбции воплотился в новом ААС **PinAAcle 900** – компактном универсальном спектрометре. Для более простых применений и для сложных условий эксплуатации предлагаются спектрометры **AAAnalyst 200/400**. В области многоэлементного анализа хорошо зарекомендовали себя ИСП-эмиссионные спектрометры серии **Optima 8x00**, имеющие отличные аналитические характеристики при минимальном (среди аналогичных приборов) расходе аргона, благодаря применению новейших технологий. ИСП масс-спектрометры серии **NexION** с технологией универсальной ячейки позволяют решить практически любые задачи в области неорганического анализа. Для решения задач в области инфракрасной спектроскопии предлагаются спектрометры **Spectrum Two** – универсальные, компактные, с возможностью работы вне лаборатории и со всеми приставками для ИК-Фурье спектроскопии. Спектрометры серии **Frontier** позволяют решать любые исследовательские задачи в средней, ближней и дальней ИК-областях, а в сочетании с ИК-микроскопами **Spotlight** и системой ИК-изображения **Spotlight 400** проводить анализ микрообъектов и микровключений в макрообъекты. Прецизионные спектрометры серии **Lambda x50** являются мировым стандартом, как в области сертификации, так и в оптических измерениях. Для рутинных измерений используются УФ/Вид спектрофотометры серии **Lambda x5** и люминесцентные спектрометры серии LS 45/55, хорошо зарекомендовавшие себя в лабораториях различных предприятий. Системы **Flexar** обеспечивают решение задач для ВЭЖХ и ультра-ВЭЖХ благодаря широкому выбору насосов и детекторов, в том числе и масс-спектрометрических – ква-друпольного **SQ300** и времяпролетного **AxION**, который может работать с системой прямого ввода DSA. Газовые хроматографы **Clarus** комплектуются под задачи заказчика, в том числе масс-спектрометрическим детектором **SQ8** и различными приставками. На основе ГХ **Clarus** построены специализированные анализаторы для сложных применений. В области ТЕА компания PerkinElmer известна своей уникальной системой калориметрии по компенсации мощностей - DSC8000/8500, для более простых задач применяются калориметры по тепловому потоку DSC4000/6000. Системы синхронного (ТГ/ДСК) анализа STA6000/8000 позволяют проводить одновременный ТГА и ДСК анализ при температурах до 1600° С и анализ продуктов разложения на ИК-Фурье спектрометре и на ГХ-МС системе **Clarus SQ8** с помощью интерфейсов TL 8000/9000. Для динамического механического анализа предлагается гибкая система DMA8000. Состав органических веществ определяется CHNSO анализатором.

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ**

Крылов В.А.^{1,2}, Волкова В.В.¹, Бочкарева Л.В.¹, Мосягин П.В.¹, Савельева О.А.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых РАН

г. Нижний Новгород, E-mail: k658995@mail.ru

Концентрирование традиционной жидкость-жидкостной экстракцией требует больших объемов экстрагентов, которые являются дорогостоящими, а зачастую и очень токсичными. Эффективность концентрирования также невысока, особенно при извлечении примесей из малых объемов образцов. Кроме того, миниатюризация техники эксперимента является тенденцией развития естественных наук, аналитической химии в том числе. В связи с этим получили развитие методы микроэкстракционного концентрирования. Микроэкстракционное концентрирование позволяет обходиться капельными объемами экстрагента (1-50 мкл). В настоящее время используются три разновидности микроэкстракционного концентрирования – классическая капельная экстракция (капля на кончике иглы), капиллярно-мембранная экстракция и экстракция с диспергированием экстрагента. Классическая капельная экстракция существует более пятнадцати лет и имеет несколько вариантов реализации, основным из которых является концентрирование из большого объема (0.5 мл - 4 мл) в каплю (0.5-2 мкл). В последние семь лет ей посвящено 34 % всех публикаций по микроэкстракционному концентрированию. Появление капельно-мембранного подхода связано с необходимостью повышения стабильности экстракционного процесса (28 % публикаций). Еще большими потенциальными возможностями обладает концентрирование с диспергированием экстрагента. Доля публикаций по этому методу составляет 38 % и продолжает увеличиваться. Этот способ экстракции позволяет резко повысить скорость массообмена и, следовательно, экспрессность анализа и величину коэффициента концентрирования примесей. Проведены обширные исследования по изучению влияния природы экстрагента и методов его диспергирования, солевых добавок, перемешивания, температуры и других факторов на эффективность микроэкстракционного концентрирования. Микроэкстракционное концентрирование органично сочетается с самыми различными аналитическими окончаниями: газовой хроматографией, хромато-масс-спектрометрией, жидкостной хроматографией, атомной абсорбцией, масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой, эванесцентной спектроскопией, УФ-спектроскопией. Первоначально микроэкстракцией концентрировали органические вещества. В последние годы метод расширил свои возможности и все чаще применяется для концентрирования металлов, металлоорганических соединений и некоторых металлоидов. Увеличивается также и число матриц, из которых экстрагируют примеси. Это не только вода разнообразного происхождения, но и фруктовые соки, плазма крови, моча, топливо и др.

В работе приведены оригинальные экспериментальные материалы по микроэкстракционному концентрированию хлорорганических веществ, полициклических ароматических углеводородов и полихлорированных бифенилов. Достигнутые пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения этих веществ с микроэкстракционным концентрированием составляют 10^{-10} - 10^{-12} мас. %.

СПОСОБ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ МЕТОДОМ ГХМС ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ

*Фатюшина Е.В., Буслаева Е.Ю., Ткачев С.В., Шалыпина А.Я.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31, E-mail: fat@igic.ras.ru*

Работа посвящена разработке способа анализа растворов сложного состава, образующихся в результате взаимодействия сверхкритических спиртов и неорганических соединений (оксидов металлов и неметаллов, сложных оксидов, солей различных соединений). В процессах восстановления оксидов (в том числе оксида графена) и солей различных элементов, в том числе и сложных солей, всегда образуется ацетон.

В ряде случаев, когда нет прямого свидетельства процессов превращения вещества в твердой фазе или оно является затруднительным в силу ряда причин (например, недостаточное количество образца для исследования методом РФА), наличие косвенного свидетельства - ацетона является незаменимым. В остальных случаях, наличие ацетона является подтверждением процессов восстановления, обнаруженных другими методами.

Суть разработанного способа состоит в определении ацетона в матрице близкикопящего сверхкритического изопропанола, подборе оптимальных условий аналитического контроля процессов восстановления, обеспечивающих селективность разделения перекрывающихся хроматографических пиков.

Запись спектров осуществляли в режиме экстракции ионной хроматограммы и селективном детектировании характеристических линий, т.е. не по полному ионному току, а по наиболее характерным для данного вещества ионам. Такая хроматограмма, в отличие от обычной, содержит пики лишь тех компонентов, в масс-спектрах которых есть такие ионы. Критерием отсутствия процесса восстановления оксидов и сложных солей являлось отсутствие одного хроматографического пика характеристического иона ацетона в пределах 0,02 мин времени удерживания при наличии всех других пиков.

Этот способ позволил достичь большей чувствительности анализа, так как накопление сигнала происходило только по выбранным ионам. Диапазон определяемых содержаний в режиме полного сканирования составлял 0.05 – 10000 мкг/мл, в режиме селективного мониторинга выбранных ионов 0.005 – 10000 мкг/мл. Погрешность определения не превышала 10% и 5% на уровне определяемых концентраций 0,005-0,5 и 0,5 –1000 мг/мл, соответственно.

Работа выполнена на хромато-масс-спектрометрической системе фирмы "Agilent" (США), состоящей из квадрупольного масс-анализатора Agilent 5973, газового хроматографа Agilent 6890.

Разработанный способ хромато-масс-спектрометрии можно использовать для поиска, идентификации и количественного анализа вещества с известным масс-спектром в составе сложной смеси с высокой долей достоверности.

№ 200
ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Власов Ю.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, sensor2000@vk5346.spb.edu*

Первая работа, в которой описывалось создание «электронного языка» и где впервые появилось это название для мультисенсорной системы, была опубликована нами в 1995 г. [1] в материалах конференции Eurosensors IX. Созданию данного аналитического устройства предшествовал длительный период почти в 90 лет исследований в области различных типов химических сенсоров. Заманчивая идея создания селективного сенсора (отсюда название первых химических сенсоров—«ионоселективные электроды») на практике реализовывалась лишь в отдельных случаях (стеклянный электрод, лантанфторидный электрод, иммуносенсоры). Решение проблемы селективности стало возможно с применением электронного языка, где использовались слабоселективные сенсоры. Определение электронного языка можно дать следующим образом [2]: «Электронный язык—это аналитический инструмент для качественного и количественного анализа многокомпонентных жидких сред различной природы, состоящей из массива (набора) слабоселективных химических сенсоров с перекрестной чувствительностью и использующий для обработки сигналов от данной мультисенсорной системы различные математические методы распознавания образцов (искусственные нейронные сети, нечеткая логика и др.». История создания электронного языка тесно связана с историей достижений в различных областях естественных наук: «электронный мозг» (1943 г.), искусственный интеллект (1957 г.), установление механизма действия органов вкуса (нобелевская премия по медицине, 2004 г.). В электронном языке искусственным путем воспроизводятся процессы отклика неселективных рецепторов (сенсоров) человека на вкусовые характеристики и с помощью компьютерных программ моделируется работа нейронных сетей головного мозга (этими особенностями объясняется биологическое происхождение названия «Электронный язык»). История создания электронного языка—это история создания и применения химических сенсоров, начиная с появления отдельных сенсоров (1906 г.) и до применения мультисенсорных систем («электронный нос», Персауд и Додд 1982 г.; сенсоры вкуса, Токо 1992 г.; электронный язык, Власов, Легин, А.Д.Амико, К.Ди Натали, 1995 г.). В них применяются последние достижения в области хемометрики. В докладе дается описание применения электронного языка для анализа вкуса и качества различных пищевых продуктов, для определения компонентов в агрессивных средах (отработанное ядерное топливо, ОЯТ), содержание урана в заброшенных шахтах и пр. Различные этапы создания и применения электронного языка и последние достижения в этой области описаны в ряде изданий [1,2].

1. Di Natale C., A. D'Amico, Vlasov Yu., Legin, Rudnitskaya A., Proc. Of the Intern. Conf. Eurosenso IX, 1995, Stockholm, Sweden, P.512.
2. «Химические сенсоры» (проблемы аналитической химии, Т.14) Ред. Власов Ю.Г., Изд «Наука», Москва, 2011, сс.399.

№ 201 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОАНАЛИТИКИ

Штыков С.Н.

Саратовский Государственный университет, Саратов shtykovsn@mail.ru

Термины “наноаналитика” и “наноанализ” появились чуть менее 10 лет назад, т.е. значительно позднее других многочисленных терминов, содержащих приставку “нано”, поэтому они не попали в различные терминологические нанотехнологические словари и глоссарии. Более того, эти термины первое время использовали только физики для названия своих лабораторий и используемых методов, таких как сканирующая туннельная, атомно-силовая, просвечивающая электронная микроскопии, рентгеновская дифракция и т.д., целью которых было исследование морфологии и химический анализ поверхности, межфазных границ, а также определение размеров нанообъектов. С 2007 года эти термины начали использовать и химики-аналитики для обозначения области, связанной с применением наноматериалов в различных традиционных методах разделения и определения веществ и в химических сенсорах [1-4]. Систематизация и анализ литературы, затрагивающей разные аспекты применения в анализе нанообъектов и нанотехнологий, привели к необходимости разработки *концепции* наноаналитики, позволяющей выделить её в отдельную область химического анализа [5, 6]: “Наноаналитика – раздел аналитической химии развивающий принципы и методы применения в анализе нанотехнологий и особых свойств вещества в наноразмерном состоянии”. Исходя из этого определения, к наноаналитике следует отнести применение жидких и твердых нанообъектов в качестве средства улучшения различных методов определения, разделения и концентрирования. Другая часть наноаналитики включает измерительные нанотехнологии, цель которых - определение размеров наночастиц, характеристика морфологии поверхности и межфазных границ и распознавание отдельных атомов и молекул на поверхности. К этому направлению примыкает и создание наноаналитического инструментария, реализуемое при взаимодействии физиков и химиков. К области нанотехнологий следует отнести также технологии, связанные с синтезом и модификацией новых наноматериалов и чувствительных слоев сенсоров. Наконец, последней областью является химический анализ самих наночастиц и других нанообъектов, который позволит улучшить качество наноматериалов и, следовательно, качество результатов анализа с их применением. Следует отметить, что область, обозначенная как “наноаналитика”, развивается очень быстрыми темпами. В год выходят десятки обзорных статей по всем указанным направлениям, посвященных не только применению нанообъектов в различных методах анализа, но и их применению для анализа различных пищевых, биологических объектов и объектов окружающей среды. Перспективы развития наноаналитики обширны и связаны как с дальнейшим развитием нанотехнологий и наноматериалов, так и разработкой таких специфических областей как анализ наночастиц и основы нанометрологии во всех ветвях наноаналитики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-00450а.

1. Proc. 10th Anal. Russian-German-Ukrainian Symp. (ARGUS'2007 - Nanoanalytics) / Ed. by S.N. Shtykov. Nauchnaya Kniga, 2007. 144 с.
2. Valcarcel M., Simonet B.M., Cardenas S. // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. P. 1881.
3. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 2. С. 92.
4. Золотов Ю.А. // Журн. аналит химии. 2010. Т. 65. № 12. С.1235.
5. Штыков С.Н. О концепции наноаналитики // XIX Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. В 4 т. Т.4: тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С.301.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИДОННЫХ, ПОРОВЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Гришанцева Е.С., Сафронова Н.С.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
геологический факультет, кафедра геохимии, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы,
E-mail: shes99@mail.ru*

В последние годы в связи с развитием электронной промышленности и нанотехнологий постоянно растет объем использования редких элементов в промышленности. Однако распространенность в природных водах, миграционные свойства и биогеохимические особенности редких элементов изучены недостаточно. В связи с этим в данной работе поставлена задача рассмотрения возможностей метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) для определения состава и концентраций неорганических компонентов в природных водах.

Выполнение элементного анализа природных вод методом ИСП-МС проводилось на масс-спектрометре ELEMENT-2 фирмы ThermoScientific. Определялись содержания следующих элементов: Li, Be, B, Rb, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ti, Pb, Bi, Th, U, Sc, V, Cr, Co, Ni, Ga. В качестве внутреннего стандарта использовали In. Для введения проб в ИСП горелку использовалась распылительная камера горизонтального типа с фторопластовым небулайзером. ИСП горелка использовалась для получения ионного потока для масс-спектрометра. Расход аргона в ИСП-горелке по основным рабочим каналам составляли: 16 л/мин., 0.86 л/мин. и 1.02 л/мин. для охлаждающего, рабочего, и подающего пробу аргона соответственно. Температура аргоновой плазмы 11000 К дает исключительно высокий коэффициент ионизации, что в свою очередь расширяет круг определяемых элементов и улучшает чувствительность метода. Для обеспечения низких фоновых концентраций элементов осуществлены следующие мероприятия. В автономную систему вентиляции и кондиционирования включен «нуль-фильтр», поглощающий тяжелые металлы. С помощью такого фильтра производилась и доочистка аргона. Для разведения проб использовалась вода, прошедшая очистку в системе деионизации (ультрафиолетовая обработка, микрофльтрация, обратный осмос, ионно-обменные смолы). Для консервации проб применялась азотная кислота квалификации ОСЧ, дважды прошедшая процедуру изопиестической перегонки. Измерения проводились в двух режимах разрешающей способности – низкой (400) и средней (4000). Для получения калибровок «сигнал-концентрация» применялся сертифицированный стандарт фирмы High Purity Standards HPS ICP-MS-68A с концентрациями всех элементов 10 ppm, из которого изготовлялась серия из 7 промежуточных стандартов от 1 до 10000 ppt. Пределы обнаружения (3 σ -критерий) от 0,01 до 8,0 нг/л в зависимости от элемента. Относительное стандартное отклонение от 0,2 до 34% в зависимости от элемента и его концентрации в пробе.

**ПРЕПОДАВАНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НА КАФЕДРЕ ГЕОХИМИИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ**

Сафронова Н.С., Гришанцева Е.С.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
геологический факультет, кафедра геохимии, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы,
E-mail: natasha@geol.msu.ru*

Студенты 3-го курса геологического факультета МГУ, обучающиеся по специальностям «Геохимия» и «Экологическая геология», после прохождения курса «Аналитическая химия» на химическом факультете, проходят обучение по курсу «Методы геохимических исследований». Курс включает в себя 8 лекций по атомно-эмиссионному спектральному анализу (АЭС), 3 лекции по масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), 4 лекции по атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и 3 лекции по рентгеноспектральному анализу (РСА). Параллельно с лекциями проходят практические занятия (4 часа в неделю) по каждому из направлений.

Лекционный курс по атомно-эмиссионному спектральному анализу включает в себя рассмотрение теоретических основ анализа; исторический обзор развития атомной спектроскопии; подробное рассмотрение всех источников возбуждения эмиссионных оптических спектров- пламена, дуговой разряд постоянного и переменного тока, искровой разряд, высокочастотная индуктивно-связанная плазма, тлеющий разряд, лазерные атомизаторы. Детально рассматриваются оптические схемы, используемых современных спектральных установок. Особое внимание уделяется регистрации спектров проб и стандартных образцов фотоэлектрическими полупроводниковыми приемниками излучения с зарядовой связью (ПЗС-детекторами).

Лекционный курс включает в себя рассмотрение всех метрологических параметров аналитических методов.

На практических занятиях по АЭС-анализу студенты обучаются работе на установках:

1. спектро-аналитический комплекс «АИ-3К-Резонанс» с фотоэлектрической регистрацией на девяти ПЗС-линейках при использовании программы SRW-2000 фирмы МОРС в оптическом диапазоне от 200 до 380 нм
2. атомно-эмиссионная установка, включающая полупроводниковый генератор и устройство введения проб в дуговой разряд методом просыпки-вдувания «Поток», многоканальный анализатор эмиссионных спектров, использующий 5 линеек фотодиодов, программный пакет «Атом 3.2» для оптического диапазона 405-455 нм.

Выполнение элементного анализа методом ИСП-МС студенты проводят на масс-спектрометре ELEMENT-2 фирмы ThermoScientific.

Лабораторные занятия по ААС методу посвящены знакомству с атомно-абсорбционными приборами мод.207 фирмы Hitachi, мод. ААС-3 фирмы Карл Цейсс Йена, определению ряда элементов в воздушно-ацетиленовом пламени и графитовых атомизаторах HGA-70 и ETA-3.

Освоение рентгеноспектрального метода проводится на портативных рентгенофлуоресцентных спектрометрах Thermo NITON FXL-950 и NITON XL3t GOLD, и на рентгеновском аппарате «Модуль-50».

СОРБЦИЯ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

*Синяева Л.А., Помазанова М.А., Назарова А.А., Селеменев В.Ф.
Воронежский государственный университет, Воронеж;
E-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru*

В настоящее время для выделения сложных БАВ применяются сорбционные методы. Ионный обмен – один из самых распространенных способов выделения полярных веществ. Однако в случае работы с ФЛ представляется интересным изучение сорбции ФХ не только на ионообменных носителях, но и на неионогенных смолах.

Целью настоящей работы явилось изучение процессов сорбции фосфатидилхолина на высокоосновных анионообменных сорбентах «АВ-17-8», «MN-102» и неионогенных сорбентах «Стиросорб» и «MN-202». Все из указанных сорбентов имеют в основе матрицу, представляющую собой сверхсшитый сополимер дивинилбензола и стирола.

В проведенных ранее работах было установлено, что ФЛ склонны к мицеллообразованию. ККМ для ФХ составляет 0,5 мг/мл. В связи с этим для определения ФЛ нами были выбраны два метода: спектроскопия в УФ-области (до ККМ) и ТСХ при концентрациях, превышающих ККМ. Фактор кислотности среды при этом необходимо учитывать только при работе с УФ спектрами ФХ.

Далее были построены изотермы сорбции ФХ изучаемых сорбентах при различных значениях рН. Построение изотерм сорбции проводили методом переменных концентраций. Все кривые имеют аналогичный общий вид и выходят на плато, что говорит об идентичном характере механизма сорбции исследуемого вещества. Отличие наблюдается лишь при сорбции ФХ при низких концентрациях.

При малых концентрациях ФХ в случае использования «Стиросорба» рН среды оказывает значительное влияние на величину предельной адсорбции: в нейтральной среде величина предельной адсорбции практически в два раза меньше, чем в кислой и щелочной средах, что может быть связано с изменением размера молекул за счет ионизации и различным из распределением внутри пор сорбента. Этот эффект наблюдается только на «Стиросорбе», тогда как на сорбентах серии MN рН среды не оказывает значимого влияния на сорбцию вследствие высокой пористости сорбентов.

При низких значениях равновесной концентрации на всех сорбентах, за исключением высокоосновного макропористого MN-102, наблюдается характерная картина мономолекулярной сорбции за счет взаимодействия неполярных остатков двух жирных кислот у ФХ и матрицы сорбентов. С повышением концентрации начинался процесс мицеллообразования, и в дальнейшем образуется второй слой мицелл ФХ.

Вид изотермы сорбции на макропористом сорбенте «MN-102» отличается от описанных выше кривых отсутствием перегиба в области низких концентраций вблизи ККМ. Это объясняется тем, что функциональные группы анионообменника, хоть и не участвуют в процессе сорбции, но влияют на координацию молекул внутри пор сорбента, в связи с этим процесс мицеллообразования как бы растягивается по концентрационной шкале. Вид изотерм сорбции на данном типе анионообменника напоминает обычные кривые мономолекулярной сорбции, однако величина предельной емкости и концентрации рабочих растворов явно свидетельствуют о полимолекулярном механизме.

Таким образом, нами доказано, что ФХ даже на ионогенных сорбентах присоединяется за счет физической адсорбции путем гидрофобного взаимодействия неполярной части молекулы и матрицы. При высоких концентрациях рабочих растворов наблюдается полимолекулярная сорбция. Присутствие в составе сорбента полярных ионогенных групп не влияет на механизм сорбции, однако оказывает влияние на скорость процесса мицеллообразования, вследствие чего может наблюдаться отсутствие перегиба на изотермах при переходе от мономолекулярной сорбции к полимолекулярной.

№ 205
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ
ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Захарченко Е.А., Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Моходоева О.Б.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва
polyorgs@mail.ru

Твердофазные экстрагенты (ТФЭ), получаемые импрегнированием твердых носителей лигандами, все больше используются в аналитической химии и радиохимии для концентрирования, разделения и выделения элементов [1]. Высокая сорбционная способность и избирательность извлечения элементов из растворов сложного состава, обусловленная комплексообразующими свойствами лигандов, обеспечивает возможность применения ТФЭ при решении различных аналитических и радиохимических задач. Важным достоинством ТФЭ являются широкие возможности выбора лигандов для импрегнирования, которые обеспечивают определенную селективность выделения микроэлементов, а также большое разнообразие твердых носителей и простой способ получения. Сорбционная способность ТФЭ и эффективность извлечения элементов зависят от условий их использования, а также от кинетических характеристик и устойчивости ТФЭ, что в значительной степени определяется свойствами носителей. В последние годы значительно расширились возможности использования новых типов твердых носителей, например, нашли применение новые высокопористые и мелкозернистые полимеры, нанокремниевые, мезопористые и комбинированные материалы. ТФЭ могут использоваться как в статическом, так и в динамическом режиме, а также обеспечивают возможность эффективного элюирования элементов.

В представленном докладе приведены экспериментальные данные по сорбционной способности новых типов ТФЭ, полученных на основе нанокремниевых материалов Таунит и полимерных носителей (высоко- и сверхсшитого полистиролов) с использованием азот- и фосфорорганических лигандов (КМФО, ТОФО, ТОДГА), а также ионных жидкостей (фосфониевого и имидазолиевого типа) [2, 3]. Особое внимание уделено способам импрегнирования твердых носителей, который обеспечивает получение устойчивых в кислых средах ТФЭ, и условиям подготовки ТФЭ для последующего применения, в том числе с использованием микроколонок [3]. Выбор лигандов и условия извлечения определены из конкретных задач: для выделения благородных металлов – 1-3М HCl, для выделения актинидов и редкоземельных элементов – 3М HNO₃.

Экспериментальные данные показали высокую эффективность полученных ТФЭ. Определены режимы сорбционного извлечения и десорбции в статических условиях и с использованием стандартных микроколонок [2, 3]. Разработанные способы могут быть использованы для избирательного выделения радионуклидов из азотнокислых растворов и благородных металлов из солянокислых растворов при их определении.

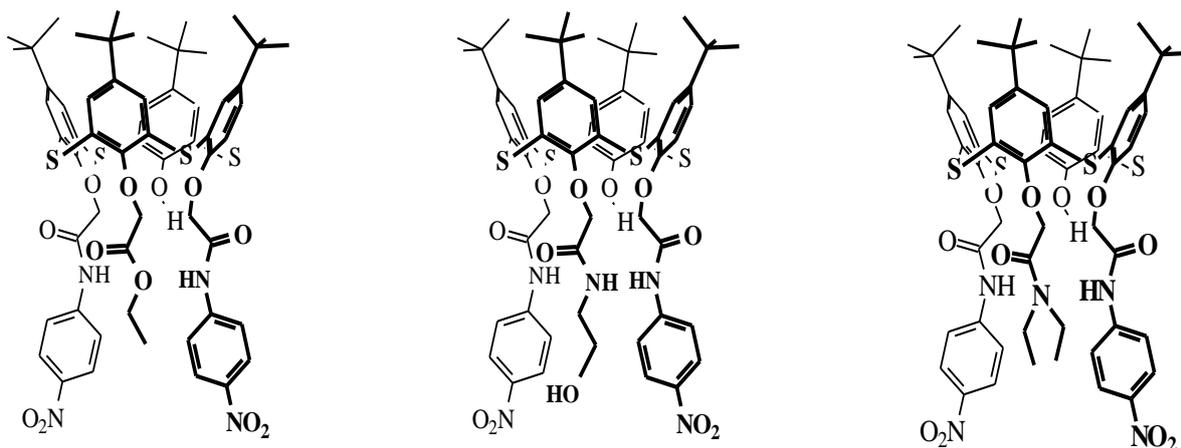
1. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А. // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С. 34-41.
2. Моходоева О.Б., Никулин А.В., Мясоедова Г.В. и др.// Ж.аналит.химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 589-595.
3. Захарченко Е.А., Маликов Д.А., Молочникова Н.П. и др. // Радиохимия, в печати

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 9 и гранта РФФИ 11-03-01111.

№ 206
ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТ-ИОНОВ
НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИОНОФОРОВ

Белякова С.В., Стойкова Е.Е., Сорвин М.И., Евтюгин Г.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Казань, belyakova_05@inbox.ru

Разработаны потенциометрические сенсоры, включающие в качестве ионофоров тиакаликс[4]арены с заместителями нижнего обода, несущими *n*-нитрофениламиидные фрагменты. Для включения рецепторов в состав сенсоров использовали послойное осаждение компонентов полимерной мембраны на стеклоуглеродный или печатный графитовый электрод, модифицированный полианилином.



Контроль условий осаждения полианилина осуществляли по pH-чувствительности его потенциала в интервале pH=3.0 ... 7.0. Нанесение полимерной мембраны проводили из раствора в ТГФ с последующим высушиванием пленки при комнатной температуре. Проведена оптимизация состава мембраны по содержанию ионофора, пластификатора и липофильной соли в зависимости от природы ионофора. Разработанные потенциометрические сенсоры демонстрируют устойчивый обратимый сигнал на карбонат-ионы при pH 9.0-10.0 с временем отклика 15-20 с. Границы определяемых содержаний составили 0.1 М – 0.1 мМ при наклоне 19-31 мВ/рС.

Определены коэффициенты селективности разработанных сенсоров в отношении ряда анионов органических и неорганических кислот методами смешанных и отдельных растворов. Несмещенные коэффициенты селективности $\log K_s$ составили для ацетат-иона - 0.8...-1.6, гидрофосфат-иона -1.2...-2.4, салицилат-иона -0.7...-4.16, хлорид-иона -1.2...-2.5, фторид-иона -0.65...-4.62, роданид-иона -0.66...-5.22. В ряду исследованных ионофоров наибольшей селективностью отклика на карбонат-ион обладал тетразамещенный тиакаликс[4]арен в конформации «конус».

Разработанные потенциометрические сенсоры апробированы в качестве индикаторных электродов в осадительном титровании ионов бария и кислотно-основном титровании карбонатов и гидрокарбонатов. Проведено тестирование сенсоров в определении карбонатов и гидрокарбонатов в образцах столовых минеральных вод («Бон аква», «Волжанка», «Аква минерале»).

Исследования проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00395-а).

№ 208
**НОВЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ОБЩЕЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ:
АНАЛИЗ СЫВОРОТКИ КРОВИ**

Вохмянина Д.В., Карякин А.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,

E-mail: vokhmyanina@gmail.com

В современной медицине большое внимание уделяется проблеме окислительного стресса, являющегося одним из главных факторов риска при развитии сердечно-сосудистых и неврологических осложнений некоторых заболеваний, таких как диабет и почечная недостаточность [1]. Этот факт вызывает огромный интерес к антиоксидантам – веществам, способным снизить скорость окислительных реакций.

В качестве оксиданта предлагается использовать пероксид водорода, который, во-первых, присутствует в живых организмах и, во-вторых, достаточно стабилен, что дает возможность проследить за кинетикой его разложения под действием антиоксидантов [2]. Для мониторинга концентрации H_2O_2 предлагается использовать сенсоры на основе берлинской лазури, стабилизированной гксацианоферратом никеля [3], разработанные на кафедре аналитической химии.

В ходе работы предложен способ оценки антиоксидантной активности по кинетическим параметрам реакции разложения пероксида водорода. На примере анализа биологических добавок показана корреляция результатов, полученных предложенным способом и классическим методом, основанным на регистрации максимума спектра поглощения тиобарбитурат-активных продуктов перекисного окисления липидов.

В медицине критическим состоянием при многих заболеваниях является состояние гипоксии, поэтому была исследована возможность оценки этого состояния по общей антиоксидантной активности сыворотки крови. Искусственной моделью гипоксии является состояние спортсмена после теста на отказ. Показано, что антиоксидантная активность сыворотки крови спортсменов значительно возрастает после физической нагрузки, что может свидетельствовать о возможности применения предложенного метода для оценки гипоксии.

[1] American Diabetes Association. Diabetes Care, 1994, V. 17, P. 81-86.

[2] Karyakina E.E., Vokhmyanina D.V., Sazontova T.G., Sabitov A.N., Borisova A.V., Arkhipenko Yu.V., Tkachuk V.A., Zolotov Yu.A., Karyakin A.A. Talanta, 2009, V. 80, P. 749-753.

[3] Sitnikova N.A., Borisova A.V., Komkova M.A., Karyakin A.A. Anal. Chem., 2011, V. 83, P. 2359–2363.

Работа выполнена при финансовой поддержке госконтракта № 14.740.11.1374 Министерства образования и науки РФ и гранта РФФИ № 12-03-31794.

№ 209
ВИЗУАЛЬНЫЙ ТЕСТОВЫЙ АНАЛИЗ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Решетняк Е.А., Холин Ю.В.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
г. Харьков, пл. Свободы, 4, e-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua*

Для решения задач современного качественного и полуколичественного анализа широко используют тестовые методы. Скрининг массовых проб с использованием одного тест-образца направлен на быстрое обнаружение аналита и дает возможность определить, превышает или нет его содержание в пробе нормируемую (опасную) концентрацию. Применение цветовых шкал позволяет установить более точное содержание аналита в пробе. Однако до сих пор не существует единого подхода как к оценке метрологических характеристик методик тестового анализа, так и к терминологии.

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований и пути совершенствования метрологического обеспечения визуального тест-анализа. Сформулированы алгоритмы экспериментальной оценки пороговой концентрации в образце сравнения для бинарного тестирования ($c_{\text{сравн}}$), предела определения (c_{lim}) и предела обнаружения (c_{min}) тест-методик. Предложено характеризовать качество тест-системы значением относительной ширины интервала ненадежности, по которой априорно оценивается число наблюдений, необходимое для вычисления $c_{\text{сравн}}$ и c_{min} . Метрологические характеристики c_{min} и $c_{\text{сравн}}$ целесообразно определять по кривым эффективности, выражающим концентрационную зависимость частоты обнаружения аналита (для c_{min}) или частоты обнаружения различий сигналов от нормируемого и исследуемого образцов (для $c_{\text{сравн}}$) в интервале ненадежности. Пределом определения аналита с использованием цветовой шкалы предложено считать утроенное стандартное отклонение результата определения ($3s_c$), экспериментально оцененное вблизи c_{lim} . Установлено, что метрологические характеристики тест-систем зависят от типа материала носителя, от аналитической реакции и от условий наблюдения окраски. Эти заключения были сделаны при изучении более 20 тест-систем на основе реagentных индикаторных бумаг, пенополиуретана, желатиновой пленки, порошкообразной метилкремниевой кислоты и реagentных растворов.

Показано, что точность результата тестирования напрямую связана с используемой цветовой шкалой. При выборе оптимальной цветовой шкалы предпочтение следует отдать визуальному методу. Для представления результатов определения в визуальной колориметрии предложено применять статистику интервальных данных; рекомендуется указывать число параллельных определений, средний результат и интервал разброса результатов.

Для выявления отклонений от аддитивности аналитического сигнала в твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения и цветометрии предложено использовать статистические критерии $3s$ и t , ранее применявшиеся лишь в спектрометрии растворов; для проверки аддитивности общего цветового различия смеси аналитов, иммобилизованных на непрозрачных сорбентах, предложено применять χ^2 -критерий; в визуальной колориметрии предложено проверять аддитивность аналитического сигнала, используя эмпирический критерий, основанный на визуальной оценке пределов определения отдельных аналитов и их суммы.

№ 210
ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ МАТРИЦ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II)

Сторожева А.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург,
e-mail: biosphera@usfeu.ru

В работе систематизированы сведения о влиянии микроволнового излучения (МВИ) на сорбционные свойства натуральной (хлопок) и искусственных (вискоза и поликапроамид) матриц по отношению к ионам Cu(II) . Исследование кинетики и равновесия процесса сорбции ионов меди из ограниченного объема водных растворов ацетата меди (II) проводили в статических условиях при 293К. Концентрацию ионов металла в водном растворе до и после сорбции определяли спектрофотометрически, используя способность бензозолилформазанов образовывать глубокоокрашенные ($\lambda_{\text{макс.}}=600-720$ нм) внутриклеточные соединения (ВКС) с ионами Cu(II) .

Оказалось, что под действием МВИ (мощность 450 Вт, время облучения 20 с) натуральных и синтетических матриц сорбционная емкость волокон по отношению к ионам Cu(II) в среднем повышается на 23-25% и составляет $a_{\text{макс.}}=(0,16-0,26)$ мМ/г для поликапроамидных, на 3-5% для хлопчатобумажных ($a_{\text{макс.}}=(0,006-0,008)$ мМ/г) и на 10-12% для вискозных ($a_{\text{макс.}}=(0,076-0,083)$ мМ/г) матриц. Изменение сорбционной емкости матриц, по-видимому, происходит за счет повышения гидрофильности волокна и возрастания эффективной площади поверхности сорбента. Кроме того в ИК-спектрах исследуемых матриц отмечены структурные изменения полимеров после МВИ воздействия. При увеличении времени воздействия (30с, 40с, 60с, 80с, 120с) и изменение мощности (200, 500, 600 Вт) повышения сорбционной способности всех матриц не наблюдалось.

В процессе работы отмечено, что окраска ВКС на сухих поликапроамидных матрицах до МВИ воздействия составляет около 50% интенсивности ВКС на влажных подложках. После обработки МВИ интенсивность окраски матриц даже в высушенном состоянии соответствует интенсивности цвета ВКС, полученном в растворе.

Увеличение интенсивности окраски матрицы при повышении концентрации ионов меди позволило разработать методики определения ионов меди(II) на поликапроамидной матрице с «проявкой» растворами 1-фенил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)-(бензтиазол-(бензилбензимидазол-2-ил)-формазанов с пределом обнаружения токсиканта 0,05 мкг/см³.

Таким образом, использование МВИ-модифицирования тканевых матриц позволяет увеличить интенсивность цветового перехода, что повышает визуальную восприимчивость, тем самым снижая ошибку измерений.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ИНДИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДИАСОРБ-АМИН

*Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Прожерина А.М.,
Маслаков П.А., Липунов И.Н.*

*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург,
e-mail: biosphera@usfeu.ru*

Для экспресс-контроля водных объектов на содержание ионов токсичных металлов одним из перспективных направлений является использование органоминеральных адсорбентов. Отсутствие собственного поглощения в видимой области спектра и возможность прививки к поверхности кремнеземов функциональных групп, образующих при взаимодействии с ионами металлов окрашенные соединения, позволяет разрабатывать сорбционно-фотометрические и визуальные методики определения элемента непосредственно в фазе сорбента.

Иммобилизация новых комплексообразующих группировок на поверхности твердофазной матрицы осуществляется по механизму ионного обмена за счет электростатических взаимодействий между положительно заряженной аминогруппой силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин и диссоциированными сульфо-и гидроксигруппами 1-(4-сульфофенил)-, 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)- и 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазанов и сопровождается хромогенной реакцией.

Максимальное количество ($a_{\text{макс.}}$) закрепленных формазановых группировок определяется характером заместителей в фенильном фрагменте формазановой цепи. Так, при сорбции о-гидроксифенилзамещенных формазанов $a_{\text{макс.}}$ находится в пределах 0.012 – 0.015 ММ/г. Величина $a_{\text{макс.}}$ при сорбции 1-(4-сульфофенил)производных формазанов составляет 0.077 ММ /г. Изотермы сорбции данных формазанов имеют S-образный вид, который может быть обусловлен механизмом ионного обмена за счет электростатических взаимодействий в системе «матрица - этанольный раствор формазана».

Для объяснения установленной экспериментально большей эффективности сорбента при извлечении сульфофенилпроизводных формазанов из этанольных растворов проведен квантово-химический расчет системы сорбент-сорбат и показано, что силикагель ДИАСОРБ-250-амин обладает большим сродством к незамещенным сульфофенилсодержащим формазанам, которые прочнее удерживаются фазой сорбента, чем в случае о-гидроксифенилзамещенных лигандов.

При контакте с модифицированными силикагелями растворов солей Hg(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II) наблюдается изменение их окраски, что свидетельствует об образовании внутрикомплексных соединений на поверхности сорбента. Цветовые переходы, контрастность которых составляет 90-180 нм и зависит от природы иона-комплексообразователя, наблюдается уже при начальной концентрации металлов 0,04 мкг/мл.

Показана принципиальная возможность использования новых модифицированных сорбентов для экспресс-обнаружения и определения токсичных металлов в водных средах. С помощью компьютерной обработки созданы цветные шкалы, показывающие изменения интенсивности цвета сорбента в зависимости от концентрации ионов определяемых металлов. Высокая контрастность цветовой реакции дает возможность использования цифровой цветометрии, что позволяет автоматизировать и компьютеризировать определение содержания ионов металлов, устраняя субъективность оценки, повышая точность и экспрессность измерений.

№ 212
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ
ФЕНОЛОВ В ВОДАХ С ДИАЗОСУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Антонова Т.В., Вершинин В.И., Видимкина Ю.И.
ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
Россия, г. Омск, antonova_omgu@rambler.ru

Для экспрессной оценки состава и качества вод используют комплекс интегральных показателей. Величина интегрального показателя соответствует суммарному содержанию в воде аналитов определенного типа. Содержание фенолов оценивают по величине фенольного индекса (ФИ). По стандартной методике ФИ определяют фотометрическим методом в пересчете на стандартное вещество - простейший фенол C_6H_5OH после отгонки летучих фенолов с водяным паром и реакции образования хинониминных красителей с 4-аминоантипирином [1]. Метрологические аспекты определения фенолов недостаточно изучены.

Цель нашей работы: проверка правильности оценки суммарного содержания фенолов по величине ФИ и поиск альтернативных способов такой оценки. В качестве модельных фенолов использовали фенол, 2-метилфенол (о-крезол), 3-метилфенол (м-крезол), резорцин, нафтол-1 и нафтол-2. Оказалось, что определение фенолов разной природы по стандартной методике характеризуется разной чувствительностью. Зависимости оптической плотности от концентрации индивидуальных фенолов образуют «веер градуировок». Точность оценки суммарных содержаний однотипных аналитов должна зависеть от размаха веера градуировок и выбора стандартного вещества.

На модельных смесях известного состава проверена правильность оценок суммарного содержания фенолов по величине ФИ. Стандартная методика определения фенольного индекса с 4-аминоантипирином ведет к заниженным (иногда в несколько раз) оценкам суммарного содержания, что объясняется меньшей чувствительностью определения замещенных, многоатомных и бициклических фенолов по сравнению с простейшим фенолом. Использование в качестве стандартного вещества других фенолов не приводит к повышению точности оценки их суммарного содержания.

В качестве альтернативы предложен способ определения суммарного содержания фенолов по реакции с диазосульфаниловой кислотой (ДСК) [2]. Размах веера градуировок в этом случае значительно меньше, чем при спектрофотометрическом определении фенолов с 4-аминоантипирином. Дополнительным преимуществом предложенного способа является возможность определения суммарного содержания фенолов в природной и питьевой воде без предварительного экстракционного концентрирования. В пересчете на простейший фенол погрешность оценки суммарного содержания фенолов не превышает 25 % отн.

Литература

[1] Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.

[2] Сиггиа С., Ханна Дж. Количественный органический анализ по функциональным группам / Пер. с англ. А.П. Сергеева. М.: Химия, 1983. с. 77

№ 213
НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

*Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Кушинир А.А., Арустамов Я.Р., Ильин А.Н., Губин А.С.,
Зарытовских О.А., ¹Шаталов Г.В.*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
г. Воронеж, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru*

¹Воронежский государственный университет

Хлор- и нитропроизводные фенолов являются токсичными, трудно деградирующими техногенными приоритетными поллютантами. Несмотря на многолетние исследования, разработка способов определения фенолов в природных объектах на уровне микроконцентраций, является актуальной проблемой.

Непосредственное определение малых и следовых концентраций фенолов на уровне ПДК практически невозможно без предварительного концентрирования. Перспективно применение концентрирующих полимерных жидких и конденсированных сред, полученных на основе N-виниламидов. Присутствие в молекулах таких полимеров полярных карбонильных групп с высокой комплексообразующей способностью позволяет применять их для концентрирования гидрофобных и гидрофильных веществ.

Сорбционные методы остаются наиболее распространенными, продолжают активно развиваться.

Цель работы – оптимизация параметров синтеза новых сетчатых полимеров на основе N-винилпирролидона (ВП), N-винилкапролактама (ВК) и изучение их сорбционных свойств по отношению к нитро- и хлорфенолам, нафтолам, карбарилу.

Гидрофобные сорбенты получали радикальной сополимеризацией функциональных мономеров и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилат, ЭГДМА или дивинилбензол, ДВБ) в присутствии инициаторов полимеризации (динитрил азо-бис-изомаляной кислоты, ДАК или перекись бензоила).

Структура сорбента (удельная поверхность, объем пор), его сорбционная способность зависят от соотношения мономеров, природы растворителя, сшивающего агента и инициатора. Применение в качестве сшивающего агента ДВБ не эффективно, несмотря на то, что полученные сорбенты характеризуются большей удельной поверхностью. Меньшее расстояние между двойными связями в ДВБ, по сравнению с ЭГДМА приводит к увеличению стерических и конформационных ограничений на доступность полярных групп полимера. Сорбенты, полученные в присутствии ДАК более эффективны, что может быть обусловлено пороформными свойствами инициатора. Более редкая структурная сетка, с большим расстоянием между узлами, формируется для сорбента с исходным соотношением сомономеров 1 : 1. Большая способность сорбента к набуханию позволяет ему проявлять лучшие адсорбционные характеристики при извлечении и концентрировании полярных и неполярных органических веществ.

На сорбентах на основе ВП степень извлечения фенольных соединений на 10-15 % выше, чем на полимерах на основе ВК, что, по-видимому, обусловлено меньшей доступностью полярных групп звеньев ВК для комплексообразования с органическими молекулами из-за стерических и конформационных эффектов.

Разработан эффективный способ динамического сорбционного концентрирования фенолов из разбавленных водных растворов, обеспечивающий 500-кратное концентрирование.

Нежиховский Г.Р.

*Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева,
Санкт-Петербург, grn@b10.vniim.ru*

Применение метрологической терминологии в химическом анализе стимулируется возросшей потребностью общества в достоверной, пользующейся доверием информации о химическом составе различных объектов. Одновременно это обуславливает развитие самой метрологической терминологии. Специфика химического анализа отражается в расширении содержания основных метрологических понятий (*величина, измерение, точность измерений, неопределённость измерений, метрологическая прослеживаемость*), появлении новых понятий (*качественное свойство, метрологическая совместимость, коммутативность стандартного образца*).

Современное состояние метрологической терминосистемы представлено в выпущенном в 2008 г. (с исправлениями – в 2012 г.) третьем издании Международного словаря по метрологии (VIM 3). В подготовке этого издания словаря вместе с представителями ведущих международных организаций в области метрологии, стандартизации, аккредитации, физики и приборостроения, участвовали представители Международного союза чистой и прикладной химии и Международной федерации клинической химии и лабораторной медицины. В отличие от предыдущего издания (1993 г.) VIM 3 уделяет основное внимание понятиям метрологии, допуская возможность адаптации терминов в различных областях деятельности. Это полностью отвечает подходу, в котором количественный химический анализ рассматривается как специфическое (часто многоэтапное) измерение величины, характеризующей химический состав анализируемого объекта. Такой подход открывает путь к применению реализуемых в традиционных областях измерений универсальных принципов достижения сопоставимости (а, в идеале, и согласованности) результатов измерений.

VIM 3, наряду с терминологическими стандартами в области менеджмента качества и оценки соответствия, служит фундаментом для формулирования требований к компетентности лабораторий и правил их аккредитации. Это существенно расширяет круг лиц, заинтересованных в правильном применении новых метрологических понятий, и стимулирует появление соответствующих рекомендаций и методических пособий. На аналитиков и специалистов лабораторной медицины ориентирована серия рекомендаций, разработанных EURACHEM совместно с CITAC. Аналогичные по назначению документы разработаны IUPAC, EUROLAB, NIST, несколькими техническими комитетами ISO.

В России в настоящее время нет правовых и административных препятствий для применения метрологических терминов, принятых на международном уровне. Но нет и явно выраженного курса на гармонизацию. Идёт медленный процесс расширения нормативной базы, отдельные научно-исследовательские организации и производственные аналитические лаборатории накапливают практический опыт, новые термины проникают на страницы химических журналов. Существует много тормозящих факторов. Один из них связан с тем, что многие отечественные аналитические лаборатории действуют в сфере государственного регулирования и ориентируются на терминологию нормативно-правовых документов. Однако именно этот фактор может оказаться эффективным для ускорения гармонизации и преодоления наметившегося отставания. Весьма важна и позиция составителей учебных программ и квалификационных требований, а также разработчиков лабораторных информационных систем.

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ АНАЛИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕШАННЫМИ МИЦЕЛЛАМИ ПАВ

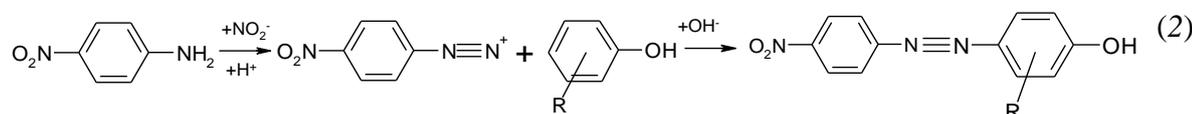
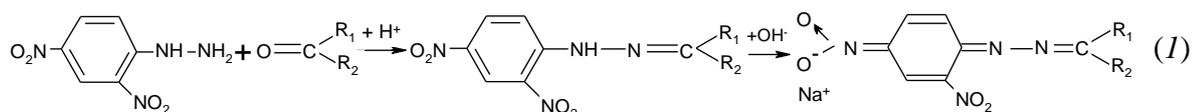
Доронин С.Ю., Бурмистрова А.А., Жестовская Е.С.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
DoroninSU@mail.ru*

Кислородсодержащие органические соединения (КОС) чрезвычайно разнообразны по свойствам и применению. Так, карбонильные соединения, фенолы находят широкое применение в химической, пищевой, медицинской и других отраслях промышленности. Большинство из них имеют низкие значения ПДК (например, бензальдегид - 5 мг/м³, резорцин - 0,1 мг/л). Актуальна разработка надежных и высокочувствительных, с одной стороны, и простых, экспрессных методик (вариант тест-определения), с другой, в различных объектах.

Определение большинства КОС связано с необходимостью получения их производных – интенсивно окрашенных аналитических форм, пригодных, например, для фотометрии. Повышение контрастности реакций и увеличение концентрации аналитической формы являются одними из основных факторов их применения при создании тест-средств, в цветометрии и т.п.

Рассмотрено два типа аналитических реакций определения КОС: образование аци-форм нитросоединений с 2,4-динитрофенилгидразином (аналиты альдегиды, кетоны, хиноны) – (1); реакция диазотирования 4-нитроанилина и последующее азосочетание с фенолами – (2).



где: R₁ - Alk, R₂ - H, Alk, R - OH, Alk.

Предложено применение смешанных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) неионного и катионного типов для получения pH-индуцированных (1 – 10 М NaOH) без нагревания мицеллярных фаз (методология экстракции на основе «точки помутнения») с целью концентрирования в них аналитических форм А, В и улучшения цветометрических характеристик реакций (1), (2). Применение указанной методологии в сочетании с реакцией аналитических форм А и В с мицеллами катионных ПАВ позволяет управлять аналитическими эффектами реакций: стабилизация аналитического сигнала в системах (1), повышение чувствительности определений для систем (2), уменьшение погрешности определений в обоих случаях, варьирование скоростей экстракции реагентов и аналитических форм.

Для тест-определения некоторых алифатических альдегидов, бензальдегида, ацетона, резорцина понижены пределы обнаружения в 3-4 раза по сравнению с фотометрическими методиками в среде ПАВ и на 1-2 порядка относительно известных в литературе фотометрических и экстракционно-фотометрических методик. Разработаны варианты колориметрического и цветометрического определения гептанового альдегида, бензальдегида, ацетона, 4-бензохинона в водных средах на уровне долей ПДК, резорцина в «Резорциноле».

**ТРИ НОВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦА СОСТАВА ГОРНЫХ ПОРОД:
ГРАНАТ-БИОТИТОВЫЙ ПЛАГИОГНЕЙС (ГБПГ-1),
СУБЩЕЛОЧНОЙ ГРАНИТ (СГ-4) И СЫННЫРИТ (ССН-1)**

Персикова Л.А., Васильева И.Е., Сулопарова В.Е., Шибанов В.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии
им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук*

г. Иркутск, E-mail: pers@igc.irk.ru

Коллекция стандартных образцов состава природных и техногенных сред, созданная в ИГХ СО РАН, широко известна в России и за рубежом [1]. Актуальность её пополнения новыми многоэлементными стандартными образцами (СО) состава горных пород обоснована рядом причин: недостаточным разнообразием метаморфических пород алюмосиликатного состава в отечественных и международных коллекциях геостандартов, проведением в рамках изучения проблем рудообразования детальной классификации гранитоидов и псевдолейцитовых фельдшпатоидных сиенитов, а также естественной необходимостью обеспечения методов химического анализа средствами градуирования и контроля точности результатов.

ГСО состава гранат-биотитового плагиогнейса (ГБПг-1) представляет собой распространенные породы амфиболитовой фации, средний состав которых сопоставим с андезитами (диоритами) и гранодиоритами, но отличается более низкими содержаниями кальция. Материал образца был отобран на западном побережье острова Ольхон (оз. Байкал). Для получения аттестационных данных о составе образца ГБПг-1 был проведен межлабораторный эксперимент (МЛЭ), в котором приняли участие 24 лаборатории России, владеющие физическими, физико-химическими и химическими методами анализа. Кроме МЛЭ, образец ГБПг-1 был использован в качестве объекта анализа 7-го раунда программы международного профессионального тестирования GeoPT, в котором приняли участие 76 геоаналитических лабораторий мира. В результате проведенных исследований были установлены содержания 51 элемента и компонента и получены ориентировочные характеристики ещё для 11 элементов.

Материалом для ГСО состава горной породы субщелочной гранит (СГ-4) явилась горная порода, отобранная в области гранитного массива в Северной Монголии. Вещество характеризуется высоко-калиевым низко-кальциевым составом и отличается повышенным содержанием щелочных, высокозарядных, редкоземельных и других микроэлементов, что является важным фактором для эффективного использования гранита СГ-4 в аналитических целях. В МЛЭ приняла участие 31 лаборатория России, что позволило установить метрологические характеристики содержаний 53 элементов и компонентов, для семи элементов – привести ориентировочные значения, а для десяти компонентов – справочные данные.

ГСО состава горной породы сыннырит (ССн-1) отличается высоко щелочным алюмосиликатным составом с низкими содержаниями примесных элементов. Материал СО (плутоническая, лейкократовая порода) был отобран на массиве Сынныр, Северное Прибайкалье. 34 лаборатории России представили данные первичной аттестации (1988-1995 гг.). Дополнительный МЛЭ был проведен в 2003-2010 гг. Результаты, полученные за 20 лет, продемонстрировали стабильность вещества магматической горной породы, позволили обосновать их объединение в общие выборки и аттестовать содержания 36 элементов и компонентов, установить ориентировочные содержания – для 20, дать справочные – для 17 элементов и компонентов.

1. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред, разработанных в ИГХ СО РАН // <http://www.igc.irk.ru/Innovation/> [28.05.2013].

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОХРОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ И *трис*(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

Лавренова Л.Г.

Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева
 Научно-исследовательский Новосибирский государственный университет
 Новосибирск, E-mail: ludm@niic.nsc.ru

Хромотропные координационные соединения [1] – это вещества, способные изменять цвет под воздействием внешних условий: температуры (термохромизм), света определенной длины волны (фотохромизм), давления (пьезохромизм). В растворах такие соединения могут изменять цвет в результате процессов сольватации металла растворителем (сольватохромизм). В докладе будут рассмотрены методы анализа и исследования термохромных координационных соединений. Причины проявления термохромизма в комплексах различного состава могут быть разными, чаще всего это явление связано с искажением или изменением координационного узла. Это характерно, в частности, для комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II). Термохромизм в комплексах Fe(II) с полиазотсодержащими лигандами обусловлен тем, что они претерпевают термоиндуцированный спин-кроссовер (переход низкий спин \leftrightarrow высокий спин). Спин-кроссовер наблюдается при определенной силе поля лигандов в комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4 - d^7 , имеющих октаэдрическое строение координационного полиэдра. Термохромные соединения находят широкое применение в качестве термохромных индикаторов и термохромных меток в различных технологических процессах, для охраны ценных бумаг, культурных ценностей и т.д.

Нами проводится работа по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с двумя классами азотсодержащих лигандов – 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами. Получен представительный ряд поли- и трехъядерных соединений с 1,2,4-триазолом (trz) и его 4-замещенными производными (Rtrz) состава $Fe(Rtrz)_3A_n \cdot mH_2O$, где A – внешнесферный анион; n = 1, 2; m = 0-2, и $[Fe_3(Rtrz)_n(H_2O)_m]A_6$, где A - однозарядный анион; n = 6 или 8; m = 6 или 4 соответственно. Синтезирован ряд моноядерных комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном (HC(pz)₃) и *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном (HC(3,5-Me₂Pz)₃) состава $[FeL_2]A_n \cdot mH_2O$, где L = (HC(pz)₃) или (HC(3,5-Me₂Pz)₃), A - анион, n = 1, 2; m = 0-7. Кроме того, получен ряд разнолигандных комплексов железа(II) с данными лигандами и гетерометаллических комплексов с производными 1,2,4-триазола. Найдено, что в большинстве синтезированных соединений железа(II) наблюдается термоиндуцированный спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Спин-кроссовер сопровождается термохромизмом – при нагревании и охлаждении комплексы обратимо изменяют цвет от розового или малинового (низкоспиновая форма) до белого (высокоспиновая форма).

Соединения идентифицированы и охарактеризованы с использованием методов элементного анализа, электронной, ИК-, мессбауэровской, атомно-абсорбционной и EXAFS-спектроскопии, кулонометрии, стехиографического метода дифференцирующего растворения, РФА, РСА, статической магнитной восприимчивости, ДСК и вакуумной адиабатической калориметрии.

1. W. Linert, Y. Fukuda, A. Camard // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 218. P. 113.

Исследования частично проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВВЕДЕНИЯ МИКРОПРОБ
ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск
saprykin@niic.nsc.ru

Предварительное концентрирование представляет собой эффективный способ снижения пределов обнаружения примесей при анализе высокочистых веществ и функциональных материалов на их основе. При анализе высокочистых реактивов (воды, кислот и т.д.) для концентрирования примесей, как правило, используют упаривание, а при анализе твердых проб применяют отгонку основы. Концентраты микропримесей представляют собой раствор объемом не более 10 мкл или твердое вещество с массой остатка не более 1 мг.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) является распространенным методом количественного химического анализа. Стандартный способ введения проб в индуктивно связанную плазму (ИСП) – пневматическое распыление растворов, наряду с такими достоинствами, как простота, доступность и универсальность, имеет существенный недостаток: эффективность использования распыления не превышает 1-2%. Для ИСП-АЭС анализа концентраты примесей необходимо переводить в растворы объемом 3-5 мл, разбавляя их в 100-1000 раз. Такое разбавление концентратов приводит к снижению аналитического сигнала, повышению пределов обнаружения, возможности неконтролируемого загрязнения проб, дополнительному расходу высокочистых реактивов. По этой причине развитие высокоэффективных способов ввода проб в ИСП представляет актуальную задачу. К таким приемам относятся способы рециркуляции растворов и электротермического испарения проб (ЭТИ).

Действие системы рециркуляции растворов основано на возвращении неиспользованного раствора из распылительной камеры для повторной подачи в пневматический распылитель. Нами предложена конструкция системы рециркуляции, позволяющая снизить объем раствора, необходимого для проведения измерений, до 0,5 мл. Показана высокая стабильность аналитического сигнала определяемых элементов, проведена оценка аналитических возможностей метода ИСП-АЭС с использованием системы рециркуляции растворов.

Электротермическое испарение – альтернативный способ ввода малых объемом проб в ИСП. Для ЭТИ-ИСП-АЭС анализа необходимо всего несколько микролитров раствора, что позволяет исключить стадию разбавления концентратов. Изучено влияние параметров работы ИСП и температурной программы ЭТИ на величину аналитического и фонового сигнала определяемых элементов. Выполнено сравнение аналитического и фонового сигнала при вводе в ИСП растворов путем пневматического распыления и электротермического испарения. Показано, что использование электротермического испарения при анализе азотной кислоты с предварительным концентрированием примесей выпариванием обеспечивает снижение пределов обнаружения аналитов до 10^2 раз (до уровня $n \cdot 10^{-10}$ - $n \cdot 10^{-7}$) по сравнению с пневматическим распылением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН по Программе 8.

№ 221
ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКОЛОНКИ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ
ПРИ АНАЛИЗЕ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Соин Ан.В., Марютина Т.А., Савонина Е.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

эл. почта: savoninae@mail.ru

Нефтедобывающая промышленность составляет основу экономики России и в то же время является одной из наиболее опасных отраслей хозяйства по воздействию на окружающую природную среду. В результате аварий, а их в среднем насчитывается около 4000 в год, происходит загрязнение окружающей среды нефтью, а также подтоварными и сеноманскими водами, используемыми для поддержания пластового давления и обладающими агрессивными химическими свойствами.

Основное внимание при анализе загрязненных почв в районах нефтепромыслов направлено на определение нефтепродуктов. Применяемые на практике методы определения нефтепродуктов (НП) в почвах весьма трудоемки и длительны из-за необходимости осуществления сложной пробоподготовки пробы перед инструментальным анализом. Таким образом, весьма актуальной остается разработка новых эффективных способов извлечения НП из почв.

Динамическое экстрагирование в микроколонке специальной конструкции позволяет быстро и эффективно извлекать нефтяные углеводороды из загрязненных почв. Получаемый экстракт практически не требует дальнейшей очистки перед последующим анализом. Отделение полярных углеводородов, мешающих анализу возможно в режиме on-line с помощью специальных патронов с сорбентом (оксид алюминия). Помимо извлечения нефтепродуктов микроколонка может быть использована для пробоподготовки перед анализом загрязненных почв на содержание солей.

Изучены закономерности извлечения нефтепродуктов и неорганических анионов из почв в микроколонке. Оценено влияние массы образца, скорости потока экстрагента и природы загрязняющего вещества (органическое, неорганическое) на эффективность экстрагирования. Показано, что масса образца практически не влияет на результат экстрагирования, в то время как при снижении скорости потока экстрагента эффективность извлечения определяемых компонентов возрастает. В целом на пробоподготовку затрачивается не более 60 минут.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №12-03-00856 и Программы Президиума РАН №9.

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ФАЗ
В ПРОЦЕССАХ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ**

Почтарь А. А., Малахов В. В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

po4tar@catalysis.ru

Место стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) в современной аналитической химии определяет его уникальная безэталонная природа, возможность в одном или небольшом числе экспериментов быстро и с высокой чувствительностью определять в твердых многоэлементных многофазовых веществах стехиометрические формулы и количественное содержание кристаллических и аморфных фаз постоянного и переменного состава. Фазовый состав таких веществ может быть заранее неизвестным и включать новые, еще не известные фазы.

При анализе методом ДР смесей твердых фаз химических соединений, соответствующие кинетические зависимости растворения этих соединений - после стехиографических расчетов - представляют в виде последовательных пиков индивидуальных фаз. Взаимное расположение и временной профиль таких пиков определяется термодинамическими и кинетическими особенностями процессов ДР. Решая аналитические задачи, необходимо учитывать и то, и другое. В такой ситуации, как это принято в хроматографии, разделительные свойства процессов ДР целесообразно характеризовать их селективностью и эффективностью. Селективность разделения характеризует расстояние между максимумами пиков дифференциальных кинетических кривых растворения смеси фаз, а эффективность разделения – форму (временной профиль) этих пиков – их размытость, асимметричность и интенсивность.

Обсуждаются физико-химические факторы, приводящие к изменчивости всех свойств твердых фаз неорганической природы с одинаковой стехиометрией их элементного состава, но с различной реальной структурой. Эти факторы приводят к пространственной неоднородности состава и структуры твердых фаз и определяют временной профиль кинетических зависимостей процессов их растворения. Приведены и обсуждаются результаты математического моделирования динамических процессов растворения смесей твердых фаз, отражающие зависимость селективности и эффективности разделения смесей фаз от их дисперсности.

Приведены примеры применения стехиографического метода ДР для определения проявлений пространственной неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов. Специальное внимание уделено применению метода ДР для химического анализа многоэлементных твердых веществ и материалов, содержащих в своем составе наноструктурированные формы их различных компонентов. К таким объектам анализа относятся гетерогенные катализаторы, сорбенты и другие функциональные материалы в виде тонких пленок, а также в виде матриц с наноструктурированными формами на поверхности или в объеме этих матриц.

Работа выполнена при поддержке Президиума Российской Академии наук (Проект №8) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00093).

АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Цыганкова А.Р.¹, Лундовская О.В.², Сапрыкин А.И.¹

*¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук*

*²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
alphiya@niic.nsc.ru*

В настоящее время распространённым методом микроэлементного количественного химического анализа объектов различной природы, в том числе высокочистых веществ, является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Этот метод позволяет одновременно определять до 40 элементов в широком диапазоне концентраций, однако существует ряд ограничений. В ряде случаев, например при анализе соединений переходных металлов, редкоземельных металлов (РЗМ), из-за богатого эмиссионного спектра использование ИСП-АЭС требует тщательного выбора аналитических линий и оценки влияния основного компонента на уровень и профиль фонового сигнала. Целью работы является выбор условий и оценка метрологических характеристик анализа различных соединений РЗМ методом ИСП-АЭС, обеспечивающей определение максимально возможного числа распространённых примесей с наименьшими пределами обнаружения (ПО).

В работе использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 с распылительной камерой циклонного типа, спектральный диапазон 156-847 нм. Для обеспечения наименьших ПО аналитов регистрацию аналитического сигнала проводили в аксиальном режиме. Образцы подавали в ИСП в виде растворов распылителем типа SeaSpray. Процедура пробоподготовки включала растворение исследуемого образца в водном растворе минеральных кислот и доведение раствора до определённой концентрации элемента основы.

В результате выполненных исследований были выбраны аналитические линии, не подвергающихся спектральным наложениям со стороны матричных компонентов, и оптимизированы условия регистрации спектров, обеспечивающие наибольшее соотношение сигнал/шум. Для достижения наименьших ПО градуировочные растворы, приготовленные из многоэлементных стандартов, должны содержать такое же количество РЗМ, что и исследуемый раствор. Оценку ПО проводили по 3s-критерию.

Разработанные прямые ИСП-АЭС методики анализа РЗМ и их соединений позволяют определять 30-40 аналитов с пределами обнаружения в интервале $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-4}$ для большинства примесей. Методики значительно превосходят действующие методики ГОСТ по числу определяемых элементов, при этом значительно менее трудоёмки и более экспрессны.

Следует отметить, что основной проблемой при анализе РЗМ и их соединений остаётся определение примесей других РЗМ, для решения этой задачи целесообразно использовать метод масс-спектрометрии.

№ 225
КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ В АППАРАТУРЕ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

*Занозина И.И., Шабалина О.Е., Бабинцева М.В., Хлопцева Т.С.,
 Волкова Н.Е., Васильченко И.А., Занозин И.Ю.*
 ОАО «СвНИИ НП», г.Новокуйбышевск, e-mail: zanzoinaii@svniinp.ru

В связи с ухудшением качества нефтей, поступающих на НПЗ, и возникновением проблем, связанных с образованием отложений в технологическом оборудовании, актуальным является «расшифровка» состава отложений с целью предотвращения последних при дальнейшей эксплуатации технологических установок.

Из опыта работ сформировался определенный комплекс методов, позволяющий получить достаточную информацию о качественном и количественном соотношении ингредиентов в отложениях. К основным методам исследования необходимо отнести рентгеновский флуоресцентный спектральный анализ (РФА), ИК-Фурье-спектральный, ЖАХ, экстракцию, диализ, а также методы химического количественного и качественного анализа.

В качестве примера (см.табл.) приведены результаты исследований коррозионных отложений из ректификационной колонны К-2 установки первичной переработки нефти (Обр.1) и образцов отложений из реакторов блоков предгидроочистки установок каталитического риформинга (Обр.2,3).

Показатель	Содержание, % масс.		
	Обр.1	Обр.2	Обр.3
Зола (неорганическая часть)	48,9	39,22	83,2
Сера, (в том числе, элементарная)	8,2 (1,0)	12,28	6,81
Азот	Менее 0,005	0,50	0,07
Вода	9,4	1,07	0,07
Элементный состав	Fe, S, Cr - <i>целые</i> ; Cu, Ni, Cl - <i>десятые доли</i>	Fe, S - <i>целые</i> ; Ni, Cu - <i>десятые</i> ; Zn, Mo - <i>сотые</i> ; Mn, Ca, Cl - <i>тысячные доли</i>	Mo, S - <i>целые</i> ; Fe, Cu, P - <i>десятые</i> ; Sn, Ca - <i>сотые</i> ; Cr, Cl - <i>тысячные доли</i>
Качественный состав неорганической части	Оксиды, сульфаты, хлориды	Оксиды, сульфаты, сульфиды	Оксиды, фосфаты, сульфаты, сульфиды
Органическая часть, в том числе:	40,7	59,71	16,73
- сульфоксидные смолы	-	0,15	-
- Смолистые соединения, полициклические ароматические и гетероциклические	7,6	12,28	6,81
- карбоиды, кокс	33,1	47,28	9,92

В каждом конкретном случае результаты комплексных исследований отложений в аппаратуре технологических установок имеют решающее значение в выборе направлений предупреждающих мероприятий.

РАЗРАБОТКА ИММУНОФЕРМЕНТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АФЛАТОКСИНА В1 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Урусов А.Е.¹, Петракова А.В.¹, Возняк В.М.², Жердев А.В.¹, Дзантуев Б.Б.¹

¹ *Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва; e-mail: urusov.alexandr@gmail.com*

² *ООО «ИЛ-ТЕСТ Пушино», Пушино*

Микотоксины, метаболиты плесневых грибов, являются одним из приоритетных классов токсичных контаминант сельскохозяйственной продукции. Использование для их контроля иммуноферментных методов анализа (ИФА) при низкой стоимости определения обеспечивает высокую специфичность и производительность. Однако сокращение продолжительности, снижение предела обнаружения, а также обеспечение возможности тестировать экстракты с высоким содержанием органических растворителей в конечной реакционной смеси являются существенными требованиями, определяющими конкурентоспособность ИФА по сравнению с альтернативными аналитическими методами.

Проведенное нами исследование было направлено на характеристику использования нанодисперсного оксида железа для иммобилизации антител при проведении ИФА афлатоксина В1 (АФВ1). Реализованный иммуноанализ основывался на конкурентном взаимодействии конъюгата АФВ1-пероксидаза и АФВ1 в пробе с иммобилизованными специфическими антителами и регистрации содержания АФВ1 в пробе, исходя из каталитической активности связавшейся ферментной метки. Магнитные свойства диспергированного носителя позволяют проводить специфические взаимодействия в объеме (исключая таким образом диффузионные ограничения) и затем быстро отделять образовавшиеся иммунные комплексы от непрореагировавших компонентов.

Разработана методика получения стабильной коллоидной суспензии магнитных частиц со средним диаметром 10 нм. Предложен метод конъюгации частиц со специфическими антителами, основанный на физической адсорбции. Определен оптимальный состав получаемого иммуносорбента – 25 мкг антител на 1 мг магнитных частиц. Показана возможность сокращения длительности специфического взаимодействия до 5 минут без значительного изменения аналитических параметров. Суммарная продолжительность анализа составляет 30 мин вместо 1,5-2 часов для традиционного ИФА.

Показана возможность проведения анализа в растворах с высокой концентрацией органических растворителей – до 20% метанола (максимально допустимая концентрация метанола при реализации традиционной схемы – 5%). Предел обнаружения АФВ1 – 10 пг/мл, что не уступает традиционному ИФА. Метод обеспечивает достоверное выявление контаминанта в экстрактах зерна и орехов.

Предложена альтернативная схема анализа с предварительной концентрацией анализируемого соединения, когда АФВ1 из большого объема реагирует с иммуносорбентом, а затем в малом объеме проводится взаимодействие с конъюгатом АФВ1-пероксидаза и детекция активности связавшейся метки. Данный подход позволил достичь предела обнаружения 1 пг/мл (в 10 раз ниже, чем в традиционном ИФА).

Значительное увеличение площади поверхности для иммобилизации реагентов, отсутствие диффузионных ограничений, быстрое и простое разделение компонентов, стабильность в водно-органических смесях обуславливают перспективность предложенных подходов, основанных на применении магнитных наночастиц, для детектирования широкого спектра контаминант пищевой и кормовой продукции.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (соглашение 8464).

**ПРИМЕНЕНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ
В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ФЛАВОНОИДОВ И САПОНИНОВ**

¹Сумина Е.Г., ²Сорокина О.Н., ¹Углова В.З.

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, SuminaEG@yandex.ru

²Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,
Саратов, Sorokina-O-N@yandex.ru

Методом жидкостной хроматографии изучено хроматографическое поведение некоторых биологически активных веществ (БАВ) в мицеллярных подвижных фазах.

В качестве объектов исследования выбраны флавоноиды (кверцетин и рутин) и сапонины (глицирризиновая и олеаноловая кислоты). Исследование хроматографического поведения БАВ проводили в водно-органических подвижных фазах (ПФ), содержащих ацетонитрил, 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 2-бутанол и мицеллярных подвижных фазах (МПФ), в состав которых входили ПАВ разного типа: катионные (хлорид цетилпиридиния (ЦПХ)), анионные (додецилсульфат натрия (ДДС)), неионные (третон X-100). Анализ объектов выполняли методами обращенно-фазовой жидкостной хроматографии в вариантах восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ) на коммерческих пластинах RP-18 (неполярная НФ), Полиамиде-6 (слабополярная НФ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на колонке Luna C18(2) (150*4.6 мм). Для сравнения эффективности и селективности разделения исследуемых соединений в МПФ и водно-органических ПФ использовали число теоретических тарелок (N), высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), разрешение (R_s) и коэффициент селективности (α).

Установлено, что независимо от *природы растворителя* увеличение его содержания в ПФ повышает подвижности и флавоноидов и сапонинов. Причиной этих эффектов, по-видимому, является образование водородных связей между молекулами сорбатов и органического растворителя в ПФ, что усиливает их перенос полярной подвижной фазой.

Исследование мицеллярных ПФ показало, что независимо от *природы и концентрации ПАВ* в водном элюенте хроматографические зоны всех сорбатов остаются на линии старта пластин ТСХ. Показано, что введение органического растворителя улучшает хроматографические характеристики кверцетина и рутина и их перенос в МПФ, что особенно ярко выражено в случае 2-пропанола. Аналогичные изменения наблюдались и для сапонинов. Основным положительным результатом модификации МПФ органическим растворителем является существенное улучшение формы зон сорбируемых веществ, увеличение числа теоретических тарелок в 2-4 раза и соответствующее уменьшение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Установлено, что чем гидрофобнее реагент (сорбат), тем сильнее он удерживается неполярной неподвижной фазой.

Выбор оптимальных подвижных фаз в ТСХ на основе ДДС подтвержден результатами исследований методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Показано, что в ВЭЖХ также наблюдается улучшение параметров эффективности и селективности разделения в 2-5 раз. Выявлены основные закономерности и особенности поведения сорбатов в модифицированных МПФ. Разработаны методики определения исследуемых веществ в пищевых продуктах и лекарственных препаратах растительного происхождения. В ТСХ значения S_r изменяются в интервале 0.02-0.09, в ВЭЖХ в интервале – 0.001-0.008.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 12-03-00450а.

№ 228
**ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ**

*Коржова Е.Н., Степанова Т.В., Смагунова А.Н.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, rfa@chem.isu.ru*

Перспективным методом определения тяжелых металлов в твердой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА), собранной на фильтр, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Сложность разработки методик РФА обусловлена отсутствием стандартных образцов (СО) состава сварочных аэрозолей.

Частицы ТССА имеют размер (D) менее 1 мкм и состоят из оксидов, фторидов, соединений типа шпинелей и силикатов, а тяжелые металлы, в основном, входят в состав шпинелей. Попытка синтеза шпинелей по известным методикам показала, что препаратированные порошки имеют переменный состав, что не позволяет использовать их для создания СО состава сварочных аэрозолей. Рассмотрена возможность использования для этой цели химических реактивов различных соединений металлов.

Разработана технология создания аттестованных смесей (АС) сварочных аэрозолей, собранных на фильтр, для градуирования методик РФА. Они представляют собой тонкие органические пленки, «носителем» аналитов является порошок материал, содержащий элементы, контролируемые в пробах сварочных аэрозолей. Экспериментально установлено, что при $D < 5$ мкм в качестве «носителя» допустимо использовать химические реактивы, тип соединения аналита не влияет на интенсивность рентгеновской флуоресценции. Стабильность изготовления АС характеризуется коэффициентом вариации, равным 2-5% в зависимости от элемента.

Созданные АС применены для выбора оптимального вида градуировочной функции при РФА проб, для которых поверхностная плотность излучателей варьировала в диапазоне от 4 до 16 мг/см²; содержание (A_i) элементов i в них изменялось от 1 до 500 мкг/см². Показано, что, при использовании способа прямого внешнего стандарта коэффициент вариации (V_0), характеризующий систематические погрешности результатов РФА, может достигать 20%. Для снижения величины V_0 предложено использовать эмпирическое уравнение вида:

$$A_i = a_0 + I_i (a_i + \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot I_j + a_{im} \cdot m), \quad (1)$$

где I_i , I_j – интенсивности аналитических линий определяемого i и влияющего j элементов; a_0 , a_i , a_{ij} , a_{im} – корректирующие коэффициенты, которые определяли, используя взвешенный метод наименьших квадратов при статистическом весе $v=1/A_i$

Применение уравнения (1) снизило величину V_0 в 5-10 раз в зависимости от состава пробы, что позволило разработать методику РФА сварочных аэрозолей. Градуировочными образцами служили пленочные АС, приготовленные на основе оксидов аналитов и соединений CaF_2 и SiO_2 , которые обычно присутствуют в ТССА. Предел обнаружения V, Cr, Mn, Fe и Ni равен 0,7; 0,6; 0,2; 0,2 и 0,1 мкг/см² соответственно. Коэффициент вариации, характеризующий повторяемость (V_r) результатов, изменяется от 1,3 до 7,1 %; внутрилабораторную прецизионность ($V_{Rл}$) – от 1,7 до 3,6 % в зависимости от аналита и диапазона его содержаний. Систематическая погрешность результатов РФА незначима.

Методика применена для определения Fe и Mn в пробах ТССА, отобранных на фильтры АФА-ВП-20. Правильность результатов РФА оценена с помощью стандартизированной методики фотометрического анализа сварочных аэрозолей [1].

[1] МУ 4945-88 Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). – М.: Рагор, 1988. – 169 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СВИНЦА СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛ-АЗО-ПИРОКАТЕХИНА.

Сенчакова И.Н., Селина Е.В., Оскотская Э.Р.
ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет», г. Орел
selina_e_v@mail.ru

Решение многих экологических проблем требует определения содержания тяжелых металлов на уровне их микроколичеств. Свинец обладает кумулятивным и пролонгированным действием, что вызывает необходимость определения его следовых количеств на уровне значительно ниже ПДК. Современные физико-химические методы анализа не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы или низких концентраций определяемого элемента.

Одним из наиболее перспективных и экологически выгодных методов является сорбционное концентрирование. Сорбционное концентрирование с применением полимерных комплексообразующих сорбентов (ПКС) обеспечивает извлечение элементов на 95-100% при анализе природных и технических объектов (природные и сточные воды, почва, минералы, горные породы, стали и сплавы) на уровне массовых концентраций $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-7}$.

Ранее уже были определены оптимальные условия процесса сорбции галлия, алюминия, индия группой ПКС – производных полистирол-азо-пирокатехина, содержащих в пара-положении к орто-дигидрокси группировке заместители различной природы (-NO₂, -SO₃H, -Br, -NH₂), а также установлен вероятный химизм комплексообразования. В данной работе представлены результаты исследований по изучению условий концентрирования свинца с использованием указанных сорбентов.

Цель работы заключалась в исследовании физико-химических свойств пяти моно- и дизамещенных сорбентов рассматриваемого класса и аналитических характеристик процесса сорбции ионов Pb (II). Использовалось оборудование: колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, иономер И-500, аналитические весы Ohaus Exploer, магнитная мешалка ММ-5.

Экспериментальным путем определены физико-химические характеристики сорбентов и их комплексов с исследуемыми элементами: оптимальная кислотность сорбции (pH_{опт}), время сорбции (τ, мин) и оптимальная температура (t, °С), полнота сорбции (R, %).

Сорбция элементов исследована в статических условиях; степень сорбции элемента (R, %) была определена по концентрации элемента после проведения сорбции в фильтрате и (или) в фазе сорбента. Величины pH_{опт} и pH₅₀ установлены по графикам зависимости степени извлечения элемента (R, %) от кислотности среды для каждого сорбента; оптимальное время и температура сорбции - при pH_{опт}. Сорбционная емкость сорбента по отношению к исследуемым ионам (СЕС_{Me}) определена из изотермы сорбции для исследуемой системы «сорбент-элемент».

Значение СЕС находится в интервале от 1,3 до 5,0 ммоль/г сорбента. Установлено, что количественная сорбция (R=100%) наблюдается при постоянном перемешивании в интервале pH 3 – 6, время сорбции 25 – 50 мин., оптимальная температура 20 ± 2 °С. При повышении температуры до 60 °С время сорбции сокращается незначительно (на 5-10 минут).

Полученные результаты положены в основу новой комбинированной методики предварительного концентрирования и последующего определения микроколичеств свинца в анализе природных и растительных объектов.

№ 230
СОВМЕЩЕНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ QuEChERS С ВЭЖХ-ДМД
ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ
АНТИБИОТИКОВ ХИНОЛОНОВОГО РЯДА И ХЛОРАМФЕНИКОЛА
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Н.М. Волкова, А.А. Тимофеев, В.Г. Амелин, А.В. Третьяков
ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»
(ФГБУ «ВНИИЗЖ»), Россия, 600901, г. Владимир, мкр. Юрьевец, E-mail: mail@arriah.ru
E-mail: candy7000@yandex.ru

Антибиотики хинолонового ряда – энноксацин (ЭНО), данофлоксацин (ДАНО), ломефлоксацин (ЛОМЕ), энрофлоксацин (ЭНРО), дифлоксацин (ДИ), оксолиновая кислота (ОКС) и хлорамфеникол (ХЛФ) часто используются в ветеринарии и животноводстве, поэтому остаточные их количества могут встречаться в пищевых продуктах животного происхождения. Употребление в пищу продуктов, содержащих остаточные количества антибиотиков, негативно сказывается на организме человека и, в связи с этим, их содержание нормируется. Согласно Приложению № 21 к СанПиН 2.3.2.1078-01 максимально-допустимые уровни остатков фторхинолонов в пищевых продуктах (молоко, печень, почки) не должны превышать 0,1- 0,3 мг/кг, дифлоксацина 0,4 мг/кг в мясе и 0,1 мг/кг в жире, данофлоксацина 0,03; 0,1; 0,05 мг/кг в молоке, мясе и жире соответственно, оксолиновой кислоты – 0,1 мг/кг в мясе и 0,05 мг/кг в жире, хлорамфеникол (ХЛФ) – 0,01 мг/кг во всех продуктах животного происхождения. В РФ отсутствуют нормативные документы по одновременному количественному определению остатков хинолонов и хлорамфеникола в пищевых продуктах.

Разработка эффективных методов для их определения является актуальной задачей. В настоящее время существует уже большое количество доступных способов контроля остаточных количеств антибиотиков в пищевых продуктах. Однако эти методы длительны и требуют на стадии пробоподготовки больших объемов токсичных органических растворителей для экстракции и концентрирования хинолонов.

Предложен способ одновременного определения 6 антибиотиков хинолонового ряда и хлорамфеникола в пищевых продуктах методом ВЭЖХ с диодноатричным детектированием: энрофлоксацина, данофлоксацина, ломефлоксацина, энрофлоксацина, дифлоксацина, оксолиновой кислоты и хлорамфеникола с использованием упрощенной, быстрой и безопасной пробоподготовки QuEChERS. Градуировочные характеристики линейны в диапазоне 0,05-10 мкг/мл ($R^2 \geq 0,99$) для каждого антибиотика. Пределы определения антибиотиков в пробах с учетом навески и концентрирования экстракта варьируются от 0,008 до 0,12 мг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,09. В большинстве проанализированных продуктов: мясо курицы, свинина, говядина, сыр, ветчина, печень говяжья, молоко, мед, яйца, - установлено превышение остаточных количеств фторхинолонов. Степень извлечения в зависимости от матрицы колеблется от 62 до 100 %. Продолжительность анализа составляет около 1 ч.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ НА КАЧЕСТВО СЫРЬЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

*Занозина И.И., Бабинцева М.В., Спиридонова И.В., Волкова Н.Е.,
Васильченко И.А., Занозин И.Ю., Плешакова Н.А.
ОАО «СвНИИИП», г.Новокуйбышевск, e-mail- zanosinaii@svniinp.ru*

При транспортировке нефти ее компоненты сероводород и летучие метил-, этилмеркаптаны являются промоторами коррозии металлических труб. Для предотвращения коррозии в транспортируемую нефть добавляют нейтрализаторы на amino-альдегидной основе, что негативно сказывается на качестве сырья (повышение содержания азота) вторичных процессов нефтепереработки: изомеризации и каталитического риформинга.

В целях изучения влияния азотсодержащих нейтрализаторов на фракции нефтей, имитирующих сырьевые потоки установок изомеризации и каталитического риформинга, были проведены предварительные исследования. В качестве базовых объектов исследования были выбраны две нефти: «легкая сернистая» - Обр.1, «средняя высокосернистая» - Обр.2.

К указанным нефтям добавлялись нейтрализаторы А-6002 и НТН-50 в количестве 0,01; 0,02 и 0,004%. Наряду с нефтями анализировались и узкие фракции: НК-80⁰С; 80-180⁰С; 180-360⁰С. Фиксировались данные определений: плотности при 20⁰С, кг/м³; содержания: общей серы (% мас); сероводорода, метил- и этилмеркаптанов, общей меркаптановой серы, азота (ppm).

Обобщение и анализ полученных данных позволили заключить, что из двух рассмотренных нейтрализаторов НТН-50 дает лучшие показатели при оптимальном содержании 0,02%. Содержание азота в узких фракциях нефтей, обработанных нейтрализатором, возрастает, что может привести к снижению активности катализаторов, и вызвать нарушение технологического процесса в работе установок изомеризации и каталитического риформинга.

На данный момент в нефтепереработке актуальным является решение проблем устранения негативного влияния на технологические процессы различного рода хим.реагентов (ингибиторы, нейтрализаторы и др.), применяемых при добыче, хранении и транспортировке нефтяного сырья. Только совместная работа аналитиков и технологов различных отраслей промышленности (добыча, транспортировка, переработка нефти) позволит обеспечить стабильную работу нефтеперерабатывающих предприятий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСОКОСЕРНИСТОЙ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

*Занозина И.И., Бабинцева М.В., Спиридонова И.В., Васильченко И.А.,
Волкова Н.Е., Репина А.С., Занозин И.Ю.*

ОАО «СвНИИИП», г.Новокуйбышевск, e-mail: zanzoinai@svniinp.ru

В настоящее время практически все нефти перспективных месторождений Волжско-Уральского нефтяного региона и Западной Сибири относятся к сернистым и высокосернистым нефтям.

Задачи производства экологически чистых (малосернистых) топлив обуславливают необходимость глубокого исследования группового состава сераорганических соединений нефтей, поступающих в нефтепереработку. Особенно важно, наряду с общим содержанием серы определять содержание меркаптановой серы, не ограничиваясь определением летучих (метил-, этилмеркаптанов).

Для обеспечения комплексного исследования сераорганических соединений нефти были усовершенствованы методы по определению содержания: сульфидной и дисульфидной серы; разработан и аттестован потенциометрический метод определения сероводорода и меркаптановой серы в нефти и нефтепродуктах (Свидетельство об аттестации № 224.0198/01.00258/2011).

Кроме того, для оценки стабильности нефтесырья был разработан и внедрен в лабораторную практику методический вариант определения порога термостабильности сераорганических соединений, содержащихся в нефти.

Ниже приведены результаты исследования высокосернистой тяжелой нефти, планируемой к переработке на НПЗ Самарской промплощадки.

Содержание:	Результат определения		Метод
	% мас.	% отн.	
общей серы	2,55		ГОСТ 1437
сероводорода	0,0071	0,28	МВИ 39
меркаптановой серы, в том числе:	0,067	2,63	МВИ 39
- метилмеркаптана,	0,0002	0,008	ГОСТ Р 50802
- этилмеркаптана	0,0011	0,04	
сульфидной серы	0,366	14,35	МВИ 19
дисульфидной серы	0,0146	0,57	МВИ 20
остаточной серы	2,16	85,0	

Комплекс разработанных и усовершенствованных методов позволяет оперативно получить информацию о составе и соотношении групп серусодержащих соединений в нефтесырье.

№ 233
**ОПЫТ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОГРАММ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ АНАЛИТИКОВ НА КАФЕДРЕ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИЕН УрФУ**

Неудачина Л.К.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Ludmila.Neudachina@usu.ru*

Кафедра аналитической химии Института естественных наук УрФУ входит в департамент «Химический факультет» и продолжает традиции химического факультета Уральского государственного университета им. А.М.Горького.

На многоуровневую систему образования химический факультет УрГУ перешел в 1994 году. В соответствии с ней подготовка велась по следующим направлениям:

Бакалавр химии, срок обучения 4 года (второй уровень высшего образования)

Дипломированный специалист, срок обучения – 5 лет (третий уровень высшего образования)

Магистр химии. Преподаватель высшей школы. Срок обучения – 6 лет (третий уровень высшего образования).

После окончания бакалавриата у студентов был выбор – продолжать обучение по программе специалиста или учиться в магистратуре. Для приема в магистратуру были разработаны определенные требования к претендентам, в магистратуре учились лучшие выпускники бакалавриата.

После бакалавриата лишь очень немногие студенты заканчивали свое обучение в университете, как правило, они продолжали обучение, получая квалификацию специалиста (большинство) или магистра химии.

Последний выпуск специалистов осуществлен в УрФУ в 2012 году. Несмотря на то, что у федерального университета есть возможность набирать достаточное количество студентов в магистратуру, наблюдается тенденция увеличения числа студентов, прекращающих обучение после окончания бакалавриата.

С 2012 года департамент «Химический факультет» ведет также прием на специальность «Фундаментальная и прикладная химия». Наличие специалитета должно помочь решить проблему с дальнейшим обучением бакалавров, не собирающихся обучаться в магистратуре. Работодатели редко берут по специальности выпускников бакалавриата, их статус вообще для России остается достаточно неопределенным, в том числе в трудовом законодательстве.

В настоящее время нами проработаны все программы в соответствии с ФГОСами 3 поколения как общих курсов, так и спецкурсов, поскольку магистранты 1 и 2 года уже занимаются по этим новым учебным планам и программам. Кафедра в составе всего УрФУ прошла в 2013 году государственную аккредитацию, в том числе по магистерским учебным планам и программам.

Департамент «Химический факультет» ИЕН всегда работал и работает в тесном контакте с институтами УрО РАН химического профиля. Многие ученые этих институтов привлекаются для чтения специальных курсов в рамках бакалавриата и, особенно, магистратуры. Многие магистранты впоследствии обучаются в аспирантуре институтов УрО РАН.

Выпускники кафедры аналитической химии востребованы на рынке труда в Свердловской области и за ее пределами.

№ 234
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ГЕРМАНИИ И КРЕМНИИ

Гарбер А.К., Григорович К.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия,
garsenii@gmail.com*

Одна из основных проблем определения кислорода в монокристаллическом кремнии и германии заключается в сложности разделения кислорода находящегося на поверхности образца в хемсорбированном виде, в виде оксидных пленок от кислорода растворенного в матрице. Для решения этой задачи применяют сложную пробоподготовку поверхности образцов, которая включает в себя нарезку образцов, травление и очистку поверхности образца в растворах кислот. После проведения пробоподготовки поверхности образца по представленной схеме возникают сложности с хранением образца до анализа, поскольку поверхность может взаимодействовать с кислородом в воздухе.

В настоящее время для определения содержания кислорода в кремнии и германии используют следующие методы анализа: масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС), инфракрасная Фурье спектроскопия (FTIR) и активационный анализ. Указанные методы не лишены недостатков и проблем связанных, в том числе и с подготовкой образцов к анализу.

Перспективным может быть использование для определения содержания кислорода в германии и кремнии применение метода газового анализа. Анализ методом высокотемпературной экстракции в несущем газе на содержание в стали общего кислорода и азота дает суммарное количество газовых примесей на поверхности образца, в оксидных и нитридных включениях и растворенных в металле. В ряде работ было показано, что при анализе образцов методом восстановительного плавления в условиях линейного нагрева, возможно разделение кривой газовой выделения на спектр пиков, которые имеют непосредственное отношение к фазовому составу оксидных включений (фракционный газовый анализ). В отличие от методов локального анализа, разработанных применительно к исследованию относительно небольшого числа частиц, фракционный газовый анализ позволяет определять средний фазовый состав и количество кислорода в основных группах оксидных включений. В данной работе проводили определение содержания кислорода в образцах Si и Ge проводили методом восстановительного плавления в токе инертного газа на анализаторе ТС-600 фирмы Leco.

В работе разработана и опробована методика определения кислорода в монокристаллическом кремнии и германии, позволяющая разделить растворенный кислород и хемсорбированный кислород на поверхности образцов. По разработанной методике были проведены исследования нескольких образцов монокристаллического германия, правильность определения содержания кислорода в которых проверяли с применением методов искровой масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с тлеющим разрядом, методом нейтронно-активационного анализа, лазерной масс-спектрометрии на тандемном масс-рефлектроне.

№ 235
СОРБИЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Аняри В.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

gulya4ka797@mail.ru

Синтетические пищевые красители широко используют в пищевой промышленности для обеспечения цвета продуктов, а также при получении некоторых лекарственных форм в фармацевтике. Однако многочисленные исследования показали, что они негативно влияют на организм человека. Употребление продуктов, содержащих синтетические красители, могут вызвать аллергические реакции, головные боли и другие заболевания. В связи этим в России разработаны гигиенические нормативы по их использованию. Кроме того, пищевые красители поступают в окружающую среду при сбросе сточных вод предприятий пищевой промышленности, поэтому возникает необходимость их обнаружения и определения в различных объектах.

В настоящее время для определения красителей используют в основном хроматографические методы и более простой спектрофотометрический метод, а именно производная спектрофотометрия. Однако основная проблема, с которой сталкиваются при определении красителей в пищевых продуктах и объектах окружающей среды заключается в способе их количественного выделения из сложных матриц.

В работе исследована сорбция следующих синтетических красителей: Понсо 4R, Тартразин, Желтый «солнечный» закат и Зеленый прочный FCF, которые разрешены в данный момент к употреблению. В качестве сорбентов использовали пенополиуретан (ППУ) на основе простых эфиров, γ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃. Установлено, что сорбция максимальна в диапазоне 0,2 М HCl - pH 2 на ППУ, pH 2-4 на α -Al₂O₃ и 0,2 М HCl – pH 7 на γ -Al₂O₃. В оптимальных условиях степень извлечения на ППУ и оксидах алюминия составила 20-30% и 70-85% соответственно. Методом спектроскопии диффузного отражения показано, что при извлечении всех красителей, за исключением Зеленого прочного FCF, на сорбентах в диапазоне 0,5 М HCl - pH 8,0 извлекается одна форма красителя, доминирующая в этих условиях в водном растворе. При этом соединения, имеющие в своей структуре нафтольные фрагменты (Понсо 4R, Желтый «солнечный» закат) сорбируются на ППУ даже в 1 М HCl. Предложены возможные схемы взаимодействия красителей с поверхностью сорбентов. В оптимальных условиях построены изотермы сорбции красителей на γ -Al₂O₃ и на ППУ.

Построены зависимости функции Кубелки-Мунка (F) от pH. Определено, что зависимость степени извлечения всех красителей и функции F от pH идентичны. Показано, что значения F на ППУ выше, чем на оксидах алюминия, несмотря на меньшую степень извлечения.

Построены градуировочные зависимости функции F от концентрации красителей в водных растворах. Установлено, что область линейности для Понсо 4R и Желтого «солнечного» заката на γ -Al₂O₃ лежит в интервале 5-50 мг/л, а на ППУ для Желтого «солнечного» заката, Зеленого прочного FCF и Понсо 4R в интервале 2-10 мг/л, 0,6-2 мг/л и 5-30 мг/л соответственно. Определена концентрация Желтого «солнечного» заката в соке «Оранж».

Евтюгин Г.А., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Биосенсоры прошли долгий путь развития от единичных лабораторных образцов до компактных устройств, доступных широкому кругу пользователей. В настоящее время биосенсоры рассматриваются как перспективное направление на рынке научных инноваций. В обзоре рассмотрены основные тенденции современного этапа развития биосенсоров и факторы, определяющие перспективы развития и ограничения их массового внедрения в различные области деятельности человека.

Биосенсоры – компактные аналитические устройства, использующие в своем составе биологические компоненты, реакции которых на определяемые вещества преобразуются в измеряемый сигнал, как правило, электрической природы. Создание и перспективы использования биосенсоров связаны с успешностью решения ряда междисциплинарных задач, таких как выбор биологического компонента, его интегрирование в состав биосенсора и оптимизация условий функционирования.

Биологические компоненты. Происходит расширение числа биоконпонентов, используемых в биосенсорах, за счет появления и внедрения генетически модифицированных белков, включая антитела и ферменты, рецепторов клеточных мембран, аптамеров и ДНКзимов. Их включение в состав биосенсоров расширяет потенциальные области их применения, облегчает иммобилизацию и регистрацию сигнала, увеличивает операционную устойчивость и селективность и чувствительность сигнала в отношении аналитов. Перспективно развитие биосенсоров на основе генетически модифицированных микроорганизмов для решения контроля загрязнения окружающей среды, микробиологической промышленности и биомедицинской диагностики.

Способы генерирования сигнала биосенсора. Распространение получают гибридные носители белков и ДНК, сочетающие функции иммобилизации биополимера и генерирования аналитического сигнала. К ним относятся медиаторные системы на наноразмерных носителях (наночастицы металлов и их оксидов, полимеры, несущие ковалентно связанные медиаторы, наноразмерные углеродные материалы). Наряду с традиционными медиаторами распространение получают способы генерирования сигнала, использующие конформационные изменения биомолекул и их перестройку *in situ* в реальном масштабе времени. Разработаны микросенсорные системы, сочетающие измерительные ячейки с системами подготовки и подачи пробы и регенерации биосенсора, а также средства дистанционного управления и получения сигнала имплантируемых устройств.

Области применения биосенсоров. Помимо рутинных биохимических анализов, увеличивается число биосенсоров для ранней диагностики онкологических заболеваний, инфаркта миокарда и нарушений обмена веществ, ориентированных для использования вне клиники (*point-of-care diagnostics*). К числу других потенциальных точек роста биосенсорики следует отнести контроль качества продуктов питания и решение задач интегральной оценки объектов контроля (токсичность, загрязнение опасными ксенобиотиками, потенциальная канцерогенность, высокий уровень содержания окисляющего вещества в водах). Появляются системы скрининга новых фармацевтических препаратов и специализированных биосенсоров для решения задач фармакокинетики и контроля остаточных количеств лекарственных препаратов в биологических жидкостях.

АНАЛИЗ РЕАЛЬНОГО ОБЪЕКТА В КУРСЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Евтюгин Г.А., Медянцева Э.П.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Актуализация умений и навыков является одной из важных задач профессионального образования, решение которой в рамках базового блока профессиональных дисциплин представляет собой нетривиальную задачу. В докладе рассмотрен опыт Казанского (Приволжского) федерального университета по организации и проведению анализа реального объекта в рамках общепрофессионального курса «Аналитическая химия» для студентов 2 курса (4 семестр) в рамках специалитета и бакалавриата.

Несмотря на значительный объем аудиторных часов, выделяемых на лабораторные и семинарские занятия по курсу «Аналитическая химия» (2 курс), следует констатировать, что значительная их часть посвящена развитию и закреплению базовых навыков лабораторного дела. К ним относятся приготовление растворов, работа с аналитическими весами, проведение титрования, работа на простейшем аналитическом оборудовании (рН-метры, фотоколориметры и др.). При этом вопросы пробоподготовки, комплексного анализа сложного объекта в рамках лабораторного практикума рассматриваются недостаточно подробно. Их более глубокое рассмотрение предусмотрено в программе спецпрактикума и ряда спецкурсов в рамках специализации «Аналитическая химия». Таким образом, до 80% студентов, обучаемых на 2 курсе, впоследствии не закрепляют первичные навыки эксперимента на более сложных объектах анализа. Это может создавать сложности адаптации для специалистов, начинающих работу в реальном секторе экономики.

Анализ реального объекта – лабораторная работа, имеющая элементы научного исследования, в рамках которой студенту предлагается разработать и самостоятельно реализовать план анализа реального объекта с установлением его качественного и количественного состава. Работа проводится в начале 4 семестра после прохождения 1 части курса «Аналитическая химия», включающей качественный анализ, титрование и гравиметрию, и непосредственно опирается на полученные при этом навыки эксперимента. В качестве реальных объектов могут быть предложены сплавы (латунь, бронза, легированная сталь, сплав Вуда и др.) и воды различного происхождения (природные воды, водопроводная вода, минеральная вода, снег). В последнем случае студентам предлагается осуществить отбор проб вод или снега в соответствии с имеющимися нормативными документами и правилами, приветствуется анализ собственных образцов (колодезная вода с дачного участка и т.д.). Выполнение лабораторной работы включает подготовку и обсуждение плана проведения качественного и количественного анализа с элементами литературного поиска с составлением литературного обзора, качественный анализ макрокомпонентов образца, их определение с помощью титриметрии и методов физико-химического анализа и обработку полученных результатов с обязательным установлением метрологических характеристик результатов измерений. Результаты анализа оформляются в виде отчета, его оценка в рамках балльно-рейтинговой системы учитывается как часть текущей работы студента в семестре. Экзаменационный билет включает отдельный вопрос по анализу реального объекта в рамках отчета, представляемого на экзамене. Опыт проведения анализа реального объекта показал большой интерес студентов и развитие стимулов к самостоятельной работе и осознанному использованию умений и навыков по аналитической химии, что повышает качество подготовки бакалавра/специалиста.

№ 239
**ДИОКСИНЫ В ДЕПОНИРУЮЩИХ СРЕДАХ ТЕРРИТОРИЙ,
ПРИЛЕГАЮЩИХ К МСЗ 3 Г. МОСКВЫ**

Белинская Е.А.¹, Зыкова Г.В.¹, Финаков Г.Г.¹, Блинков А.А.¹, Синькова Н.В.²

¹*ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА
России, 123182 г. Москва, ул. Щукинская, 40, abelinsk@yandex.ru*

²*ООО «ЕФН-Экотехпром МСЗ 3», 117545 г. Москва, ул. Подольских курсантов, 22а*

Стокгольмская конвенция, вступившая в силу в мае 2004 года, квалифицировала установки для сжигания отходов как источники, способные привести к образованию и выбросу в атмосферу стойких органических загрязнителей (СОЗ), обладающих острой токсичностью: полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД), дибензофуранов (ПХДФ), бифенилов (ПХБ) и др. Атмосферный воздух выступает транзитной средой для переноса СОЗ. Накопление загрязнителей и их последующая миграция происходит в депонирующих средах.

Для оценки влияния МСЗ на окружающую среду в данной работе проводили определение содержания ПХДД и ПХДФ (диоксинов) в депонирующих средах, а именно в почвенном и снежном покровах г. Москвы, на территории, прилегающей к мусоросжигательному заводу (МСЗ 3). Отбор проб почвы осуществляли в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83. Пробы снега отбирали согласно РД 52.04.186-89 до начала его таяния (в конце марта) за зимний период 2010-2011 и 2011-2012 гг. Для сопоставления полученных результатов анализа снега авторы отобрали пробу в аналогичной ландшафтной территории, не подвергающейся воздействию промышленных предприятий.

Извлечение ПХДД и ПХДФ из проб почвы проводили в экстракционном модуле автоматизированной системы подготовки проб Total-Rapid-PrepTM PLE (FMS, Waltham, MA, США). Отобранный снег растапливали при комнатной температуре и фильтровали на воронке Бюхнера. Экстракцию ПХДД и ПХДФ с фильтра проводили толуолом в аппарате Сокслета, из фильтрата – жидкостно-жидкостной экстракцией гексаном. Очистку объединенных экстрактов и экстрактов почвы выполняли с использованием хроматографических сорбентов в ручном режиме.

Оценку извлечения и количественные измерения ПХДД и ПХДФ проводили с применением стандартов, меченных стабильными изотопами углерода (¹³C). Измерение концентраций ПХДД и ПХДФ выполняли на ГХ-МС Agilent Technology 7890A/5975С.

Измеренные суммарные массовые концентрации 17 наиболее токсичных ПХДД и ПХДФ в почве в пересчете на 2,3,7,8-ТХДД находились в диапазоне 5,8 – 8,9 нг ДЭ/кг, что существенно ниже европейских нормативов для почв жилой зоны.

Значения суммарных концентраций токсичных изомеров ПХДД и ПХДФ в пробах снега в пересчете на 2,3,7,8-ТХДД наблюдались в диапазоне 2,8 – 6 пг ДЭ/дм³. С учетом площади отбора и времени нахождения снежного покрова суточное поступление диоксинов в районе МСЗ 3 находится в диапазоне 0,02 – 0,04 нг ДЭ/м².

Полученное в результате измерений значение концентрации ПХДД и ПХДФ в пробе снега, отобранной вне зоны воздействия промышленных предприятий, составляет 2,7 пг ДЭ/дм³ (суточное поступление – 0,02 нг ДЭ/м²), что свидетельствует об отсутствии значимого влияния со стороны МСЗ, а уровень диоксинов определяется другими источниками, в частности автомобильным транспортом.

Таким образом, выполненный анализ диоксинов в депонирующих средах позволяет судить о пространственном и временном распределении высокотоксичных соединений в атмосфере, а также проводить объективную оценку источников текущего загрязнения атмосферного воздуха.

№ 240
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВЫСОКООБОГАЩЕННОГО
ПО ИЗОТОПУ КРЕМНИЙ-28 ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП МС)

Курганова А.Е., Потапов А.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых РАН, Нижний Новгород, [kurs85@mail.ru](mailto:kursa85@mail.ru)*

Информация об изотопном составе исходного тетрафторида кремния-28 необходима для выбора оптимального пути его конверсии в силан, затем в кристаллический кремний-28, используемый для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро. Для этих целей необходим кремний-28 со степенью обогащения >99,99%. Контроль изотопного состава SiF₄ обычно проводят на газовых изотопных масс-спектрометрах с электронной ионизацией, обеспечивающих воспроизводимость измерений изотопных отношений на уровне 10⁻³% абс. [1]. Однако, при высокой степени обогащения (более 99,99%) на результаты анализа оказывают влияние наложения водородсодержащих ионов, которые могут присутствовать в тетрафториде кремния [2], образовываться при его взаимодействии со следами воды, сорбированной на стенках системы напуска и ионного источника, или генерироваться при электронной ионизации. Влияние интерференций этих ионов становится существенным при измерении низких содержаний примесных изотопов на уровне 0,0001 – 0,005% в высокообогащенном тетрафториде вследствие низкой разрешающей способности изотопных приборов [3].

Поэтому целью данной работы является разработка методики масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения изотопного состава тетрафторида кремния высокообогащенного по изотопу кремния-28.

Для разработки методики использовали масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT-2 производства фирмы Thermo Electron (Bremen, Germany). Пробы газообразного тетрафторида кремния отбирали непосредственно из баллона и гидролизировали. В анализируемом растворе кремний находился в виде кремнефтороводородной кислоты. Для исключения изотопного разбавления в процессе анализа использовали посуду, распылительную камеру и распылитель из PFA, сапфировый инжектор. В работе использовали растворы с концентрацией по кремнию от 5*10⁻⁴ до 0,25%. Измерение изотопного состава проводили в режиме среднего и высокого разрешений. Предложенная методика ИСП-МС определения изотопного состава тетрафторида кремния-28 позволила достичь погрешности измерения концентрации основного изотопа кремния 3*10⁻⁴% при степени обогащения 99,999%. Проверку правильности полученных результатов проводили по образцу, концентрация которого измерена методом изотопного разбавления на многоколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с ИСП [4].

Литература:

1. P.De Bievre, S. Valkier, P.D.P. Taylor // Fresenius J. Anal.Chem., 1998, V. 361, P.227-234.
2. Reents W.D., Wool D.L., Mujsce A.M // Anal. Chem., 1985, V.57, P.104-109.
3. Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кашеев В.В. Изотопная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1993, 286с.
4. Pramann A., Rienitz O., Schiel D. et al. // International Journal of Mass Spectrometry, 2011, V.305, P.58-68.

ПОДХОДЫ И ПРОБЛЕМЫ ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В КУБГАУ

Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г., Кайгородова Е.А.

Кубанский государственный аграрный университет, г. Краснодар alex2e@yandex.ru

Преподавание аналитической химии в КубГАУ основывается на следующих принципах: 1) химическая подготовка – необходимый компонент профессиональной подготовки специалистов сельского хозяйства; 2) профессиональная и экологическая направленность всего обучающего материала; 3) создание электронных вариантов лекций, методических разработок, учебных пособий, реализация самостоятельной работы студентов в компьютерных классах; 4) индивидуализация процесса обучения; 5) привлечение студентов к участию в НИР, конкурсах научных работ, конференциях; 6) мультимедийное сопровождение лекций; 7) создание виртуальных лабораторных работ; 8) компьютерный тестовый контроль знаний студентов. Курс аналитической химии представлен тремя дисциплинами: «Аналитическая химия», включающая базовые разделы (метрологию, теоретические основы, качественный анализ, гравиметрию и титриметрию); «Физико-химические методы анализа», изучающие молекулярно-абсорбционную спектроскопию, эмиссионную спектрометрию, потенциометрию, кондуктометрию и хроматографию; «Инструментальные методы исследования почв и растений» (атомная и рентгеновская спектрометрия, вольтамперометрия, радиоспектроскопия, гибридные методы) – для подготовки магистров по направлению «Агрохимия и агропочвоведение». Многолетний опыт преподавания аналитической химии на кафедре неорганической и аналитической химии нашёл отражение в учебнике: Александровой Э.А., Гайдуковой Н. Г. «Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2-х книгах. Кн.1. Химические методы анализа. Кн.2. Физико-химические методы анализа. – М.: КолосС, 2011. *Основные проблемы:* недостаточное оснащение современной приборной техникой аналитических учебных лабораторий; объединение аналитической химии с неорганической в отдельном курсе в 1-ом семестре; малое количество аудиторных часов; отсутствие типовых программ по аналитической химии для подготовки бакалавров; проблема унификации терминов и символов физико-химических величин и др. *Предложения для включения в рекомендации II Съезда аналитиков России.* 1) УМО по естественным наукам включить в учебные планы всех химических и биологических специальностей ВУЗов самостоятельные дисциплины «Аналитическая химия-1(Химические методы анализа)» и «Аналитическая химия-2 (Физико-химические методы анализа)», для всех инженерных и экономических специальностей – самостоятельную общеобразовательную дисциплину «Химия» с обязательным разделом «Химический анализ. Современные физико-химические методы анализа»; 2). Увеличить объём учебных занятий по аналитической химии в аграрных и других вузах РФ; 3). Учебник «Аналитическая химия» (авторы Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г.) рекомендовать в качестве базового по аналитической химии для аграрных вузов; 4). Обеспечить единый подход к изложению вопросов метрологии, терминологии, применению символов физических величин в соответствии с рекомендациями ИЮПАК и требованиями СИ.

№ 242
**КОМПЛЕКС МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ,
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

Сапрыкин А.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск
saprykin@niic.nsc.ru*

В настоящее время кремний является основным материалом современной техники. На его основе создаются интегральные схемы, детекторы элементарных частиц, элементы солнечных батарей и другие компоненты для микро и оптоэлектроники и вычислительной техники. Функциональные свойства большеразмерных монокристаллов кремния и их применение в различных областях техники обусловлено их структурным совершенством и примесным составом на микро и наноуровне, который оказывает существенное влияние на основные электронно-оптические свойства. В связи с развитием нанотехнологий особое внимание уделяется получению наноразмерных структур кремния и его соединений: оксида, карбида и нитрида, обладающих рядом уникальных физико-химических свойств. Известно, что варьирование морфологии наноструктур является действенным способом контроля функциональных характеристик наноматериалов.

Прогресс в разработке новых технологий получения монокристаллов высокочистого кремния и в изучении влияния примесного состава на функциональные свойства во многом определяется аналитическими возможностями методов химического анализа, среди которых наиболее информативными являются атомно-эмиссионные спектральные и масс-спектрометрические с возбуждением и ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСП-АЭС и ИСП-МС). Наилучшие результаты по пределам обнаружения примесей достигаются при использовании этих методов в сочетании с предварительным концентрированием нанопримесей отгонкой основы. Реализация этого способа концентрирования в микроволновой печи с автоклавами специальной конструкции, в которых отгонка основы осуществляется в газовой фазе (т.е. без контакта с проб с растворами кислот), и высокоэффективных способов ввода концентратов в плазму (например, электотермического испарения) позволяет достигать пределов обнаружения примесей на уровне 10^{-6} – 10^{-9} % мас и ниже.

Особые свойства имеют наноструктуры кремния и его соединений, обладающие морфологическим разнообразием, характеризующим размер, форму и пространственную организацию (агрегатную структуру). Для исследования морфологического, фазового и структурного разнообразия наночастиц кремния и его соединений используются методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (РФА и РСА). Для определения химического состава нанопорошков эффективен атомно-эмиссионный метод с возбуждением в дуге постоянного тока (ДПТ-АЭС).

Морфология и степень чистоты наноструктур кремния и его соединений различается в зависимости от состава, способа и условий их получения. Например, чистота нанопорошка кремния, синтезированного методом адиабатического сжатия из газовой смеси 10% моносилана в аргоне составляет 99,95 % мас, что соответствует кремнию «солнечного качества». Выбор режима сжатия (температуры и давления) позволяет получить нанодисперсные порошки кремния «солнечного качества» с характерными размерами частиц от 30 до 100 нм, как в аморфной, так и в кристаллической формах.

№ 243 КАК ОБЕСПЕЧИТЬ ЕДИНСТВО ИЗМЕРЕНИЙ?

Новиков Е.А.

ООО «Компания СокТрейд», г.Москва, en@soctrade.com

Если ученый-исследователь может использовать для своих измерений любые приборы и сам волен интерпретировать получаемые результаты, то в ненаучных лабораториях использование средств измерений регламентируется Федеральным Законом №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений». Этот закон ставит под контроль государства все измерения, выполняемые в сфере государственного контроля, которая включает 17 пунктов, в том числе здравоохранение, охрану окружающей среды, торговлю, оценку соответствия промышленной продукции установленным требованиям. Под действие только последнего пункта попадают все промышленные аналитические лаборатории.

Контроль со стороны государства заключается в числе прочих, в а) утверждении типов средств измерений, и б) государственной поверке средств измерений (102-ФЗ, ст.11). Понятие «средство измерения» законодательство трактует весьма неопределенно: «средство измерений - техническое средство, предназначенное для измерений» (102-ФЗ, ст.21).

Утвержденные государственными органами средства измерения вносятся в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений www.fundmetrology.ru (ранее он назывался Госреестром средств измерений). Заглянув в этот фонд, мы найдем там такие «средства измерений», как термостаты, вибраторы, гири, фильтры, трансформаторы, тарификаторы, пробоотборники, топливозаправщики, цистерны, шкафы, резервуары, усилители и даже пылеотборные устройства.

Вопрос о том, является ли техническое средство средством измерения, не имеет ясного ответа. Видимо от безысходности само государство взяло на себя функцию определения того, что является средством измерения, а что нет. Утвержден «Административный регламент исполнения Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной функции по отнесению технических средств к средствам измерений». Чтобы узнать, является ли ваше техническое средство средством измерения или нет, теперь нужно подать заявку в Ростехрегулирование и получить официальный ответ.

Таким образом, вся аналитическая техника законодательно делится на две большие категории: «средства измерения» и «не средства измерения». Вторую принято называть «испытательным оборудованием». Для нее не нужно утверждать типы, нужно выполнять аттестацию. При этом «средства измерения», входящие в состав испытательного оборудования, которых обычно несколько, все равно должны быть утвержденных типов.

Не лучше обстоит дело с аттестацией методик измерения, которая тоже подлежит государственному контролю. В Федеральном фонде, например, 268 утвержденных методик измерения плотности нефти, по несколько на одно предприятие. В Евросоюзе для этого достаточно одного стандартного метода ИСО.

Во всем остальном мире, кроме нескольких стран бывшего соцлагеря, нет деления аналитических приборов на «средства измерения» и «не средства измерения», нет отдельных законов об обеспечении единства измерений и нет даже термина «измерение», вместо которого принят более широкий «испытание». Контроль качества измерений осуществляется на основе стандартов ИСО серии 9000.

Задача здравомыслящих ученых-аналитиков – доводить до сознания людей, принимающих решения в законодательной метрологии, абсурдность современного состояния обеспечения единства измерений в Российской Федерации.

**ПРИМЕНЕНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ДЕСОРБЦИИ АНАЛИТОВ
В ПРОТОЧНЫХ СОРБЦИОННО-ВЭЖХ СИСТЕМАХ АНАЛИЗА**

Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет. Москва, mordinka@gmail.com*

Чувствительность и селективность обращенно-фазной ВЭЖХ могут быть повышены за счет предварительного сорбционного концентрирования. При on-line сочетании стадии сорбции, десорбции и ВЭЖХ определения объединены в одном непрерывном цикле анализа: поток десорбирующего раствора доставляет вещества в хроматографическую колонку, где происходит их разделение. Однако вместе с увеличением чувствительности определения за счет концентрирования происходит увеличение ширины пиков на хроматограмме и ухудшение разрешения за счет «несовместимости» растворителей, используемых для десорбции и разделения.

Для решения этой проблемы нами предложено использовать субкритическую воду (нагретую свыше 100 °С под давлением в несколько десятков атмосфер) в качестве десорбирующего раствора.

На основании данного подхода разработана методика определения фенола и его производных в водах, включающая концентрирование аналитов на обращенно-фазном сорбенте, десорбцию субкритической водой в динамическом режиме при температурах 125 – 200 °С и давлениях 30 – 60 атм., фокусирование аналитов на начальном участке ВЭЖХ колонки с октадецилсиликагелем, элюирование смесью ацетонитрил-вода и спектрофотометрическое детектирование.

В ходе предыдущих исследований установлено, что наиболее устойчивым сорбентом в среде субкритической воды является углеродный сорбент Nupercarb. Выбраны условия десорбции фенола и восьми его хлор-, нитро- и метилпроизводных субкритической водой: минимальный необходимый объем (3 – 5 мл), скорость потока (0,5 мл/мин) и температура воды (150 – 200 °С). Сопоставлена ширина пиков концентрата при десорбции субкритической водой при различных температурах. Показано, что пики на хроматограммах, полученных при десорбции субкритической водой в 1,5 – 2 раза уже пиков, полученных при прямом вводе.

Разработана методика проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенола и шести его производных (4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола) в водах. Пределы обнаружения фенолов при использовании спектрофотометрического детектора составили от 0,3 до 2 мкг/л, правильность определения фенолов в водопроводной и речной воде подтверждена методом «введено-найдено».

Для предсказания поведения аналитов на стадии десорбции субкритической водой применена модель сольватационных параметров Абрахама. Получены данные об удерживании 24 тестовых соединений и рассчитаны параметры для системы Nupercarb – субкритическая вода при температуре воды 200 °С.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТАУТОМЕРИЯ (4-СУЛЬФОФЕНИЛАЗО)-ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИНАФТОЙНЫХ КИСЛОТ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

*Штыков С.Н.¹, Панкратов А.Н.¹, Сафарова М.И.², Аль-Сауди Мохаммед З. Тхани^{1,3},
Ивлева Т.М.,¹ Ахмедова К.А.¹*

¹Саратовский государственный университет, Саратов shtykovsn@mail.ru

²ЗАО НИТА-ФАРМ 410010, Саратов, ул. Осипова 1

^{1,3}Al-Mustansiriyah Univ., College of Sci., Dept. of Chemistry, Iraq

Азосоединения широко используют в качестве хелатообразующих реагентов в различных методах анализа, разделения и концентрирования как в растворе, так и на твердой фазе. Одним из основных условий комплексообразования ионов металлов с азосоединениями, является присутствие реагента в определенной таутомерной форме, содержание которой можно регулировать введением различных заместителей и природой растворителя. Сочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с 1-гидрокси-2-нафтойной (1Г2НК) и 2-гидрокси-1-нафтойной (2Г1НК) кислотами нами синтезированы два замещенных фенилазонафтола, которые охарактеризованы методами элементного анализа, термогравиметрии, ЯМР ¹H-спектроскопии. Методами ЯМР и теории функционала плотности на уровнях V3LYP/6-311++G(3d,3p), MPW1K/6-31G(d) и MPW1K/6-311++G(d,p) показано, что в первом случае получена 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-карбоксикислота (СФАНК-1), а во втором – 4-(4-сульфофенилазо)-3-гидрокси-2-карбоксикислота (СФАНК-2). Рассчитаны термодинамические характеристики внутримолекулярной водородной связи (ВВС): $\Delta H = -10.8$ ккал/моль, $\Delta G = -9.74$ ккал/моль в 2Г1НК и $\Delta H = -13.2$ ккал/моль, $\Delta G = -11.7$ ккал/моль в 1Г2НК. Формирование ВВС вызывает локальное перераспределение электронной плотности в квазицикле. Несколько более глубокое изменение характера электронной делокализации в замещенном ароматическом кольце молекулы 2Г1НК обусловлено тем, что в конформере без ВВС карбоксильная группа выключена из сопряжения с нафтиленовой π -системой. Показано также, что водная среда осуществляет при синтезе селекцию именно того интермедиата, который предшествует конечному продукту, наиболее естественному с точки зрения как согласованной ориентации заместителей ОН и СООН в молекуле 2Г1НК, так и электростатических предпосылок реакции. Даже газофазные квантовохимические расчеты предсказывают протекание реакции азосочетания по положению 4 молекулы 1Г2НК.

Изучены электронные спектры поглощения СФАНК-1 и СФАНК-2 в водно-этанольных средах и мицеллярных растворах анионных, катионных и неионных ПАВ и показано, что азо-хинонгидазонное таутомерное равновесие как в гомогенных, так и микрогетерогенных средах подвижно только для СФАНК-1, что согласуется с результатами, полученными ранее для 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-сульфоксикислоты [1], и “заторможено” для СФАНК-2. Более прочная ВВС в 1Г2НК определяет, по-видимому, ее большую протондонорную способность, и, как следствие – более ярко выраженный отклик таутомерного равновесия ее азопроизводного на воздействие различных факторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-00450а.

1. Штыков С.Н., Окунев А.В., Сафарова М.И. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1154-1160.

**ДИНАМИЧЕСКОЕ СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЗЭ
НА МАЛОПОЛЯРНЫХ СОРБЕНТАХ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С β -ДИКЕТОНАМИ**

*Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва,
anna_8907@mail.ru*

Определение естественного содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в природных объектах (прежде всего в природных водах) необходимо в различных геохимических исследованиях. Низкое содержание РЗЭ в природных водах (10^{-8} - 10^{-6} мг/л) и высокое содержание матричных компонентов предполагает определение этих элементов с помощью методов разделения и концентрирования, среди которых наиболее популярно сорбционное концентрирование. Один из часто используемых вариантов – концентрирование РЗЭ на неполярных сорбентах в виде гидрофобных комплексов. Как правило, в работах не определяли коэффициенты распределения реагента и аналита на стадии концентрирования, степень извлечения аналита на стадиях сорбции и десорбции, не сопоставляли несколько сорбентов или десорбирующих растворов. Это существенно затрудняет выбор эффективных сорбционных систем для концентрирования РЗЭ.

Цель нашей работы – изучение и сопоставление эффективности нескольких модифицированных комплексообразующим сорбентом малополярных сорбентов, а также сравнение различных способов получения комплексов РЗЭ.

В ходе работы изучена сорбция и десорбция РЗЭ (на примере лантана (III)) в системах, включающих органический реагент - 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП) и неполярные сорбенты различных классов: неорганические (гексадецилсиликагель $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$), полимерные (сверхшитый полистирол ССПС), поливинилиденфторид Ф2М (ПВФ Ф2М)) и углеродные (активный уголь БАУ-2), непористый графитированный углерод ENVI-Carb). Оптимизированы условия получения модифицированных ФМБП сорбентов. Рассчитаны величины эффективной динамической емкости сорбентов по реагенту и коэффициенты распределения реагента. Исследована устойчивость полученных модифицированных сорбентов при сорбции и десорбции. Для сопоставления эффективности полученных сорбционных систем изучена сорбция и десорбция лантана на/с поверхности модифицированных и немодифицированных сорбентов. Изучено влияние объема пропускаемого образца на степень извлечения. Рассчитаны коэффициенты распределения лантана. Изучена возможность количественной десорбции лантана 2М HNO_3 (десорбция лантана в виде La^{3+}) и этанолом (десорбция лантана в виде комплекса), вид кривых десорбции, а также проведен выбор оптимального объема десорбирующего раствора.

Изучена возможность и оптимизированы условия извлечения (проведена оценка влияния концентрации реагента, скорости потока, а также возможности сорбции на предварительно модифицированных сорбентах) лантана на неполярных сорбентах в виде комплексов $\text{La}(\text{ФМБП})_3$ путем смешения потоков растворов аналита и реагента. Проведена оценка влияния концентрации реагента и скорости потока на степень извлечения лантана, а также возможности сорбции на предварительно модифицированных ФМБП сорбентах. Показано, что в случае использования сорбентов малой емкости (ПВФ Ф2М) или сорбентов, способных к специфическим взаимодействиям (БАУ-2) предпочтительнее использование процедуры концентрирования, предполагающей смешение потоков, что позволяет значительно повысить степень извлечения лантана из водных растворов.

**ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОТОПНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
ВЫСОКООБОГАЩЕННЫХ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ-28 И ГЕРМАНИЯ-74**

Потапов А.М., Курганова А.Е., Буланов А.Д.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, pot@ihps.nnov.ru*

Моноизотопные разновидности кремния и германия представляют значительный интерес для фундаментальных исследований. Высокоразвитая техника разделения изотопов в газовых центрифугах позволяет получать высокообогащенные тетрафториды кремния и германия. Дальнейшая конверсия тетрафторидов в высокочистые элементарные кремний и германий сложный многостадийный процесс. Поэтому контроль химической и изотопной чистоты на всех стадиях этого процесса является весьма актуальным.

Высокая стоимость обогащенных продуктов, нахождение исходных и конечных продуктов в различных агрегатных состояниях, необходимость оперативного контроля требуют универсальных, высокоточных и высокочувствительных методов контроля изотопной и химической чистоты. Масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой наиболее полно отвечает предъявляемым требованиям, но стандартные методики изотопного анализа оказываются неприменимы вследствие большого размаха концентраций изотопов (более 6-ти порядков величины), влияния водородсодержащих ионов генерируемых плазмой индукционного разряда и чрезвычайно широкого распространения в природе (в случае кремния).

В работе рассмотрены преимущества и ограничения метода ИСП МС при измерении изотопного состава кремния-28 с обогащением более 99,995% и германия-74 со степенью обогащения более 99,95%. Исследованы интенсивности интерферирующих ионов $^{28}\text{SiH}^+$ и $^{74}\text{GeH}^+$ в режимах «горячей» и «холодной» плазмы и их влияние на правильность измерения изотопного состава. Рассмотрено влияние изобарных наложений $^{70}\text{Zn}^+$, $^{74}\text{Se}^+$, $^{76}\text{Se}^+$, а также полиатомных наложений $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ на измерение изотопного состава германия.

Оценены пределы обнаружения наиболее важных примесей в германии электроактивных (В, Al, Р, As) и радиоактивных (U, Th) без применения методов концентрирования. И показана возможность контроля их поведения в процессах очистки и конверсии тетрафторида германия в металлический германий.

№ 248
АДАПТАЦИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ
К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В КЛИНИКЕ

Бедова А.Ю., Осипов А.А., Гецина М.Л., Оленин А.Ю., Белобородова Н.В.
ФГБУ «НИИОР» РАМН, Москва, Россия, mgetsina@mail.ru

Адаптация современных высокотехнологичных методов диагностики к условиям клинических лабораторий является важной задачей научных центров для повышения качества и доступности медицинских услуг. В последние годы возрос интерес зарубежных и российских ученых к фенольным метаболитам микробного происхождения. Показано, что их содержание в сыворотке крови больных существенно повышается в критических состояниях, при бактериальной интоксикации, сепсисе и других заболеваниях, что может быть использовано для диагностики и мониторинга эффективности терапии.

Известные в настоящее время методики определения фенилкарбонновых кислот (ФКК) в крови с использованием газовой хромато-масс-спектрометрии дороги и малодоступны. Для определения ФКК на газовом хроматографе нами модифицирована пробоподготовка и оптимизированы режимы ГХ анализа.

В настоящей работе проведено сравнение результатов определения фоновых концентраций ФКК в сыворотке крови, с использованием газовой хроматографии с масс-спектральным (ГХ-МС) и пламенно-ионизационным (ГХ-ПИД) детектированием продуктов.

Исследованы образцы сыворотки венозной крови здоровых добровольцев (n=52). Пробоподготовка в обоих случаях включала разбавление исходной сыворотки, введение внутреннего стандарта, подкисление, экстракцию эфиром, упаривание, дериватизацию с получением триметилсилильных производных. Эффективность экстракции веществ в органическую фазу повышается за счет высаливания, поэтому начальная методика была модифицирована добавлением этой процедуры с последующим определением ФКК методом ГХ-ПИД.

Определяли следующие диагностически-значимые ФКК: бензойную (БК), фенилпропионовую (ФПК), фенилмолочную (ФМК), пара-гидроксифенилмолочную (п-ГФМК), фенилуксусную (ФУК) и пара-гидроксифенилуксусную кислоту (п-ГФУК). Количественные данные представлены в таблице.

Таблица. Сравнительные характеристики методик определения ФКК в сыворотке крови.

Соединение	Содержание в сыворотке здоровых добровольцев (мкмоль/л) ГХ-МС (n=16) / ГХ-ПИД (n=11) / ГХ-ПИД с высаливанием (n=25)	
	Медиана	Интерквартильный размах
БК	0,65 / 0,25 / 0,30	0,63-0,72 / 0,16-0,40 / 0,22-0,46
ФПК	0,23 / 0,51 / 0,52	0,13-0,36 / 0,37-0,66 / 0,23-1,21
ФМК	0,28 / 0,54 / 0,62	0,22-0,39 / 0,26-0,58 / 0,50-0,73
п-ГФМК	1,07 / 0,88 / 1,38	0,87-2,04 / 0,62-1,13 / 0,99-1,65
ФУК	0,38 / 0,79 / 1,23	0,29-0,55 / 0,58-1,12 / 0,90-1,66
п-ГФУК	0,47 / 0,88 / 0,89	0,41-0,61 / 0,62-0,95 / 0,64-1,22

Показано, что методика ГХ-ПИД в сочетании с модифицированной пробоподготовкой является эффективной и вполне доступной альтернативой ГХ-МС.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-04-01758.

СОЧЕТАНИЕ QuEChERS, ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ И ВЭЖХ С ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОХРАТОКСИНОВ А И В В ЗЕРНЕ И КОРМАХ

Карасева Н.М., Амелин В.Г., Третьяков А.В.

ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных», г. Владимир, gaaday@mail.ru

Охратоксины - класс высоко опасных соединений, микотоксинов. Данные вещества продуцируются микроскопическими грибами *Aspergillus ochraceus* и *Penicillium viridicatum*, которые развиваются на продуктах растительного происхождения. Охратоксин А является наиболее токсичным из этой группы, его метаболит охратоксин В на порядок менее токсичен. Эти микотоксины обладают нефротоксичным, тератогенным и иммунодепрессивным действием.

Данные вещества часто встречаются в зерновых, в том числе в рисе, пшенице, просе и др. Удаление охратоксина А из продуктов питания является достаточно проблематичным из-за его высокой устойчивости к кислотам и высоким температурам. В связи с этим контроль этих микотоксинов является одной из приоритетных задач. Традиционные методы извлечения и определения охратоксинов являются достаточно длительными (около 3-4 ч), трудоемкими, а также требуют больших количеств токсичных растворителей.

В данной работе показана возможность быстрого и эффективного извлечения и определения охратоксинов А и В. Экстракцию образцов проводили смесью ацетонитрила и воды, с последующим добавлением неорганических солей (метод QuEChERS). Для очистки экстракта и избирательного извлечения применяли метод дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции. Ацетонитрильный экстракт использовали в качестве диспергатора. Хлороформ применяли в роли экстрагента. Данный способ позволяет извлекать микотоксины из зерна и кормов со степенью извлечения выше 80%.

ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием была использована для определения охратоксинов в кормах и зерне. Для разделения микотоксинов применяли обращено-фазовую хроматографию, в качестве подвижной фазы использовали 2% раствор уксусной кислоты и ацетонитрил. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,08.

Использование дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции при извлечении и определении охратоксинов А и В позволяет упростить процедуру приготовления образцов, значительно уменьшить объемы токсичных растворителей, очистить экстракты от посторонних примесей и сократить продолжительность анализа до 1 ч.

№ 251
**МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА «АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ» ПОДГОТОВКИ МАГИСТРОВ
В РАМКАХ НАПРАВЛЕНИЯ 240100.68 «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»
В РОССИЙСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Земятова С.В., Кузнецов В.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, ,
magistr@muctr.ru, kuzn@muctr.ru*

Магистерская программа «Аналитический контроль в химической технологии» подготовки магистров по направлению 240100.68 «Химическая технология» призвана дать в разумных рамках достаточно полный обзор современного состояния мировой аналитической химии, заостряя внимание магистранта на современных достижениях, реализованных идеях, оригинальных конструктивных решениях, ориентируя магистранта на самостоятельный научный и информационный поиск с использованием современных и инновационных средств и методологий. Программа предусматривает углубленное изучение основных методов современной аналитической химии, включает изучение проблемы выбора метода анализа, автоматизации анализа; особенности анализа важнейших объектов, общие подходы к аналитическому контролю технологических процессов и к сертификации веществ и материалов по химическому составу. На основе углубленного изучения современного состояния аналитического контроля предусматривается изучение нормативно-правовой базы, сопровождающей представление результатов химического анализа и контроль качества его результатов, стандартизация методик химического анализа и аккредитация аналитических лабораторий.

При составлении магистерской программы особое внимание уделено компетентностному подходу к обучению. Согласно ФГОС по направлению подготовки 240100.68 «Химическая технология» №792 от 22.12.2009 г. предусмотрено изучение дисциплин общенаучного и профессионального циклов, научно-педагогическая и научно-исследовательская практики, научно-исследовательская работа и итоговая государственная аттестация. Углубленное изучение дисциплин базовой, вариативной частей, дисциплин по выбору студента профессионального цикла магистерской программы позволит в полном объеме достигнуть знаний, умений, навыков и компетенций по теории и практике химического анализа, научит грамотному и самостоятельному планированию химико-аналитических исследований и проведению реальных анализов, разработке методик и методов анализа, работе с нормативно-технической документацией. Предусмотренные программой практические занятия в полной мере позволят развить умения и навыки у студентов по работе с аналитическим оборудованием и аппаратурой, приобрести навыки осуществления химико-аналитических операций, опыт анализа различных реальных объектов, освоить на практике калометрический аппарат и интерпретацию аналитической химической информации и результатов измерений.

Магистрант, освоивший данную магистерскую программу, готовится к следующим видам профессиональной деятельности: производственно-технологической, организационно-управленческой, научно-исследовательской, проектной и педагогической. Магистры, специализирующиеся по аналитическому контролю в химической технологии, являясь профессиональными аналитиками, отличающимися пониманием целей и задач химической технологии и химических производств, смогут работать в различных аналитических службах, производственных и исследовательских лабораториях, в вузах и организациях, осуществляющих контроль за деятельностью химико-аналитических лабораторий, в органах их аккредитации.

**О ПРИРОДЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
ДИАЛКИЛФОСФАТОВ С КОЛЛОИДНЫМ ОКСИГИДРАТОМ ЖЕЛЕЗА(III)**

Голованов В.И., Иняев И.В.¹ Ванифатова Н.Г.²

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, vlagolo@yandex.ru
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

При количественном описании экстракции коллоидного оксигидрата железа ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (НХ, НД2ЭГФ) сформулирована гипотеза об ионообменно-адсорбционном механизме экстракции [1], который учитывает следующее:

- квазиравновесность и идеальности экстракционной системы;
- в экстракционной системе аква- и органо-золей составляют одну дисперсную фазу;
- экстрагируются только наночастицы органозоля $\{\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}\}_{800}$, а интермицеллярные гидролизованые формы не экстрагируются;
- ионообменная адсорбция X^- наночастицей осуществляется по кооперативному механизму (все – или ничего).

Теория [1] объясняет наблюдаемый нами аналитический эффект, позволяющий избирательно определять Д2ЭГФ как в несмешивающихся с водой, так и в водных растворах экстракционно-фотометрическим (ЭФ) методом. Фотометрическим реагентом здесь является водный золей с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ М (по железу) и рН 4. (Водный золей обычно получают методом пептизации свежесаженого $\text{Fe}(\text{OH})_3$.) Градуировочные зависимости оптической плотности экстрактов от концентрации Д2ЭГФ линейны в интервале от 0,01 до 2 мМ. Случайная составляющая погрешности определения не превышает 5 %.

Адсорбционный спектр органозоля во всех случаях идентичен спектру водного золя. Этот факт согласуется с тезисом о том, что золей водной и органической фаз составляют одну дисперсную фазу. Очевидно, что наблюдаемая нами субстехиометрическая экстракция $\text{Fe}(\text{OH})_3$, при которой степень извлечения железа прямо пропорциональна концентрации Д2ЭГФ была бы невозможна без кооперативного механизма формирования адсорбционных слоев на поверхности наночастиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Наши представления о природе аналитического эффекта при определении диалкилфосфатов с коллоидным оксигидратом железа в качестве реагента согласуются с представлениями об эволюционном маршруте твердого вещества [2], согласно которым «у кластера, составленного из $10^2 - 10^3$ молекул частота соединения столь существенно преобладает над частотой отрыва, что вероятность его последующего распада становится незначимой». В нашем случае эволюционный маршрут таков, что адсорбция первого дифильного иона X^- повышает вероятность присоединению остальных, вплоть до полного заполнения поверхности наночастицы. Поэтому только при полном исчерпании вакансий на поверхности происходит переход частицы в органическую фазу. Причем частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ водной фазы связанных X^- не содержат.

В докладе подробно обсуждаются также результаты исследования модельных растворов и рафинатов, содержащих $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и НД2ЭГФ методом капиллярного зонного электрофореза.

[1] Голованов В.И., Иняев И.В. // Журн.неорганической химии. 2012. Т. 57. № 8. С. 1251.

[2] Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Бином, 2006.

ЭКСТРАКЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНТИБИОТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕД

*Паращенко И.И., Желобицкая Е.А., Штыков С.Н., Смирнова Т.Д.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
e-mail: paraschenkoi@mail.ru*

Люминесцентный метод определения антибиотиков, основанный на измерении собственной и сенсibilизированной флуоресценции удобен и прост в анализе пищевых продуктов, различных биологических объектов и лекарственных препаратов. Нами изучена собственная и сенсibilизированная флуоресценция некоторых антибиотиков и их хелатов с лантанидами в тонких слоях модифицированного силикагеля с использованием видеоденситометра «Сорбфил» 02-29-50-01 фирмы «Сорбполимер». Цель работы состояла в разработке тест-методов определения некоторых антибиотиков. Показано, что сорбция доксициклина, и хелатов Tb(III) с некоторыми хинолонами (оксолиновая кислота, энрофлоксацин) на пластинах «Сорбфил АТСХ» сопровождается возрастанием интенсивности флуоресценции. Предварительная модификация силикагеля мицеллами неионогенных ПАВ (Тритон X-100, Бридж-35) сопровождается дополнительным увеличением интенсивности флуоресценции, что связано, по-видимому, с солюбилизацией антибиотика и его комплексов в гемимицеллы. На основании проведенных исследований разработаны сорбционно-люминесцентные методики определения некоторых хинолонов и доксициклина.

Показана возможность сочетания предварительного мицеллярно-экстракционного концентрирования доксициклина из анализируемых растворов с использованием неионогенных ПАВ и последующего флуоресцентного определения антибиотика в тонком слое силикагеля пластин ТСХ. Мицеллярная экстракция доксициклина с помощью мицеллярных растворов Бридж-35 затруднительна в связи с высокой температурой фазового разделения, превышающей 100 °С. Максимальная флуоресценция мицеллярной фазы наблюдалась в случае использования Тритон X-100. Найдены оптимальные условия мицеллярной экстракции: температура разделения фаз - 75 °С, кислотность - pH 6.0-6.5, концентрационный диапазон неионогенного ПАВ- $0.5 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М. Рассмотрено влияние различных солей сильных электролитов, добавок ПАВ катионного и анионного рядов на интенсивность флуоресценция доксициклина. Значительного увеличения сигнала флуоресценции в этих случаях не наблюдалось.

Применение предварительного мицеллярно-экстракционного концентрирования позволило понизить нижнюю границу определяемого содержания доксициклина практически на порядок.

Разработанные методики использованы для определения основного вещества в лекарственном препарате.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-03-00450а).

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ
В ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОМ МЕТОДЕ**

Решетникова В.Н.¹, Кузнецов В.В.², Бородулин С.С.²

¹ - Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Балашовский институт, Балашов, vnresh@yandex.ru

² - Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, kuzn@muctr.ru

Проточно-инжекционный анализ (ПИА) со спектрофотометрическим детектированием, наряду с другими автоматизированными методами, широко применяется при выполнении большого числа определений. Его несомненными преимуществами являются высокая прецизионность получаемых результатов, простота эксперимента, невысокая стоимость оборудования.

При разработке конкретных методик можно варьировать параметры проточно-инжекционной системы, такие как скорость носителя, объём инжестируемой пробы, характеристики спирали. В то же время необходимо учитывать химизм аналитической реакции, особенности её протекания в проточных условиях. В работе [1] показано, что в качестве критерия оптимизации различных систем в ПИА удобно использовать величину степени протекания аналитической реакции ξ , которая представляет собой отношение высоты регистрируемого пика к достигаемой при полном завершении реакции. Величину ξ можно получить экспериментальным путём или использовать математические методы построения многокритериальных моделей, например метод искусственных нейронных сетей (ИНС).

С точки зрения вычислительной математики искусственную нейронную сеть можно рассматривать как специфический алгоритм оптимизации посредством нелинейной аппроксимации. Вычислительная схема формирования аппроксимирующей функции отдалённо напоминает схему прохождения сигналов через сеть биологических нейронов. Соответствующие алгоритмы используют в хемометрике, химии и технологии, при решении ряда проблем аналитической химии [2], особенно в тех случаях, когда построение полной математической модели явления, процесса невозможно или вследствие чрезвычайной сложности нецелесообразно.

Способность к обучению на примерах является одним из основных свойств ИНС. Обученная нейронная сеть способна генерировать новое знание о свойствах систем, которые не были включены в обучающую выборку или экспериментально ещё не исследовались, что позволяет предсказать результаты без проведения длительного и дорогостоящего эксперимента. Анализ матрицы весовых коэффициентов входных параметров позволяет получить информацию об их значимости для исследуемых процессов.

Метод ИНС был применён авторами для изучения и оптимизации определения алюминия(III) спектрофотометрическим ПИА с использованием ряда классических органических реагентов на этот элемент. Исследовалась зависимость величины ξ от параметров проточной системы и характеристик реагентов. Максимальное значение степени протекания реакции получено при использовании хромазуrolа S.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-03-00340-а.

1. Кузнецов В.В., Земятова С. В. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 1. С. 91-98.

2. Кузнецов В.В., Дьяков Н.А. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 11. С. 1212-1218.

**ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО ЛИГАНДА НА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННУЮ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ
С НЕКОТОРЫМИ АНТИБИОТИКАМИ**

*Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Паращенко И.И., Желобицкая Е.А., Неврюева Н.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
e-mail: paraschenkoi@mail.ru*

Наиболее часто для определения антибиотиков в пищевых продуктах и биологических жидкостях используют простой и чувствительный флуориметрический метод, основанный на измерении сенсibilизированной флуоресценции хелатов лантанидов. Бинарные хелаты европия и тербия с тетрациклинами и фторхинолонами являются координационно-ненасыщенными соединениями, которые характеризуются малоинтенсивным излучением лантанида, вследствие диссипации энергии возбуждения на ОН-группы молекул воды, остающиеся во внутренней и координационной сфере. Введение второго лиганда в бинарные системы сопровождается образованием разнолигандных комплексов и ростом флуоресценции, вызванном двумя причинами. Одной из причин является вытеснение вторым лигандом остаточных молекул воды из координационной сферы иона металла и уменьшение доли безызлучательных потерь энергии возбуждения. Увеличение интенсивности сенсibilизированной флуоресценции при этом небольшое. Подобные эффекты наблюдаются в присутствии гидрофобных монодентатных лигандов, таких как триоктилфосфиноксид и гидрофильный полидентатный ЭДТА. Из-за отсутствия хромофорных групп в их молекулах, они не участвуют в процессе переноса энергии.

Вторая причина имеет более сложный характер и обусловлена применением хромофорных бидентатных лигандов (теноилтрифторацетон, 1,10-фенантролин). В этом случае происходит не только вытеснение остаточных молекул воды, но и перенос энергии с их триплетных уровней. Нами показано, что вклад второго лиганда в увеличение интенсивности флуоресценции может состоять в лиганд-лигандном $T-T$ переносе энергии возбуждения и проявлении эффекта антенны. Установлено, что для гидрофобных фторхинолонов разнолигандное комплексообразование сопровождается уменьшением числа молекул воды q в ближайшем окружении иона металла. Число координированных молекул воды рассчитано из экспериментальных данных по методу и эмпирическому уравнению Хоррокса: $q=1,05(A_{общ}-A_r)$, где q – число молекул воды, $A_{общ}=1/\tau$, τ – время затухания флуоресценции, A_r – скорость излучательного процесса.

Предложено практическое использование эффекта переноса энергии для флуориметрического определения некоторых антибиотиков и других биологически активных веществ в пищевых продуктах, лекарственных препаратах и биологических жидкостях. Разработанные методики, основанные на измерении интенсивности сенсibilизированной флуоресценции хелатов европия и тербия, отличаются низким пределом обнаружения ($1 \cdot 10^{-8}$ М), простотой выполнения и небольшой погрешностью определения (менее 10%).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-03-00450а).

ЛОКАЛЬНЫЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НАНОСТРУКТУР

Турьянский А.Г., Пиришин И.В., Сенков В.М.,

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, algeo-tour@yandex.ru

Гижса С.С., Бейлин Н.Д.,

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Московский Физико-Технический Институт,
Москва*

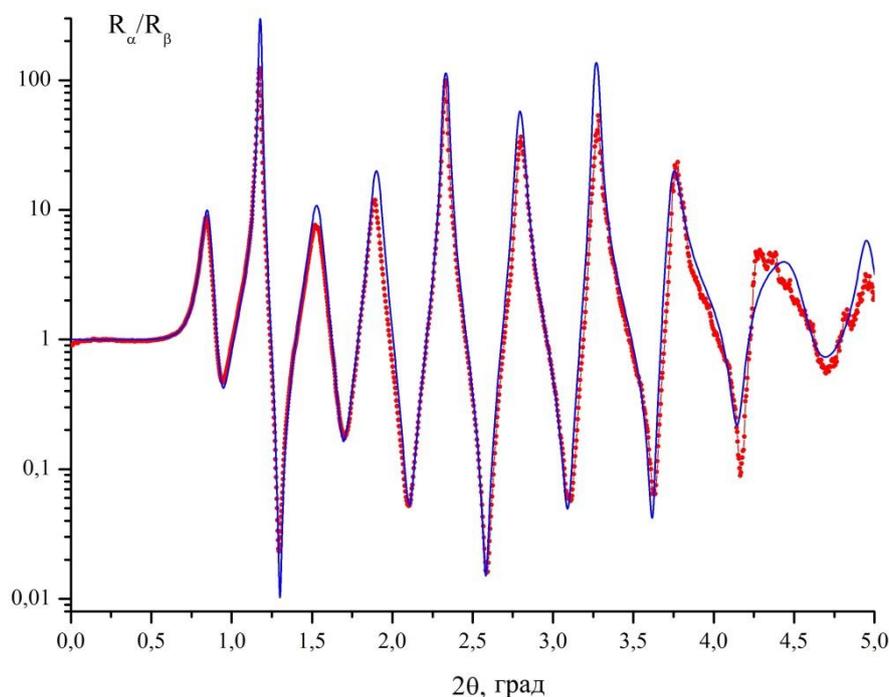
Снигирев А.А.,

Европейский Источник Синхротронного Излучения (ESRF), Гренобль

Савельев С.К.,

ООО «Прецизионные технологии», Санкт-Петербург

Наиболее актуальными проблемами в области рентгеновской диагностики наноструктур являются повышение пространственного разрешения и улучшение воспроизводимости и точности измерения их структурных параметров и состава. Оптимальные условия для решения указанной задачи обеспечивают аналитические системы, позволяющие на базе общей измерительной платформы решить комплекс метрологических задач. В представленном докладе рассматривается схема рентгеновского рефлектометра-рефрактометра с полупроводниковым рентгеновским спектрометром, который позволяет получить широкий набор параметров наноструктуры и сопоставить данные измерений различных методов. Представлены результаты работы в области создания наноразмерного рентгеновского зонда на базе составных рефракционных линз. Обоснована возможность применения рефракционной фокусирующей оптики в лабораторных условиях с использованием ярких микрофокусных источников излучения для локального анализа состава и структурных параметров объектов.



Угловая зависимость отношения коэффициентов отражения для линий CuK_α (0,151 нм) и CuK_β (0,138 нм)

№ 258
ЭКСПРЕССНЫЕ ИММУНОХИМИЧЕСКИЕ ТЕСТЫ – ВОЗМОЖНОСТИ
И ПЕРСПЕКТИВЫ

Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва; e-mail: dzantiev@inbi.ras.ru

Накопленная информация о биологическом действии разнообразных химических соединений, а также совершенствование технологической базы аналитической химии существенно изменили требования к средствам выявления и количественного определения содержания биологически активных соединений. Анализ все в большей степени переносится из специализированных лабораторий в места непосредственного отбора проб (point of care тестирование). С учетом этого разрабатываемые новые средства медицинской диагностики, экологического и производственного мониторинга, контроля качества и безопасности потребительской продукции должны характеризоваться высокой экспрессностью и производительностью, методической простотой, максимальной информативностью (в том числе за счет одновременного контроля большого числа соединений). В докладе дается краткая характеристика исследований последних лет в области экспрессной иммунодиагностики.

Рассматривается возможность получения новых, более эффективных препаратов антител для высокоспецифического анализа с низким пределом обнаружения, зависимость между аффинностью взаимодействия антител с определяемым соединением и основными характеристиками тест-систем. Представлена сравнительная оценка возможностей аналитического применения антител и альтернативных рецепторов биомолекул – других семейств белков с комбинативной изменчивостью сайтов связывания, олигонуклеотидных рецепторов (аптамеров), пептидов, молекулярно импринтированных синтетических полимеров.

Обсуждаются аналитические возможности иммунохроматографических тест-систем, в которых предварительное нанесение специфических иммунореагентов на компоненты мультимембранного композита и использование визуально детектируемых маркеров приводит к ускорению и максимальному упрощению процедуры тестирования. Дается характеристика новых методических решений в иммунохроматографии, связанных с созданием мультипараметрических тестов, видеоцифрового документирования и количественной обработки результатов анализа. Представлены разработки по применению новых маркеров (флуоресцентных, магнитных и др.) в иммунохроматографии, направленному изменению порогового уровня тестирования. Рассмотрены альтернативные принципы экспрессного иммунохимического анализа на мембранных, бумажных и других носителях, в том числе возможности тестов на основе микрофлюидной технологии. Охарактеризованы возможности печатного формирования тест-систем для многостадийного анализа. Дается оценка наиболее эффективных схем каскадного усиления и обеспечения высокой чувствительности в экспрессных иммунохимических тестах разных типов.

Рассматриваются способы регистрации специфических иммунных комплексов, используемые в портативных иммуноаналитических системах, требования, предъявляемые к детекторам. Дается сравнительная оценка иммунотестов разных типов, а также факторов, влияющих на их широкое применение в практике.

С учетом современного рынка био- и иммунохимических тестов обсуждаются приоритетные направления разработок новых экспрессных аналитических систем.

МЕТОДЫ ДЕТЕКЦИИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва; e-mail: zherdev@inbi.ras.ru

Интенсивное развитие нанотехнологической индустрии – как в России, так и во всем мире – и крупномасштабное производство разнообразных новых наноматериалов определяют значимость формирования комплекса аналитических методов для контроля их содержания в различных объектах. Разработка этих методов имеет большое значение для всего «жизненного цикла» наноматериалов, включая научные исследования новых материалов, создание технологий их производства, промышленный выпуск, использование потребителями и утилизацию. Кроме того, данные аналитические методы обеспечивают эффективную оценку биологической безопасности наноматериалов и принятие обоснованных решений при их сертификации. В докладе рассматриваются критерии выделения нанотехнологической продукции и требования к нанодисперсным компонентам в составе продукции традиционных отраслей промышленности. Дается характеристика отличий методов, эффективных для контроля содержания индивидуальных соединений и нанодисперсных материалов. Обсуждаются ключевые характеристики наноматериалов разных классов, значимые для оценки их функциональности и безопасности, поверхностная модификация наночастиц при контакте с различными матриксами.

Рассмотрены критерии выделения приоритетных контролируемых техногенных наночастиц; обосновывается значимость характеристики распространения и биологического действия фуллеренов, углеродных нанотрубок, наночастиц серебра, золота, оксидов кремния, титана, алюминия, цинка и церия. Представлены сведения об отечественном нормативном регулировании наноиндустрии и мониторинга техногенных наночастиц.

Дана характеристика современных методов детекции и идентификации техногенных наночастиц. Рассмотрены требования, предъявляемые к пробоподготовке, возможности оценки агрегации наночастиц и комплексообразования в исследуемых пробах. Представлены результаты успешного применения для контроля наночастиц сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, проточного фракционирования в поперечном поле, эксклюзионной хроматографии, капиллярного электрофореза, различных видов счетчиков частиц, методов масс-спектрометрии, спектрофотометрии, флуориметрии, аффинных (в том числе иммунохимических) сенсорных систем. Охарактеризованы возможности и ограничения разных методов, их взаимодополняемость.

№ 260
ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКА КАЧЕСТВА АЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ

Яценко Н.Н., Волков Д.Н.,
ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, n.yashenko.n@mail.ru

За последние годы ассортимент и производство алкогольных напитков в России значительно выросли. С увеличением объема продаж возрастает и доля фальсифицированной продукции. При проведении экспертизы качества алкогольных напитков могут достигаться различные цели исследования: определение показателей качества, установление фальсификации и сроков хранения напитка, контроль технологических процессов. Одной из важных задач является разработка и внедрение в лабораторную практику простых и надежных аналитических способов определения показателей безопасности и контроля качества алкогольных напитков.

Одним из показателей качества вин является содержание в них полифенольных соединений, так как качественный и количественный состав соединений данного класса влияет на потребительские свойства алкогольных напитков. Для количественного определения полифенолов в напитках предложен метод Фолина-Чокальтеу, основанный на восстановлении реактива, состоящим из смеси фосфорно-вольфрамовой ($H_2PW_{12}O_{40}$) и фосфорно-молибденовой (H_3PMoO_{40}) кислот. В результате реакции образуется смесь окислов вольфрама (W_8O_{23}) и молибдена (Mo_8O_{23}) голубого цвета. Экспериментально было доказано, что при действии на образцы вин реактивом Фолина-Чокальтеу в щелочной среде происходит окисление не только полифенольных соединений, но и других восстановителей. Существенный вклад в индекс Фолина-Чокальтеу (до 40 %) вносят сульфит натрия, аскорбиновая и сорбиновая кислоты другие восстановители. Таким образом, можно предположить, что фотометрический метод Фолина-Чокальтеу можно использовать для определения суммарного содержания антиоксидантов в алкогольных напитках.

Одним из известных способов оценки суммарной антиоксидантной емкости (АОЕ) различных объектов является метод кулонометрического титрования с помощью электрогенерированного брома. Кулонометрическим и фотометрическим методами были проанализированы образцы белых вин. Результаты определения показали, что АОЕ белых вин составляет 0,4 - 0,9 г/л по данным фотометрического определения, и 9 - 13 г/л по данным кулонометрического титрования. Как и следовало ожидать, АОЕ, рассчитанная по результатам кулонометрического титрования, значительно выше т.к. электрогенерированный бром может вступать не только в окислительно-восстановительные, но и в реакции электрофильного замещения и присоединения по кратным связям, а также радикальные процессы. Поэтому соединений, способных реагировать с электрогенерированным бромом, больше по сравнению с веществами, вступающими в реакцию с реактивом Фолина-Чокальтеу. Однако следует отметить, что наблюдается корреляционная зависимость между результатами кулонометрических и фотометрических определений АОЕ вин.

Перспективными методами для экспресс-оценки качества различных объектов вне лаборатории является тест-методы, т.к. они не требуют сложных приёмов пробоподготовки, являются простыми и дешёвыми. На основе реактива Фолина-Чокальтеу были созданы тест-полоски, позволяющие контролировать суммарное содержание восстановителей в широком диапазоне концентраций. Таким образом, реактив Фолина-Чокальтеу может быть использован для определения АОЕ алкогольных напитков в лабораторных условиях и для анализа *in site*.

№ 261
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТОЦИАНОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ
С ДИОДНО-МАТРИЧНЫМ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТОРАМИ**

Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Чулков А.Н., Саенко И.И.
Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
г. Белгород, deineka@bsu.edu.ru

Антоцианы – это один из подклассов обширного класса природных биологически активных соединений – флавоноидов. В отличие от остальных подклассов антоцианы отличаются хорошей растворимостью в воде и тем, что могут существовать (в зависимости от рН) в нескольких различных формах. Заряженная флавилиевая форма представляет наибольший интерес благодаря наличию окраски – свойства антоцианов, которому обязаны своей привлекательностью плоды, цветки (и порой – некоторые иные части) растений. К богатым природным растительным источникам антоцианов можно отнести бузину черную, чернику, аронию, черный виноград, жимолость синеплодную и др. У многих растений антоцианы накапливаются в цветках, из которых наиболее известен гибискус суданский, сушеные бутоны которого доступны под названием чай каркадэ. Антоцианы представляют интерес не только как природные колоранты, но и как одни из мощнейших водорастворимых антиоксидантов, обладающих благодаря этому свойству разнообразной биологической активностью. Широко распространена практика использования антоцианов черники, а в последнее время и черной смородины, для приготовления лечебных и профилактических композиций в офтальмологии.

К настоящему времени в природных объектах найдено более полутысячи антоцианов различного строения. Это разнообразие связано, главным образом, с типом гликозилирования весьма ограниченного набора агликонов (шесть основных, наиболее часто встречающихся из них – пеларгонидин; цианидин и пеодидин; дельфинидин, петунидин и мальвидин). Видовой состав антоцианов важен во многих аспектах: 1) антиоксидантная активность зависит от строения молекул; 2) окраска антоцианов также зависит от строения молекул и наличия сопутствующих соединений, которые могут участвовать в копигментации по различным механизмам; 3) набор характеристических антоцианов является надежным маркером в хемосистематике растений. Поэтому определение качественного состава антоциановых комплексов и количественного уровня накопления их суммы являются не простой аналитической задачей.

К настоящему времени проблема количественного определения антоцианов в общем случае не может быть строго точно решена из-за многокомпонентности антоциановых комплексов и недоступности стандартных образцов всех возможных индивидуальных антоцианов. Поэтому реально используется спектрофотометрическая «договорная» процедура пересчета на некоторый условный стандарт (пеларгонидин-3-глюкозид, цианидин-3-глюкозид или мальвидин-3-глюкозид). Качественный состав антоциановых комплексов строго может быть определен химическими методами или анализом ЯМР-спектров индивидуально выделенных соединений. Но метод ВЭЖХ может быть использован для быстрого скрининга сложных композиций, строение компонентов которых может быть установлено (или подтверждено) при анализе параметров удерживания и электронных спектров, записанных в ячейке диодно-матричного детектора по установленным в настоящей работе закономерностям, и, наконец, с использованием масс-спектрометрического детектирования с генерацией ионов в режиме электроспрея. Совокупность этих методов позволяют производить быструю и надежную (благодаря трехмерности) идентификацию антоцианов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ Cl-, Br-, P- И S-СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ФАРМПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ РФА ПВО В СОЧЕТАНИИ С ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИЕЙ

*Никошина А.В., Ревельский И.А., Алов Н.В.,
Шаранов П.Ю., Чиварзин М.Е., Чепелянский Д.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, revelsky@environment.chem.msu.ru*

Актуальной задачей является обнаружение в фармацевтических субстанциях и фармпрепаратах на их основе суммарного содержания на уровне следов F-, Cl-, Br-, S- и P-содержащих органических соединений. Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) позволяет одновременно регистрировать Cl, Br, S и P наряду с большим числом других элементов с высокой чувствительностью, однако пределы обнаружения по рассматриваемым элементам не специфицируются. При анализе растворов заданных органических соединений необходимо наличие стандартных образцов аналитов. В случае неизвестных соединений это невозможно.

Представляло интерес определение пределов обнаружения метода РФА ПВО (по массе) для Cl, Br, S и P (фтор этим методом не определяется) и разработка способа определения суммарного содержания Cl-, Br- и S-органических соединений на уровне следов, основанного на высокотемпературной окислительной конверсии в сочетании с методом РФА ПВО. Измерения проводили на спектрометре РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия) с использованием кварцевых подложек-отражателей. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение Mo K α . Время набора спектра 250 с.

Применение такого подхода к анализу элементоорганических соединений методом РФА ПВО, основанного на сжигании вещества в потоке кислорода, абсорбции продуктов конверсии в деионизованной воде и анализе полученного абсорбата методом РФА ПВО позволило решить задачу обнаружения броморганики в двух фармпрепаратах, активное вещество которых одно и то же и содержало в молекуле фтор. Концентрация фтора в абсорбате превышала минимально определяемую концентрацию брома на 6 порядков. Использование метода ионной хроматографии для обнаружения брома в этом случае было невозможно. Было показано, что на уровне выше предела обнаружения ($2,6 \times 10^{-4}\%$) броморганика отсутствовала в обоих фармпрепаратах.

Нами было проведено определение пределов детектирования метода РФА ПВО для таких элементов, как Cl, Br, S и P при использовании водных растворов соответствующих солей. Из приготовленных растворов отбирали пробу объемом 1-5 мкл, наносили ее на кварцевую подложку-отражатель. Воду испаряли на плитке, и подложку помещали в держатель. Пределы детектирования по массе составили для Cl, Br, S и P – $4,0 \times 10^{-10}$ г, 2×10^{-11} г, 7×10^{-10} г и 2×10^{-9} г, соответственно.

При реализации таких пределов детектирования для сочетания окислительной конверсии (навеска фармпрепарата 1 мг) и метода РФА ПВО должны быть достигнуты пределы обнаружения по концентрации, равные $4 \times 10^{-5}\%$, $2 \times 10^{-6}\%$, $7 \times 10^{-5}\%$, $2 \times 10^{-4}\%$ для Cl, Br, S и P, соответственно, при объеме пробы абсорбата 1 мл.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ФАРМПРЕПАРАТАХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА УРОВНЕ СЛЕДОВ МЕТОДОМ ИСП-МС В СОЧЕТАНИИ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИЕЙ

Никошина А.В., Серегина И.Ф., Ревельский И.А., Чиварзин М.Е.,

Ревельский А.И., Большов М.А.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический ф-т, Москва,

revelsky@environment.chem.msu.ru

В современном мире появляется все больше новых лекарственных средств, которые кроме эффективности, профилактики и предупреждения лечения должны еще и быть безопасны. Одна из причин опасности – это возможное наличие наряду с действующим веществом неизвестных примесей. Отрицательное влияние примесей на организм может оказаться сильнее положительного влияния самого активного вещества. Поскольку наиболее опасными являются галоген-, сера- и фосфорсодержащие органические соединения, то же можно предположить и о наиболее опасных примесях, содержащихся в фармпрепаратах.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности определения суммарного содержания всех Br-содержащих неизвестных органических примесей на уровне следов в двух фармпрепаратах, имеющих одинаковое активное вещество, при использовании метода масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в сочетании с высокотемпературной окислительной конверсией.

Объектами исследования служили фармпрепараты А и Б, в которых содержание определяемого элемента в молекуле (F) активного вещества на многие порядки превышает содержание определяемого элемента (Br), соответствующее возможному присутствию броморганических примесей на уровне следов. В случае ИСП-МС помехи фтора исключены. Кроме того, этот метод отличается высокой производительностью анализов.

Обычный подход к анализу твердых органических веществ методом ИСП-МС включает растворение в органическом растворителе и разбавление растворов деионизованной водой в 50-100 раз, что приводит к существенному увеличению пределов обнаружения. Предложенный нами подход, основанный на предварительном удалении растворителя (перед сжиганием) либо на сжигании самого препарата (без экстракции органическим растворителем) и последующим ИСП-МС анализе всего объема абсорбата продуктов высокотемпературной окислительной конверсии позволяет снизить предел обнаружения почти на 2 порядка по сравнению с общепринятым подходом и исключить использование стандартных образцов аналитов. В случае фармпрепаратов состав броморганических соединений был неизвестен, поэтому использование стандартных образцов аналитов невозможно. Конверсия Br-органических соединений, как было показано для различных соединений, проходит до Br⁻. В качестве стандарта использовался водный раствор известной концентрации бромида натрия. При определении содержания брома в абсорбате продуктов конверсии использовали метод внешнего стандарта.

Уровень фона по бромю в деионизованной воде составлял 4 нг/мл. Предел обнаружения согласно общепринятым правилам в ИСП-МС рассчитывали как тройной уровень фона. Согласно полученным данным броморганические примеси отсутствовали в двух изучаемых фармпрепаратах на уровне предела обнаружения, который для навески фармпрепарата, равной 1 мг, по элементу бромю составил $<2 \times 10^{-5}\%$. Увеличение анализируемой навески должно позволить снизить предел обнаружения дополнительно. Возможность такого определения требует дальнейших исследований, и оно является актуальным.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В БЕНЗИНАХ

Зубев Б.К., Роговая И.В., Круглова А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
e-mail: www.zubor127@yandex.ru*

В настоящее время контролю качества нефтепродуктов уделяется большое значение. В бензинах важно помимо легколетучих компонентов, которые составляют основу, контролировать нелетучие соединения, которые появляются в процессе технологического получения различных сортов бензина. Труднолетучие органические соединения контролируются методом определения содержания в бензине фактических смол. Метод служит для условной оценки склонности топлива к смолообразованию при его сжигании в двигателе.

Альтернативная, предлагаемая нами методика определения труднолетучих соединений, основана на методе окситермографии. Она состоит в следующем: сначала отгоняется легкая фракция при низкой температуре (70-80°C), а тяжёлые фракции определяются при программируемом нагреве до температуры 750°C путём окисления в бинарной смеси «кислород-инертный газ»; при этом регистрируется количество кислорода, затраченное на это окисление. Общее время анализа составляет 300 секунд. Таким образом, получали термоокислительные кривые – окситермограммы.

На окситермограммах по оси ординат откладывается ток, который характеризует остаточное содержание кислорода после выхода из реактора. По оси абсцисс представлено время выполнения анализа. Площадь отрицательного пика характеризует общее количество тяжелых фракций в бензине в единицах ХПК. В ходе эксперимента исследовались сорта бензина АИ-92 и АИ-95 с различных автозаправочных станций. Анализ кривых окисления указывает на наличие двух пиков окисления при различных температурах. Минимум первого пика соответствует температуре около 650°C. Минимум второго пика соответствует температуре 750 °С. Однако, соотношение между минимумами пиков для различных сортов бензина разное.

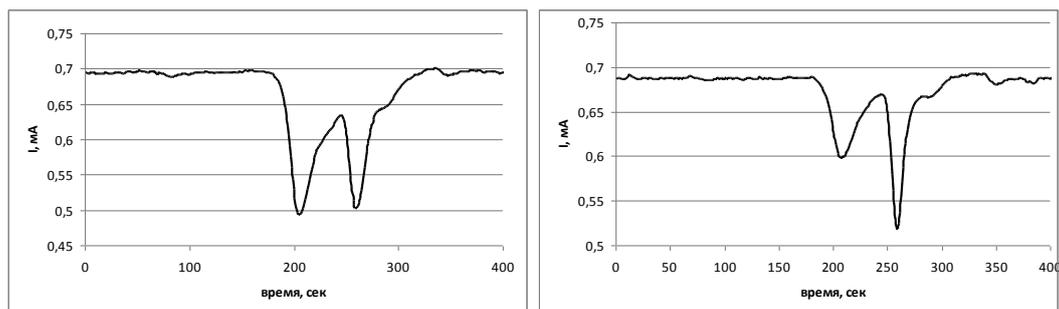


Рис. 1. Кривая окисления труднолетучих фракций бензина марки АИ – 92 и А-95

Таким образом, показано, что окситермография экспрессно позволяет определять общее содержание тяжелых фракций органических веществ в различных сортах бензина, а также по кривым окисления тяжелых фракций можно идентифицировать его поставщика.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-01045-а.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕМИНОВЫХ БЕЛКОВ В РАСТВОРАХ И ЭРИТРОЦИТАХ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ

*Проскурнин М.А.¹, Недосекин Д.А.², Волков Д.С.¹, Горькова Т.А.¹, Галимова В.Р.¹,
Ивиуков Д.А.¹, Пустовалов М.В.¹, Жаров В.П.²*

1. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-2 119991, Москва, Россия

e-mail: proskurnin@gmail.com

2. Арканзасский университет медицинских наук, лазерные лаборатории Филлипс-Классик, ул. Вестерн Маркхам, 4301, Литл-Рок, Арканзас, США

Термолинзовая (ТЛС) и оптоакустическая спектроскопия применены в варианте измерения спектров (с разрешением 1 нм в видимой и ближней ИК области), а также в режиме пространственного сканирования с субмикронным разрешением на разных длинах волн для определения белков в водных растворах и гемоглобина в индивидуальных эритроцитах. Предложены условия термолинзового определения гемоглобина в плазме крови и цитохрома *c* без предварительного концентрирования. Предел обнаружения — 10 мкг/мл, относительное стандартное отклонение в диапазоне концентраций 10–50 мкг/мл не превышает 0.1, объем измеряемого раствора 100 фл. Импульсное облучение приводит к локальному перегреву жидкости вокруг крупных белковых молекул, что вызывает дополнительный рост чувствительности ТЛС на полпорядка. Абсолютный предел обнаружения составляет 0.1 пг для энергии 0.5 мДж и 10 пг для энергии 5 мкДж. Стационарный и времяразрешенный сигнал в ТЛС — т.е. сигналы, характеризующие тепловое равновесие и скорость развития теплового профиля, соответственно — определяются теплофизическими характеристиками среды и ее дисперсностью. Растворы геминовых белков ведут себя как дисперсные системы: стационарный сигнал ниже, чем в истинных растворах, а скорость развития — выше. При этом при увеличении ионной силы стационарный сигнал растет, а скорость развития падает в достаточно хорошем согласии с существующими представлениями о распаде глобул гемоглобина на субъединицы, которые меньше влияют на суммарные теплофизические свойства растворов по сравнению с глобулами гемоглобина.

Предложена методика термолинзового определения комплекса цитохрома *c* с фосфолипидами как основными компонентами клеточной мембраны. При спектрофотометрических измерениях невозможно надежное определение при концентрациях цитохрома *c* ниже 10 мкМ. Предел обнаружения цитохрома *c* для ТЛС составляет 10^{-7} М. Измерения растворов цитохрома *c* с кардиолипином показали снижение сигнала при 514.5 нм с увеличением концентрации кардиолипина и выход на стационарное положение при соотношении цитохром: кардиолипин 1 : 30. Рассчитана константа молекулярной растворимости комплексного соединения цитохром *c*-кардиолипин, которая составила 3×10^{-5} М.

На модели мышей с нормальной (*nu/nu*) и с генетически модифицированной кровью (STOCK Hbatm1Paz Hbbtm1Tow Tg(HBA-HVBs)41Paz/J) показано значимое различие в концентрациях гемоглобина в нормальных эритроцитах и характерных для крови больных серповидной клеточной анемией. Кроме того, показано различное его распределение и разная пороговая устойчивость нормальных и серповидных эритроцитов к действию низкоэнергетического импульсного лазерного излучения.

Работа поддержана грантами РФФИ, 13-03-00535А и 12-03-31569 мол_а, а также ФЦП «Кадры» ГК № 16.740.11.0334.

ИНДИКАТОРНЫЕ БУМАГИ ДЛЯ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ Fe(III) НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАВ КОМПЛЕКСОВ С ТИОЦИАНАТОМ И ТАЙРОНОМ

*Косырева И.В., Доронин С.Ю., Кудинова М.А., Зацеляпина Л.А.
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, i_kosyreva@mail.ru*

Повышение чувствительности аналитических реакций является одним из важнейших факторов при создании тест-средств определения ионов металлов в виде индикаторных бумаг. Снизить предел обнаружения, улучшить контрастность и селективность, сместить равновесие реакций возможно применением организованных сред на основе индивидуальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы, их смесей. Такой подход эффективно применяется для улучшения метрологических характеристик фотометрических определений различных неорганических и органических аналитов. Наряду с вышеуказанными факторами, организованные среды ПАВ в мицеллярных концентрациях значительно увеличивают растворимость аналитических форм. Реакции, в которых реализуются ионные взаимодействия аналитических форм с противоионами ПАВ и образуются ассоциаты с низкой растворимостью в фотометрии не применяются. Однако они могут быть эффективно использованы при создании тест-средств на твердых носителях.

Для тест-определения ионов Fe (III) в качестве носителей применяют кремнеземы, бумагу, пенополиуретаны, индикаторные бумаги, пластинки, тест-полосы, в качестве иммобилизованных реагентов тиоцианаты щелочных металлов (аммония), 1,10-фенантролин, батофенантролин, гексацианоферраты (II, III) калия (меди, свинца, кобальта, серебра), этилендиаминдигидроксibenзилфосфониевую кислоту, фенилфлуорон в присутствии хлорида цетилпиридиния. В качестве тест-средств для определения ионов Fe(III) нами предложены целлюлозные индикаторные бумаги с иммобилизованными тиоцианат-ионами и тайроном (динатриевая соль 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислоты) в присутствии ПАВ.

Индикаторную бумагу получали обработкой фильтров разной пористости водным раствором тиоцианата аммония (калия) и тайрона в присутствии ПАВ (додецилсульфата натрия, цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), ОП-10) ПАВ, а также их смесей при варьировании: концентраций реагентов и ПАВ, последовательности обработки фильтров, соотношения реагент: ПАВ, pH. Спектрофотометрически (в растворах) и при помощи спектроскопии диффузного отражения исследована реакция взаимодействия ионов Fe (III) с реагентами в присутствии и отсутствие ПАВ.

Разработанные индикаторные бумаги применены для тест-определения ионов Fe(III) в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ М (тиоцианат аммония – ЦПХ, ЦПХ -ОП-10); $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М (тайрон - ЦПХ). Концентрацию ионов Fe(III) определяли визуально по интенсивности окраски индикаторной бумаги по сравнению со стандартной цветовой шкалой и по параметрам цвета (R, G, B) с применением сканер-технологии и программы Adobe Photoshop CS3 при обработке тест-средств.

При тест-определении ионов Fe(III) получены линейные зависимости в координатах параметр цвета – I_{gc} для систем: тиоцианат аммония - ЦПХ (R-канал, $y = -26,0x + 182$, коэффициент корреляции $r^2 = 0,99$); тиоцианат аммония - ЦПХ - ОП-10 (G-канал: $y = 45,9x - 21,7$, $r^2 = 0,98$); тайрон - ЦПХ (R-канал: $y = 72,6x - 58,2$, $r^2 = 0,98$). Показана возможность расширения границ определяемых содержаний, снижения НГОС, возрастания чувствительности (более чем в 2 раза) для системы тайрон – ЦПХ по сравнению с системами тиоцианат - ПАВ, которая может быть рекомендована для фиксирования превышения уровня ПДК Fe(III) в водных объектах.

**ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

Кунашева З.Х., Мендалиева Д.К., Утепкалиева Г.И.

*Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, Уральск,
Kunasheva@mail.ru*

Несмотря на то, что в настоящее время разработаны и рекомендованы множества ионселективных электродов для аналитического использования, поиск электродноактивных материалов и их исследования продолжают. Среди них обращает внимание, металлы из d-элементов, в частности титан. Исследование в области применения классических металлических электродов в электрохимических методах проведено многими исследователями. Индикаторные электроды из металлов и их соединений рассмотрены с точки зрения теоретической и практической электрохимии. Ранее нами в исследованиях установлено, что титановый электрод имеет отклик к катионам меди (II), кадмия, свинца, хрома (VI). В данном сообщении приведены результаты изучения электроаналитических и термодинамических характеристик титанового электрода в фоновых растворах и растворах электролитов. В качестве фоновых растворов выбраны: ацетатные, фосфатные буферные системы, буферный раствор цитрата натрия, фталевокислого калия, для исследования свойств титанового электрода использованы растворы алюминия, меди (II), кадмия, свинца, хрома (III). Исследования проведены в области концентраций потенциалопределяющих ионов от $1,0^{-1}$ до 10^{-6} моль/л. Определены основные электроаналитические характеристики электрода: электродная функция, время отклика, воспроизводимость в растворах указанных ионов. Результаты эксперимента показали, что в буферных растворах электродные процессы протекают неоднозначно. Время установления электродного потенциала достигается медленно и составляет в иных случаях до 3 мин, что отличается со временем в растворах простых солей. Отмечается дрейф потенциалов, что затрудняет изучение титанового электрода в прямой потенциометрии с использованием буферных систем. Однако это не исключает возможности использования буферных систем в потенциометрическом титровании, где требуется жесткое поддержание буферной емкости системы. Наиболее приемлемым для титанового электрода оказались растворы нитрата калия, уксусной кислоты, буферный раствор фталевокислого калия. Сопоставление электродной функции титанового электрода для различных ионов показало, что титановый электрод обладает наибольшей чувствительностью к ионам Al^{3+} ($\Delta T/pC = 45$ мВ) и Cu^{2+} ($\Delta E/\Delta pC = 46$ мВ), для ионов Cd^{2+} ($\Delta E/\Delta pC = 10 \pm 2$ мВ), Pb^{2+} ($\Delta E/\Delta pC = 6 \pm 2$ мВ), Cr^{3+} ($\Delta E/\Delta pC = 17 \pm 2$ мВ). Время отклика не превышает 1 мин. Оценены термодинамические параметры, показана возможность использования для определения ряда ионов в вариантах потенциометрии. Термодинамические параметры показывают, что процесс установления равновесия на границе электрод-раствор определяется энтропийным фактором.

Полученные экспериментальные данные показывают, что чувствительность титанового электрода к катионам зависит от природы не только потенциалопределяющих ионов, но и природы фонового электролита. Используя различные электролиты, можно повысить чувствительность электрода к тем или иным ионам. Полученные данные свидетельствуют о возможности применения титанового электрода в прямой потенциометрии для определения ионов Al^{3+} и Cu^{2+} . Чувствительность к другим ионам дают предполагать о возможности их использования в методах потенциометрического титрования.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НАНОСТРУКТУРАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОЛЕИЛАМИНОВОГО МЕТОДА**

Николаев К.Г., Ермаков С.С., У. Mourzina

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,
sermakov-jun1@yandex.ru*

В настоящее время разработки в области биосенсоров для определения глюкозы, направлены на улучшение устройств для определения глюкозы в крови в домашних условиях. Существующие коммерческие сенсоры обладают метрологическими характеристиками недостаточными для достоверного определения глюкозы в домашних условиях, так как погрешность определения таких сенсоров достигает 20%, что является неприемлемым, в связи с тем, что людям, страдающим диабетом, требуются более точные измерения для расчета дозировки принимаемых лекарств. Так как в биосенсорах, модифицированных наноструктурами облегчается перенос заряда, в связи с сокращением расстояния между редокс центром и электродом, предотвращается денатурация молекул на поверхности электрода, а также трехмерные наноструктуры увеличивают поверхность электрода, что приводит к увеличению аналитического сигнала. Исходя из вышеперечисленных эффектов электрода, модифицированного наноструктурами, была сделана попытка создать биосенсор для определения глюкозы на основе электрода, модифицированного наноструктурами золота. Так как наиболее тонкие наноструктуры, в основном нанопроволоки золота, получают в ходе восстановления золота (I) до золота (0) олеиламином, в неполярной среде гексана или толуола, и полученные наноструктуры также стабилизированы олеиламином, электрод модифицированный такими наноструктурами имеет поверхность, блокированную олеиламином. Для удаления стабилизирующей оболочки был предложен способ обработки поверхности окислителем - реагентом Меервейна, при этом наноструктурированная поверхность после обработки реагентом Меервейна сохраняет исходную структуру. Биосенсор, на основе золотого электрода модифицированного наноструктурами был приготовлен следующим образом: на поверхность электрода, модифицированного наноструктурами золота была химически иммобилизована глюкозоксидаза при помощи реагента глутарового альдегида, диффузионным медиатором служил раствор ферроценметанола в фосфатном буферном растворе (pH=7), ячейка объемом 3 мл. Были построены градуировочные графики для модельных растворов глюкозы, при измерении на золотом электроде и электроде модифицированном наноструктурами золота. В результате были получены лучшие аналитические характеристики биосенсора на основе электрода модифицированного наноструктурами, например, предел обнаружения стал шире (от 0.2 мМ до 18.5 мМ), чувствительность увеличилась в два раза (0.05 мкА/мМ для немодифицированного электрода и 0.1 мкА/мМ для наноструктурированного электрода).

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АНТИБИОТИКОВ ТЕТРАЦИКЛИНОВОГО РЯДА И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Калинин М.Н., Каунова Ю.Ю.
ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет», г. Орел,
gribanovEN@gmail.com

Проблема разработки надежных и простых в исполнении способов определения антибиотиков в продуктах питания остается актуальной. Дополнительную значимость она приобретает в связи с вступлением РФ во Всемирную торговую сеть, где предельно допустимые концентрации (ПДК) антибактериальных препаратов, как правило, превышают принятые в нашей стране. Для определения аналитов данной природы на уровне и ниже ПДК в объектах сложного химического состава необходимо их предварительное концентрирование. Перспективным при реализации данной техники является концентрирование с использованием природных сорбентов - доступных, эффективных с позиции химического анализа и дешевых материалов.

Цель настоящей работы состояла в исследовании сорбции тетрациклина и доксициклина цеолитом Хотынецкого месторождения Орловской области и разработке комбинированной сорбционно-хроматографической методики их определения.

Антибиотики тетрациклинового ряда, в частности тетрациклин и доксициклин, наиболее часто используют в пищевой промышленности для увеличения срока хранения продуктов питания. В данной работе систематически изучен процесс сорбционного концентрирования тетрациклина и доксициклина из водных растворов в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании. Установлено, что цеолит количественно ($R > 95\%$) сорбирует изучаемые антибиотики в интервале pH 2.4 - 3.2 в течение 15-20 минут для тетрациклина и 5-10 минут для доксициклина. Исследования проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Сорбционная емкость сорбента по каждому из антибиотиков в оптимальных условиях кислотности среды составляет ~ 0.18 ммоль/г. Коэффициенты распределения в системе «сорбент-антибиотик» при концентрации аналита до $2.5 \cdot 10^{-4}$ г/мл и оптимальных условиях сорбции достигают $\sim 5 \cdot 10^3$. Показана возможность десорбции тетрациклина и доксициклина насыщенным водным раствором оксалата аммония. Сделано предположение о вероятном химизме сорбции, в основе которого лежит процесс комплексообразования изучаемых антибиотиков с железом, входящим в состав минерала. На это указывают: соотношение компонентов в системе «железо-антибиотик», равное 1:1 (содержание железа в цеолите составляет ~ 0.185 ммоль/г [1]); изотерма сорбции имеет выпуклую форму с выходом на насыщение - тип изотермы Ленгмюра. Для тетрациклина найденная константа устойчивости комплекса на поверхности цеолита хорошо согласуется с константой устойчивости комплекса «тетрациклин-железо» в растворе.

На основе полученных данных разработана и апробирована на реальных объектах комбинированная сорбционно-хроматографическая методика определения тетрациклина в молочных продуктах. Достоинствами разработанной методики являются экспрессность, хорошие метрологические характеристики, простота исполнения и низкая себестоимость анализа.

1. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. Элементный состав цеолита Хотынецкого месторождения по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии // «Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: Естественные, технические и медицинские науки». 2012. №6 (50). С. 90-92.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИТИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

Каменцев М.Я., Комарова Н.В., Морозова О.В., Адамсон В.Г.

Группа компаний «Люмэкс», Санкт-Петербург, KamentsevMYa@lumex.ru

Метод капиллярного электрофореза, благодаря таким качествам как экспрессность, простота и надежность, более 10 лет успешно используется в лабораториях экологического и санитарного контроля.

Об эффективности подходов, использованных при разработке методических решений, свидетельствует получение методиками, разработанными группой компаний «ЛЮМЭКС», статуса национальных и межгосударственных стандартов, а также внесение их в реестр ПНД Ф.

Методики определения щелочных и щелочно-земельных металлов (аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария, кальция), неорганических анионов (хлорид-, нитрит-, сульфат-, нитрат-, фторид-, фосфат-ионов) в природных, питьевых и сточных водах и гербицидов класса 2,4-Д в водных объектах получили статус ГОСТ Р (с 1 июля 2013 г. ГОСТ) и ПНД Ф.

Ранг ПНД Ф получила методика определения уксусной кислоты в природных и сточных водах, в том числе и неочищенных, с нижней границей определяемых концентраций 10 мкг/дм³. Высокой чувствительности определения удалось достичь за счет применения методов *on-line* концентрирования.

Использование сульфата натрия в качестве фонового электролита позволило устранить влияние матрицы при определении бромид- и йодид-ионов в пробах питьевых, природных и минеральных вод. Количественному определению бромидов и йодидов не мешают хлориды при соотношении массовых концентраций вплоть до 1:4000.

Хлорирование продолжает оставаться самым распространенным способом обеззараживания воды. Предельно допустимые концентрации соединений хлора установлены в нормативных документах. Разработана методика определения хлорат-, перхлорат- и хлорит-ионов в пробах питьевой воды. Обработка пробы воды катионитом в Н-форме позволяет устранить влияние матрицы, не снижая экспрессности методики. Время анализа с учетом подготовки пробы не превышает 10 минут.

Содержание водорастворимых форм неорганических анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, фторидов, фосфатов), органических анионов (ацетатов, оксалатов, формиатов) и неорганических катионов (аммония, калия, кальция, натрия, магния) является одной из характеристик в агрохимической, мелиоративной и гигиенической оценке почв, тепличных грунтов. Уровень этих компонентов также необходимо контролировать для оценки антропогенного воздействия при экологическом мониторинге почв, грунтов, глин, торфа, осадков сточных вод, активного ила и донных отложений. Оба методических решения включены в реестр ПНД Ф.

№ 272
ВОСТРЕБОВАННОСТЬ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

Каменцев М.Я., Комарова Н.В., Морозова О.В., Адамсон В.Г.
Группа компаний «Люмэкс», Санкт-Петербург, KamentsevMYa@lumex.ru

Соблюдение баланса аминокислот (АК), витаминов, неорганических анионов и катионов, органических кислот играет важную роль в поддержании здоровья животных и их научно-обоснованном кормлении. Расчетные методы определения важнейших показателей кормов не могут дать информации о фактическом содержании компонентов в корме. Большое значение имеет разумное применение ветеринарных препаратов для профилактики заболеваний, так как максимальные допустимые уровни остатков ветеринарных препаратов в пищевых продуктах животного происхождения регламентируются в санитарно-гигиенических правилах и нормах. В связи с этим возникает необходимость в быстром и точном методе количественного определения широкого перечня компонентов в кормах и сырье для их производства. Современный подход к решению этой задачи основан на предоставлении лабораториям АПК готовых приборно-методических решений, допущенных для целей аналитического контроля, на основе системы капиллярного электрофореза (КЭ) «Капель».

Разработанные методики прямого определения технологически важных АК в кормах и комбикормовом сырье (ГОСТ 31480-2012, ранее ГОСТ Р 52347-2005) и водорастворимых витаминов в премиксах (ГОСТ 31483-2012, ранее ГОСТ Р 52741-2007) легли в основу национальных, а с 1.07.2013 межгосударственных стандартов. Методика определения всех 20-ти протеиногенных аминокислот в форме фенилтиокарбамильных производных находится в стадии получения статуса ГОСТ Р.

Для контроля качества кормов и сырья используется целый ряд аттестованных методик, среди которых методики определения катионов (аммония, калия, натрия, магния и кальция) и анионов (хлорида, сульфата, фторида и фосфата) в кормах и сырье для их производства, методика определения органических кислот (щавелевой, муравьиной, фумаровой, янтарной, яблочной, лимонной, уксусной, пропионовой, молочной, бензойной, сорбиновой и масляной) в кормах и кормовых добавках.

С учетом необходимости оперативного контроля входного сырья была разработана методика определения 4 кормовых (синтетических) аминокислот в кормовых добавках, а также методика определения 13 широко применяемых в животноводстве антибиотиков в готовых лекарственных средствах ветеринарного назначения.

Не менее важной задачей для контролирующих организаций и производителей является контроль безопасности продукции сельского хозяйства. Постоянное расширение перечня применяемых в животноводстве антибактериальных препаратов требует определения остаточных содержаний все большего числа антибиотиков в пищевой продукции животного происхождения. Так, предложена схема определения остаточных содержаний энрофлоксацина в мясе птицы методом КЭ. Определение ветеринарных препаратов на всех этапах производства, начиная с входного контроля готовых лекарственных средств, премиксов, кормов и заканчивая контролем остаточных содержаний в пищевой продукции, является одним из направлений дальнейшего развития метода КЭ в агропромышленном комплексе.

**КАК ОБЕСПЕЧИТЬ ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ ПОДГОТОВКИ АНАЛИТИКОВ ВЫСШЕЙ
КВАЛИФИКАЦИИ ПО ЦЕПОЧКЕ: БАКАЛАВР-МАГИСТР-АСПИРАНТ**

Москвин Л.Н., Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,

moskvinln@yandex.ru

Переход к многоступенчатой системе высшего профессионального образования в России стал фактом. Но судя по ситуации с подготовкой химиков в классических университетах, далеко не во всех вопросах этой системы достигнута ясность. Среди проблем подготовки наибольшее число вопросов связано с программами бакалавриата.

По отношению к цепочке бакалавр – магистр университеты разделились на две группы: имеющие лицензию только на подготовку бакалавров, и выпускающие как бакалавров, так и магистров. Поскольку у выпускников первой группы есть только один способ продолжить образование – поступить в магистратуру университетов второй группы, на первый взгляд кажется логичным в максимальной степени унифицировать программы бакалавриата в университетах обоих типов. Но законы формальной логики в данном случае не работают. В первую группу преимущественно попали провинциальные университеты, которые призваны в первую очередь решать кадровые проблемы своего региона. Далеко не во всех из них есть научно-исследовательские институты или промышленные предприятия химического профиля. Поэтому потребность в химиках с университетским образованием в этих регионах ограничена всего несколькими сферами деятельности: лабораториями санитарно-гигиенического контроля при муниципалитетах, лабораториями на водопроводных станциях и предприятиях переработки коммунальных и промышленных стоков и т.п. Этот перечень можно дополнить потребностями в фармацевтах и преподавателях химии в школах. За исключением школьных учителей всюду, в первую очередь прослеживается потребность в химиках аналитиках. Кроме того, кадровый потенциал таких университетов не гарантирует обучения по всем направлениям химии на необходимом уровне. Иначе обстоит дело в ведущих российских университетах. Здесь основной акцент делается на подготовке в рамках бакалавриата достаточного контингента претендентов на дальнейшее обучение в магистратуре, в котором заинтересованы все кафедры химического профиля. В таких университетах в идеале желательно, чтобы каждый бакалавр за годы своего обучения успел создать задел для будущей магистерской диссертации, точно также, как каждый магистр – для будущей кандидатской. Поэтому университеты этой группы заинтересованы в подготовке бакалавров по всем специализациям, представленным на химических факультетах.

К каким следствиям можно прийти из подобного противопоставления? В университетах с двухступенчатыми образовательными программами едва ли есть необходимость в каких-то радикальных изменениях в них. Существующая система обеспечивает формирование научных школ и преемственность в их развитии. В тоже время программы периферийных университетов целесообразно существенно переработать. В этих программах наряду с сохранением в полном объеме лекционных курсов по всем химическим дисциплинам, чтобы обеспечить бакалаврам возможность работать в качестве школьных учителей, представляется целесообразным усилить аналитическую подготовку бакалавров. Тем самым решаются сразу две проблемы. Первая – подготовка специалистов, востребованных в своем регионе. Вторая – обеспечивается универсальная подготовка бакалавров для дальнейшего обучения в магистратуре по любой узкой специализации, так как усиленная аналитическая подготовка дает всесторонние навыки экспериментальных исследований в химии, необходимые всем химикам-экспериментаторам независимо от их специализации.

№ 274
НЕПРЕРЫВНЫЕ И ДИСКРЕТНЫЕ МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ
В АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕД
НА ПРИНЦИПАХ ХРОМАТОМЕМБРАННОГО МАССООБМЕННОГО ПРОЦЕССА

Родинков О.В., Москвин Л.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
rodinkov@rambler.ru

Наряду с общими требованиями, предъявляемыми к методам пробоподготовки, имеются и специфические, зависящие от природы анализируемых объектов и места проведения анализа. При осуществлении анализа в режиме *on line*, который чаще всего используется для контроля состава технологических сред, сбросов и выбросов, необходимы непрерывные или квазинепрерывные методы пробоподготовки, легко адаптируемые в соответствующие схемы анализа и обеспечивающие минимальное запаздывание в получении аналитической информации о составе анализируемого объекта. В случае же лабораторного анализа предварительного отобранных проб (анализ в режиме *off line*) предпочтительнее дискретные методы пробоподготовки, позволяющие наиболее эффективно сконцентрировать аналиты и выделить их в удобном для анализа агрегатном состоянии. Универсальным решением для осуществления пробоподготовки при анализе жидких и газообразных сред в любом из возможных вариантов являются методы на принципах хроматомембранного массообменного процесса (ХММП), основанного на проявлении капиллярных эффектов в гидрофобных пористых матрицах [1].

Цель настоящего сообщения – рассмотреть аналитические возможности хроматомембранных вариантов жидкостной и газовой экстракции и жидкостной абсорбции в качестве непрерывных и дискретных методов концентрирования и выделения аналитов при анализе водных и газовых сред.

В методах пробоподготовки на принципах ХММП сочетаются высокая эффективность массообмена, свойственная хроматографическим методам, и возможность их реализации в непрерывном режиме, характерном для мембранных методов. В результате эти методы, с одной стороны, выступают в качестве наиболее эффективной альтернативы традиционным схемам экстракционного и абсорбционного выделения аналитов при лабораторном анализе отобранных проб, а, с другой стороны, могут обеспечивать непрерывное выделение аналитов из потока водной или газовой среды в случае анализа в режиме *on line*. В обоих случаях методы на принципах ХММП легко сочетаются с инструментальными методами анализа.

Наиболее ярко аналитические возможности хроматомембранных методов проявляются при определении органических и неорганических аналитов в объектах окружающей среды на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций. Их главное достоинство – простота автоматизации и многократное сокращение продолжительности стадии пробоподготовки, что к настоящему времени продемонстрировано на примерах решения многочисленных аналитических задач. Дополнительные возможности эти методы открывают при осуществлении дискретных вариантов пробоподготовки с использованием хроматомембранных матриц, модифицированных сорбционными материалами. Подобные матрицы могут служить не только для более эффективного концентрирования аналитов, но и для генерирования стандартных газовых смесей с заранее заданной концентрацией аналитов.

[1] Москвин Л.Н., Родинков О.В. // Известия РАН. Сер. химическая. 2012. № 4. С. 719.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку (грант № 12-03-00655а).

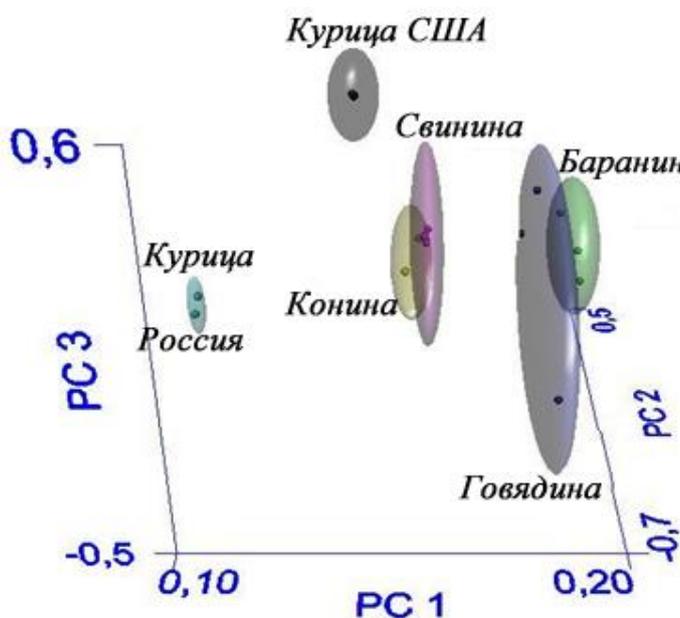
№ 275
**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО И ВИДОВОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
МЯСА И ИКРЫ**

Соловьев А. И., Третьяков А.В., Амелин В. Г.
ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»
E-mail: solovev_ai@arriah.ru

Безопасность и качество пищевых продуктов являются жизненно важными аспектами продовольственной безопасности. Резкое увеличение объемов мировой торговли и сложности цепочки поставок за последние десятилетия вызвало ряд вопросов, по подлинности и безопасности пищевых продуктов. Товары, которые имеют высокие цены, являются предметом мошенничества, таких как фальсификация или подделка. Это создает серьезную угрозу для здоровья потребителя в связи с неизвестным происхождением контрафактной продукции.

В данной работе для идентификации географического происхождения объектов исследования проведено определение изотопных отношений легких элементов методом EA-IRMS (масс-спектрометрия изотопных отношений) (DELTA ADVATAGE). Определение видового происхождения объектов исследования осуществляли методом ИК спектроскопии в ближней области (использовали ИК спектрометр Frontier FT-IR/NIR с приставкой NIRA). Объектами исследования были 120 образцов мяса и 200 образцов красной икры различного видового и географического происхождения. Пробоподготовка включала стадию гомогенизирования, лиофильной сушки и обезжиривания.

По изотопным отношениям легких элементов методом PCA (метод главных компонент) были идентифицированы все образцы мяса и икры по географическому происхождению, обработку ИК спектров проводили с помощью алгоритма SIMCA (формальное независимое моделирование аналогий классов). Идентификация по видовой принадлежности составила 90%.



Кластерная модель видовой принадлежности мяса по ИК спектрам.

УРАВНЕНИЕ ХРОНОАМПЕРОГРАММЫ ДЛЯ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО РОСТА НА ЭЛЕКТРОДЕ СПЛОШНОЙ ТОНКОЙ ПЛЁНКИ ОСАДКА

А. В. Гунцов, Л. В. Гунцова

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, avgun@mail.ru

Если на электроде образуется осадок в виде сплошной тонкой пленки толщиной h , то ее объем равен: $V = S h$, где S - площадь электрода.

На фазовой границе: внешняя поверхность пленки – электролит, должно выполняться условие баланса массы $C_T \frac{dh}{dt} = D \cdot \frac{dC}{dx} \Big|_{x=h}$, где $C_T = \frac{1}{V_m} = \frac{\rho}{M}$; V_m - мольный объем вещества осадка; ρ - его плотность; M - молярная масса; C - концентрация ионов в растворе; x - расстояние от поверхности электрода; D - коэффициент диффузии ионов в растворе.

Для определения зависимости толщины пленки от времени электролиза необходимо решать соответствующую задачу Стефана. Производную dC/dx возьмем в виде известного в теории электрохимии соотношения для обратимого электродного процесса[1]

$\frac{dC}{dx} \Big|_{x=h} \cong \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}}$. Это соотношение будет выполняться для достаточно тонкой пленки осадка, когда $h \geq 0$. Решение уравнения (1) запишем в виде $h(t) = 2 \frac{C_0}{C_T} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$.

Количество электричества на электроде, его масса и ток равны: $Q(t) = 2zFSC_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$,

$$m(t) = 2\rho S \frac{C_0}{C_T} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad I(t) = zFSC_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Из уравнения для Q , следует, что количество электричества на электроде Q пропорционально $t^{1/2}$. Аналогичная зависимость для $Q(t)$ была получена при интегрировании уравнения Коттрелля[2], которое формально совпадает с полученным уравнением для тока. Прямолинейные зависимости количества электричества на электроде Q от величины $t^{1/2}$ (графики Ансона) наблюдаются для большого количества экспериментальных данных[3]. Необходимо отметить, что зависимость Q от величины $t^{1/2}$ является одной из основных в методе хронокулонометрии.

Таким образом нами получено уравнение, аналогичное уравнению Коттрелля и соответствующее выражение для количества электричества на электроде Q из решения задачи Стефана для роста сплошной тонкой пленки осадка на твердом электроде в потенциостатическом режиме электролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. - 2-е изд., испр. и перераб. - М.: Химия, КолосС, 2006. - 672 с.
2. Anson, F.C. Application of potentiostatic current integration to the study of the adsorption of cobalt(III)-(ethylenedinitrilo(tetraacetate) on mercury electrodes // Anal. Chem., 1964, V.36, P. 932-934.
3. Электрохимическое поведение фенола. Й. Пен, Ю. Су, Й Жао, Б. Ху, Ш. Ху // Электрохимия. 2008, Т. 44, № 2, С. 222–229.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИПИРИНА В СЛЮНЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОЭКСТРАКЦИИ С ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

Мединская К.Ю., Асеева Д.В., Булатов А.В., Гармонов С.Ю.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,
[*ksmed90@gmail.com*](mailto:ksmed90@gmail.com)

Одной из актуальных задач клинической диагностики является оценка активности микросомальных оксидаз (МО) гепатоцитов пациентов. Этот показатель позволяет оптимизировать режимы дозирования лекарственных средств, оценить риск воздействия токсикантов на организм человека, а так же он играет предиктивную роль в патогенезе и течении многих заболеваний.

Для оценки МО в клинической практике наиболее часто используют антипириновый тест, сущность которого заключается в исследовании кинетики выведения препарата из организма. При выборе биологического материала для анализа, в первую очередь внимание уделяют слюне и моче, так как их пробоотбор происходит без нарушения естественных барьеров организма. Для экспрессной оценки активностей МО в клинических условиях существует необходимость в разработке неинвазивной методики, позволяющих осуществлять автоматизированную диагностику в реальном масштабе времени с высокой производительностью.

Разработана циклическая инъекционная спектрофотометрическая методика определения антипирина в слюне, предполагающая дериватизацию аналита в форму 4-нитрозоантипирина в среде серной кислоты (рН=1,8), с последующим выделением в условиях жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента и детектированием аналитической формы при 345 нм. Для микроэкстракционного выделения 4-нитрозоантипирина в качестве экстрагирующей смеси выбрана система хлористый метилен – ацетонитрил (1:1,5). Предел обнаружения разработанной методики определения антипирина в слюне составляет 1 мг/л, диапазон определяемых концентраций от 3 до 100 мг/л, производительность 5 проб/час. Разработанная методика проверена на пробах и слюны различных пациентов, правильность получаемых результатов подтверждена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант 13-03-00031-а) и Санкт-Петербургского Государственному Университету (грант 12.0.110.2010) за финансовую поддержку.

№ 278
**МУЛЬТИКОММУТАЦИОННОЕ ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

*Фульмес К.С., Мединская К.Ю., Евдокимова Е.С., Булатов А.В., Москвин Л.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
kristina-fulmes@mail.ru*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение как в бытовой химии так и в промышленности. Попадая в водоемы и водотоки, ПАВ оказывают значительное влияние на их физико-биологическое состояние, ухудшая кислородный режим и органолептические свойства. Обычно при контроле качества водных объектов по показателям содержания в них катионных и анионных ПАВ методики анализа включают экстракцию в форме их ион-парных ассоциатов с органическими красителями.

Учитывая необходимость частого выполнения подобных анализов, наиболее привлекательным является автоматизация ручных процедур на принципах проточного анализа, с помощью которого можно значительно повысить производительность анализа, а также сократить объемы реагентов и экстрагентов.

В настоящей работе предложена методика одновременно определения катионных и анионных ПАВ в воде в условиях мультикоммутационного циклического инъекционного анализа (МКЦИА) с применением жидкостной экстракции с диспергированием экстрагента.

Для экстракционного выделения катионных и анионных ПАВ в условиях МКЦИА выбраны следующие экстракционные системы: хлороформ – этанол (1:3) и хлороформ – ацетон (2:1) соответственно. В выбранных условиях наблюдаются максимальные коэффициенты распределения, обеспечивающие эффективное экстрагирование ион-парных ассоциатов в органическую фазу. Достигнуты пределы обнаружения катионных и анионных ПАВ – 30 мкг/л. Производительность разработанной методики составляет 4 пробы/час.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант 13-03-00031-а) за финансовую поддержку.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Будко Е.В., Голубицкий Г.Б., Ельцова Н.О., Изосимин О.И.
ГБОУ ВПО КГМУ Минздрава России, Курск*

Вспомогательные вещества играют очень важную роль при производстве лекарственных средств. Они влияют на биодоступность, пролонгированность действия, стабильность лекарственных форм в процессе их производства и хранения [2, 3]. Кальция стеарат относится к скользящим вспомогательным веществам. Оценка способности взаимодействия действующих и вспомогательных веществ является обязательным этапом при разработке новых лекарственных форм.

Были изучены модельные смеси стеарата кальция с некоторыми активными фармацевтическими субстанциями для оценки совместимости веществ в твердой фазе. Модельные смеси готовили методом растирания эквимольных масс исследуемых пар и их последующего нагревания. Определение проводилось методом ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье спектрофотометр Avatar 360 ESP фирма-производитель Nicolet в области частот $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$. Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических соединений [1].

В результате сравнения спектров поглощения пар выявлены некоторые общие изменения спектральных характеристик, что можно интерпретировать как химическое и/или физико-химическое взаимодействие.

В модельных смесях фенилэфрина гидрохлорида, фенирамина малеата и аскорбиновой кислоты со стеаратом кальция уже до нагревания отсутствует полоса, характеризующая внутримолекулярные связи в карбоксильной группе стеарата. Процесс нагревания использован для создания стресс-ситуации и моделирования процесса прессования. После нагревания во всех трех модельных смесях отсутствуют полосы характерные как для внутримолекулярной водородной связи, так и полосы, отражающей взаимодействие между плоскими деформационными колебаниям О-Н и валентными колебаниями С-О димеров. В системе стеарата с аскорбиновой кислотой эта полоса выпадает из спектров обоих веществ. В смеси содержащей фенилэфрина гидрохлорид не выражена характеристичная полоса карбоксильной группы в области частот $3000 - 2500 \text{ см}^{-1}$.

Для изучения процессов взаимодействия используется метод квантово-химических расчетов, построены модельные ИК-спектры стеариновой кислоты, ее солей и вероятных продуктов их превращений.

1. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ/ Д.Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери, М.: издательство: Мир, 1992. – 300с.
2. Голубицкий Г.Б., Будко Е.В., Басова Е.М., Иванов В.М. Взаимодействие гидрохлорида эфедрина с кросскармеллозой натрия и его учет при анализе эфедринсодержащих препаратов // Ж. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 2. С. 179 – 183.
3. Фармацевтические и медико-биологические аспекты лекарств. В 2 т./ Под ред. И.М. Перцева, И.А. Зупанца.- Харьков: УкраФа, 1999.- Т. 1-2.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ
СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ, ВИТАМИНОВ
И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИИОННЫХ РАСТВОРАХ**

Паршина А.В.¹, Бобрешова О.В.¹, Тимофеев С.В.²

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

E-mail: olga1@box.vsi.ru

Перфторированные сульфокатионообменные мембраны (Nafion, DuPont США и их российский аналог – МФ-4СК, ОАО «Пластполимер») могут быть использованы в качестве электродноактивных материалов потенциометрических ПД-сенсоров (устройств, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана [1]). Процессы наноструктурирования, протекающие в перфторированных мембранах вследствие одновременного присутствия гидрофильных сульфогрупп и гидрофобных перфторированных цепей, приводят к формированию системы пор с характерным размером около 5 нм, соединенных узкими каналами (около 1 нм) [2]. Поскольку размеры ионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ сопоставимы с размерами пор, появляется возможность варьировать чувствительность ПД-сенсоров к определяемым ионам за счёт изменения ионно-молекулярного состава мембран [3]. Электрохимическая стойкость таких мембран и стабильность во времени изменений их наноструктуры в результате различных обработок обеспечивают стабильность аналитических характеристик ПД-сенсоров в водно-органических растворах. Одним из способов модификации перфторированных мембран является внедрение в поры мембраны наночастиц неорганических допантов [4]. Такое допирование позволяет варьировать размер и форму пор и каналов мембраны, что существенно изменяет ионную проводимость и селективность мембраны, а, следовательно, ее сорбционно-обменные и сенсорные свойства [4,5].

Целью данной работы было исследование влияния ионно-молекулярного состава и модификации перфторированных мембран на чувствительность ПД-сенсоров к ионам аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах при различных значениях рН. Для количественного определения органических компонентов (аминокислот, витаминов, лекарственных веществ) в полиионных растворах необходимо было решить следующие задачи:

- снизить влияние ионов H_3O^+ на чувствительность, величину и стабильность откликов ПД-сенсоров в полиионных растворах при $\text{pH} < 7$;
- увеличить чувствительность ПД-сенсоров к объемным органическим ионам;
- обеспечить взаимодействие электродноактивного материала, как с ионами, так и с цвиттер-ионами органических амфолитов;
- выявить и увеличить чувствительность ПД-сенсоров на основе гибридных мембран к органическим анионам в полиионных растворах при $\text{pH} > 7$.

Показано, что для определения органических катионов (X^{2+}) сильных электролитов (TiaminCl, PyridoxinHCl, NovHCl и LidHCl) могут быть использованы ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК в смешанных К/Х-формах, или в К-форме (если объёмные противоионы блокируют поры мембран). Снижение чувствительности сенсоров к ионам гидроксония при этом обусловлено уменьшением объема «свободного» раствора в порах мембран, а также частичной блокировкой фиксированных групп за счёт присутствия в порах объёмных органических катионов.

Для потенциометрического определения органических амфолитов (Niacin, Gly, α -, β -Ala и Leu) использовались ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК в смешанных Н/Х-формах, для которых помимо ионного обмена потенциал определяющими являются гетерогенные протолитические реакции.

Исследовано влияние модификации мембран МФ-4СК и Nafion наночастицами ZrO_2 на чувствительность ПД-сенсоров к катионам в растворах $NovHCl$, $LidHCl$ и анионам в растворах $Gly+KOH$, $Cys+KOH$. Обоснованное с позиций модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны [4] вытеснение «свободного» раствора при росте наночастицы приводит к снижению количества коионов в поре. Это влечёт за собой увеличение чувствительности ПД-сенсоров к катионам в кислых растворах $NovHCl$ и $LidHCl$ по сравнению с исходными мембранами.

В щелочных растворах аминокислот выявлена чувствительность допированных мембран к анионам. Этот феномен объясняется тем, что в щелочной среде в результате реакции депротонирования вокруг наночастицы ZrO_2 формируется дебаевский слой, одноименно заряженный с дебаевским слоем около фиксированных сульфогрупп. В результате электростатического отталкивания увеличивается объём свободного раствора в поре, и, следовательно, количество анионов. Увеличение концентрации ZrO_2 в мембране приводит к увеличению концентрации объёмных органических анионов в поре, которые частично блокируют доступ катионов к фиксированным группам, вследствие чего чувствительность к анионам возрастает, а к катионам несколько снижается.

Перекрестно чувствительные ПД-сенсоры на основе мембран в соответствующих ионных формах, а также гибридных мембран с наночастицами ZrO_2 , эффективно функционируют в составе мультисенсорных систем для количественного определения аминокислот, витаминов и лекарственных веществ. Для одновременного измерения откликов сенсоров используются многоканальные высокоомные потенциометры. С целью автоматизации измерений и обработки многомерных данных разработаны оригинальные компьютерные программы.

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-08-00743-а, № 12-08-31471/ мол_а).

Авторы благодарят член-корр. РАН Ярославцева А.Б. и к.х.н. Сафронову Е.Ю. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва) за предоставление образцов гибридных мембран и обсуждение результатов с ними связанных.

Список литературы.

1. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А. // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 8. С. 885-891.
2. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 3. С. 191.
3. Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Тимофеев С.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 4. С. 22.
4. Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 9-10. С. 8.
5. Bobreshova O.V., Parshina A.V., Polumestnaya K.A., Safronova E.Yu., Yankina K.Yu., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Communications. 2012. Vol. 22, № 2. P. 83.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЮЕНТНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МИГРАЦИИ
ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВЕННЫХ КОЛОНКАХ**

Запевалов М.А.¹, Левшин Д.Г.¹, Митрушкина И. С.²

¹ФГБУ «НПО «Тайфун», ул. Победы, д.4, г.Обнинск, Калужская обл., 249038

²ИАТЭ НИУЯ МИФИ, Студгородок, д.1, г.Обнинск, Калужская обл., 249040

Многообразные биогенные фенольные соединения поступают в окружающую среду в результате процессов жизнедеятельности растительных и животных организмов, а также и из техногенных источников за счет переноса с атмосферными осадками и воздушными потоками, при использовании сточных вод для орошения и т.д. вод.

Ключевым процессом, который определяет судьбу органических загрязняющих веществ, в том числе и фенолов в системах почва-вода является сорбция на границе раздела фаз.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) является очень удобным для изучения закономерностей сорбции гидрофильных полуволетучих соединений почвами. Во-первых, обращенофазную ВЭЖХ можно использовать в качестве экспрессного и точного аналитического метода для определения концентрации равновесных растворов над изучаемым адсорбентом. Во-вторых, метод ВЭЖХ дает возможность непрерывно регистрировать концентрацию сорбата на выходе из колонки, и из выходных кривых проводить расчёт физико-химических параметров изотерм сорбции из растворов.

Целью настоящей работы является изучение хроматографического поведения фенола, 2,4-дихлорфенола (ДХФ) и 2,4,6-трихлорфенола (ТХФ) в различных типах почв при элюировании водой, а также расчет из экспериментальных данных физико-химических параметров изотерм адсорбции и описание динамики сорбции.

В динамических условиях были получены выходные кривые фенола, ДХФ и ТХФ при различных скоростях потока (0,05; 0,1; 0,15 мл/мин) элюента через почвенные колонки, заполненные различными типами почв (дерново-подзолистая почва – СДПС-3, чернозем типичный - СЧТ-3 и серозем карбонатный – ССК-3). Давление на входе в колонки при этом не превышало 10 атмосфер.

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны изотермы сорбции фенола, ДХФ и ТХФ на указанных выше типах почв, которые удовлетворительно описывались уравнением Фрейндлиха.

Для модельного описания миграции загрязняющих веществ в почвах использован один из компонентов пакета программ STANMOD (STudio of ANalytical MODels) [1] – программа СХТФИТ версия 2.0 в одномерном варианте. Результаты сравнений экспериментальных данных и теоретических расчетов показали хорошую корреляцию между собой (коэффициент корреляции более 0,97).

Полученные в лабораторных условиях физико-химические параметры могут быть использованы для описания миграции загрязняющих веществ в почвенном слое и использоваться в математических моделях.

Литература.

[1] Jiří Šimůnek, Martinus Th. van Genuchten, and Miroslav Šejna. Development and Applications of the HYDRUS and STANMOD Software Packages and Related Codes. www.vadosezonejournal.org · Vol. 7, No. 2, May 2008.

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ЗОЛОТЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

¹*Захарова Э.А.*, ²*Носкова Г.Н.*, ¹*Антонова С.Г.*, ¹*Кабакаев А.С.*

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск,*

²*ООО «НПП «Томьаналит», г.Томск, elaz38@mail.ru*

Методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) традиционно мышьяк определяют на золотых электродах по аналитическому сигналу As(III) – как более чувствительному и селективному. Ранее авторами показаны условия определения As(V) на кислых и слабощелочных фонах с использованием ансамбля золотых микроэлектродов (Au-МЭА), полученных электролизом на углеродсодержащей композитной подложке (30 % технического углерода в полиэтилене). Определение мышьяка по сигналу As(V) позволяет избежать процедуры восстановления As(V) и тем самым значительно упростить и ускорить анализ.

В настоящей работе предложены различные способы определения форм As(III) и (V), используя их сигналы с Au-МЭА на фоне 0,1 М сульфата натрия, устранивающего кислород, с введением ионов Mn(II) (порядка 10^{-6} М) в раствор. Для регистрации аналитического сигнала применяют электролиз с вибрацией рабочего электрода при $E = -(1,5 \div 1,6)$ В в течении (20-60) с и линейную развертку потенциала от -1,2 (или -0,5 В) до 0,2 В. Сигнал As(III) фиксируется на фоне Na_2SO_3 , без и в присутствии Mn(II). Сигнал As(V) без введения Mn(II) отсутствует. Выделенный электролизом с недонапряжением на золотом электроде марганец значительно облегчает восстановление As(V) до As(0), ток окисления которого можно использовать для определения As(V). Этот сигнал аналогичен таковому для As(III) ($E_p = (0,17 \pm 0,03)$ В отн. 1 М хсэ), но чувствительность его в (4-5) раз меньше. Все ионы, которые препятствуют реакции Mn(II) с арсенатом (H^+ , фосфаты, Комплексон III), маскируют сигнал As(V). Разработаны различные схемы определения форм мышьяка в смесях при их содержании от 0,0010 до 0,020 мг/л. Для отделения в исходных пробах ионов марганца, железа, меди и др. применяются катионитные картриджи. Определение As(V) и (III) проводят по одной из следующих схем.

1) Определение при избытке As(V). Схема 1а. На фоне Na_2SO_3 получают сигнал As(III), так чтобы его величина была не более (30-50) нА (для типичной поверхности Au-МЭА $0,02 \text{ см}^2$). Оценивают содержание As(III) методом добавки. Далее сигнал As(III) принимают за фоновый сигнал. Делают добавку ионов Mn(II). По приросту пика судят о наличии As(V) и оценивают его содержание по добавке стандартного раствора As(V). Схема 1б. На фоне Na_2SO_3 регистрируют пик As (III) (не оценивая). Вносят добавку Mn(II) и фиксируют прирост пика. Оценивают содержание As(V) добавкой его стандарта. Далее вводят в анализируемый раствор ионы гидрофосфата (0,005-0,01) М, которые маскируют сигнал As(V), но не влияют на сигнал As(III) и фиксируют величину оставшегося пика As(III). Рассчитывают содержание As(III) по добавке его стандартного раствора в этот же раствор.

2) Определение As(V) при избытке As(III). Схема 2. Определяют содержание As(III) на фоне Na_2SO_3 . Затем анализируемый раствор озонируют 5 мин. и определяют суммарное содержание мышьяка по сигналу As(V). По разности суммарной концентрации мышьяка и концентрации As(III) рассчитывают содержание As(V). Если предварительно не применялся катионитный картридж, для определения содержания As(III) в электрохимическую ячейку вносят добавку Комплексона III.

Предложенные способы определения форм мышьяка отличаются простотой и экспрессностью и могут быть реализованы на месте отбора пробы.

*Захарова Э.А., **Scholz F.

*Томский политехнический университет, г.Томск, elaz38@mail.ru;

**Институт биохимии, г.Греифсвальд, Германия fscholz@uni-greifswald.de

Жизнь Евгении Николаевны Варасовой была связана с великими учеными нашего времени: Я. Гейровским и В.И. Вернадским, которые работали с ней и ценили ее талант. До последнего времени обстоятельства жизни и смерти Е.Н. Варасовой оставались неизвестными в России. Все, кто посещали лабораторию Я. Гейровского в Праге, слышали о его талантливой ученице, которая в 1930 г. уехала в СССР, внедрила метод полярографии в лабораторию ГИПХ (г. Ленинград), перевела на русский язык монографию Я. Гейровского «Полярографический метод. Теория и практическое применение» (Химтеорет, Ленинград 1937), после возвращения в Ленинград была арестована в годы террора и якобы погибла в сталинских лагерях (публикации в ЖАХ Я.И. Турьяна, 1993; Р.М.-Ф. Салихджановой, 1993; Г.К. Будникова и В.И. Широковой, 2009). По данным «Возвращённые имена» [1], «Варасова Евгения Николаевна, 1905 г. р., уроженка г.Малая Вишера, русская, беспартийная, в СССР прибыла из Чехословакии в 1930 г., ст. химик Института прикладной химии, проживала: г. Ленинград, Прядильный пер., д. 8, кв. 32. Арестована 13 ноября 1933 г. Коллегией ОГПУ 29 марта 1934 г. осуждена на 3 года ИТЛ условно. Вновь арестована 1 июня 1938 г. Особой тройкой УНКВД ЛО 31 октября 1938 г. приговорена по ст. 58-6 УК РСФСР к высшей мере наказания. Расстреляна в г. Ленинград 3 ноября 1938 г. (Ее муж и одноделец Евгений Иванович Васильев осужден в 1934 г. на 10 лет ИТЛ, отбывал срок в Инталаге, в 1944 г. осужден снова на 10 лет.)».

В лаборатории Я. Гейровского Е.Н. Варасова изучала подавление полярографических максимумов кислорода в присутствии различных анионов. Её обзор о полярографии, опубликованный в 1935 г. [2], был первым описанием на русском языке полярографического метода, который вскоре получил широкое распространение в СССР. На основании новых документов и свидетельств очевидцев авторы воссоздали биографию Е.Н. Варасовой. Стало известны новые факты: кто были ее родители, состав семьи, годы учебы, обстоятельства ее отъезда в Чехословакию, замужество, работа у Я. Гейровского с защитой кандидатской диссертации, работа после возвращения, рождение сына. Собраны все опубликованные ею работы. Прослежена нелегкая судьба ее сына Андрея Васильева (1931–2011) после ареста родителей. Он стал крупным специалистом в области структурной ботаники, профессором, Заслуженным деятелем науки РФ. Судьба Е.Н. Варасовой по возвращению в СССР, по существу, была predetermined ее непролетарским происхождением и пребыванием за рубежом. В период обострения террора в 1930-е гг. в СССР практически все выпускники чешских вузов были арестованы и/или расстреляны. Готовился и арест академика В.И. Вернадского как руководителя «академического заговора», однако дело не состоялось. Собранные материалы биографии частично опубликованы в J. Solid State Electrochem. [3], в «Ленинградском мартирологе», т. 12, посланы в музеи им. В.И. Вернадского и на родину Е.Н. Варасовой: в библиотеку г. Малая Вишера. Судьба и ее вклад в науку как пионера полярографии в СССР не должна быть забыты!

1.

<http://vizs.nlr.ru/searchword.php?qs=%EF%F0%EE%E6%E8%E2%E0%EB%E0&rpp=20&p=108>

2. Варасова Е.Н. (1935) Полярографический метод. В «Современные методы физико-химического анализа», №. 2, ОНТИ, Ленинград, стр. 82–107

3. F. Scholz. J. Solid State Electrochem. DOI 10.1007/s10008-013-2107-2.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ β -ЛАКТАМНЫХ АНТИБИОТИКОВ С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Карасева Н.А., Соболева И.Г., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет, г. Липецк,
karaseva_nadia@mail.ru*

Предложены пьезокварцевые гравиметрические сенсоры для определения пенициллина G и цефотаксима в пищевой продукции. В качестве распознающего слоя использованы тонкие пленки полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) антибиотиков, сформированные непосредственно на поверхности золотого электрода сенсора методом электрополимеризации. Электросинтез ПМО осуществляли с применением функциональных и кросс-мономеров. Для получения полимерных пленок, полностью покрывающих поверхность электрода, характеризующихся минимальной массой и толщиной, исследовали условия электрополимеризации методом циклической вольтамперометрии. Оценено влияния природы и концентрации фоновых электролитов на процесс получения покрытий, в качестве оптимальных сред для синтеза ПМО пенициллина G и цефотаксима были выбраны 0,3 М растворы HClO_4 и 0,1 М растворы H_2SO_4 .

Полимеры с молекулярными отпечатками цефотаксима получали на основе анилина, пенициллина G - п-аминофенола. В качестве кросс-мономеров, облегчающих встраивание в структуру полимера молекул темплата, применяли гидрохинон, ализарин, пирогаллол, резорцин, пирокатехин. Для характеристики ПМО антибиотиков использовали следующие показатели: степень импринтинга (оцениваемую по разности между массой электросинтезированного ПМО и массой полимера после удаления молекул темплата), R (ммоль/см²) - концентрацию молекулярных отпечатков, приходящуюся на единицу поверхности полимера, S_c - концентрационную чувствительность и толщину пленки, пропорциональную массе слоя.

Наиболее высокая степень импринтинга ПМО цефотаксима была достигнута при применении гидрохинона (0,01 М). Увеличение концентрации гидрохинона до 0,07 М приводило к нарушению связей между слоями, что сопровождалось снижением массы пленки и, соответственно, уменьшением количества молекул темплата, включенных в полимерный слой (R снижается с 6,3 до 1,8 ммоль/см²). Применение пирогаллола и ализарина способствовало включению молекул темплата не только в поверхностные, но и объемные слои полимера, из которых их трудно извлечь.

Использование при электросинтезе ПМО пенициллина G резорцина (0,03 М) способствовало получению пленок ПМО с оптимальными характеристиками, как по степени импринтинга, так и концентрационной чувствительности.

Разработанные сенсоры апробированы при анализе модельных растворов антибиотиков, образцов мяса и молока. Измерение аналитического сигнала сенсора проводили по дифференциальной схеме относительно сенсора сравнения с полимерным слоем, не содержащим молекулярных отпечатков, что позволило устранить влияние неспецифического взаимодействия.

Пределы обнаружения сенсоров на основе ПМО пенициллина G и цефотаксима составили 3,0 и 7,6 (нг/мл) соответственно, градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций (нг/мл) 5 - 150 и 10 - 150.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C₇₀

*Михеев И.В., Волков Д.С., Проскурнин М.А., Авраменко Н.В., Коробов М.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет, Москва, Россия, E-mail: mikheev.ivan@gmail.com*

Материалы на основе водных дисперсий фуллеренов (ВДФ) представляют большой научный и практический интерес, все более востребованы как антиоксиданты и как основа препаратов для антираковой терапии нового поколения. Они также являются ключевыми соединениями в одном из самых инновационных направлений развития медицины: направленной, адресной доставке лекарственных средств внутри организма. Однако, в настоящее время существует недостаточно способов характеристики и контроля новых материалов, получаемых на основе ВДФ, поэтому физико-химические исследования таких материалов, и на основе не только фуллерена C₆₀, является ключевым.

Цель работы — разработать способ получения соответствующего твердого материала на основе фуллерена C₇₀ ({C₇₀})_n и ВДФ C₇₀, и провести физико-химический их анализ за счет разработки методик определения фуллеренов в их ВДФ при помощи спектрофотометрии, термолинзовой спектрометрии и анализа общего углерода.

Получение {C₇₀})_n состояло из двух этапов: получение ВДФ C₇₀ и ультрацентрифугирование данного раствора. Модификация существующих методик позволила увеличить концентрацию фуллерена в ВДФ в сравнении с существующими аналогами. Получение материала {C₇₀})_n потребовало провести анализ самого материала и его ВДФ и сравнить с существующими данными для ВДФ C₆₀. Для этого предложена методика определения фуллеренов в ВДФ, обладающая высокой точностью; предложена методика экстракции C₇₀ из его ВДФ при помощи толуола, оценены характеристические размеры кластера фуллеренов в ВДФ при помощи спектроскопии динамического светорассеяния (ДСР); и структуры материала {C₇₀})_n при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДСР использована для стандартизации методики получения ВДФ C₇₀, так как в настоящее время существует проблема, связанная с направленным получением фуллеренов с заданными размерами получаемых кластеров. На основании данных ДСР оценили средний размер кластера в ВДФ C₇₀, ~140 нм. Сравнительный анализ данных ДСК показал, что твердый материал {C₇₀})_n качественно отличается от твердого фуллерена C₇₀: он представляет собой вторичную пористую структуру, образованную нанокластерами. Эта структура диспергирует растворители, в результате чего образуются наночастицы растворителя, которые обнаруживаются ДСК в виде дополнительных эндотермических эффектов плавления растворителя в области меньших температур.

При помощи молекулярной абсорбционной спектроскопии впервые обнаружена экстракция фуллерена C₇₀ из его ВДФ. Для ВДФ C₆₀ подобное явление не наблюдается. Степень извлечения фуллерена C₇₀ составила 98%. Анализ УФ-видимых спектров доказывает, что основная масса C₇₀ в ВДФ химически не модифицирована. При помощи термолинзовой спектрометрии достигли предела обнаружения ВДФ C₇₀ 10 нМ. Метод позволяет получать данные о теплофизических характеристиках ВДФ C₇₀.

Полученные результаты предоставляют новую информацию для получения и оценки параметров новых материалов на основе фуллеренов с заданными параметрами.

Работа поддержана грантами РФФИ, 13-03-00535А и 12-03-31569 мол_а, а также ФЦП «Кадры» ГК № 16.740.11.0334.

**БЕЛОК И СШИТЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ
В МОЛЕКУЛЯРНОМ ИМПРИНТИНГЕ И МЕМБРАННОЙ ДИФФУЗИИ**

*Дивьянин Н.Н., Затров И.В., Полянина Д.А., Самарина Т.О., Беклемишев М.К.
Химический факультет МГУ, mkb@analyt.chem.msu.ru*

Молекулярный импринтинг как метод получения потенциально селективных носителей, основанный на эффекте самоорганизации, будоражит умы исследователей не одно десятилетие. За последние 20 лет опубликованы тысячи работ по импринтингу, коммерчески доступен целый ряд импринтированных хроматографических носителей – и все же импринтинг не стал общим подходом к получению селективных сорбентов. В части ключевых характеристик – селективности и импринтинг-факторов – самые распространенные стратегии в импринтинге (полимеризация акриловых мономеров и импринтинг в кремнезем), по-видимому, достигли своего потолка. Есть и другие подходы, в частности, работы по импринтингу в наносистемах, но их аналитические характеристики остаются скромными. Ведется поиск новых подходов. Исследователи давно обратили внимание на аминокислоты как потенциальные мономеры – разнообразие их функциональных групп должно обеспечивать эффективную самоорганизацию вокруг темплата; в этой роли перспективны также белки и пептиды, в пользу чего говорят свойства живых систем. Однако подобных работ немного, и импринтированных носителей аминокислотно-белковой природы пока нет.

В данной работе требовалось: (1) выяснить, как влияет белок (нативный и денатурированный бычий сывороточный альбумин, а также полученный нами продукт сшивания аминокислот) на диффузионную проницаемость лавсановых мембран по отношению к низкомолекулярным соединениям и (2) возможно ли получение молекулярных отпечатков низкомолекулярных органических соединений в таких системах.

Белок проявил те же свойства, что и синтетические полиэлектролиты [Fang, Y., Leddy, J. J. *Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6064], в частности, мы наблюдали "парадокс проницаемости": мембраны с заполненными БСА порами обеспечивают в разы более высокие скорости диффузии низкомолекулярных соединений, чем ничем не модифицированные мембраны (диффузия цефалоспоринов, фторхинолонов и красителей).

Молекулярный импринтинг низкомолекулярных соединений с помощью белка на трековых мембранах наблюдать не удалось, однако оказалось, что темплат влияет на проницаемость таких мембран, в большинстве случаев снижая ее по сравнению с немодифицированной мембраной.

Молекулярные отпечатки удалось получить на трековых мембранах, используя в качестве функциональных мономеров лейцин и полиэтиленмин, а в качестве сшивателя – водорастворимый карбодиимид. Поликонденсацию вели в водной среде (импринтинг в акриловые мономеры и повторное связывание темплата обычно реализуют в органическом растворителе). В качестве модельного темплата использовали краситель (бромтимоловый синий). В полученных импринтированных структурах присутствуют сайты как слабого связывания, обеспечивающие диффузию темплата с импринтинг-фактором до 4, так и сильного связывания, обеспечивающие сорбцию темплата с импринтинг-фактором до 3.5. Ожидается, что оптимизация условий получения отпечатков позволит существенно повысить эти значения.

Авторы благодарят проф. П.Ю.Апеля (ОИЯИ, Дубна) за предоставление трековых мембран и РФФИ за финансовую поддержку (проект № 13-03-00441-а).

№ 287
ПОДГОТОВКА СТОРОК ДИАТОМОВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ И ГУБОК
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДОМ РСМА

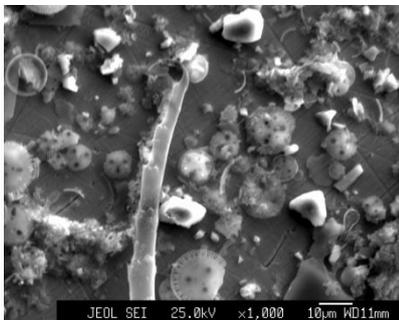
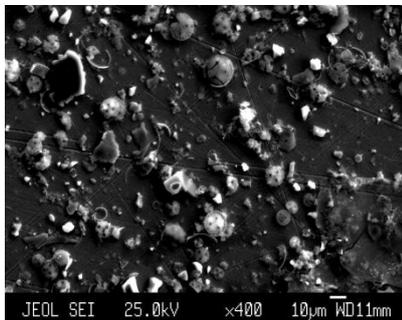
Павлова Л.А., Парадина Л.Ф., Ткаченко Л.Л.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии
им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
г. Иркутск, e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Особенности подготовки образцов к исследованию определяются требованиями метода измерения и свойствами изучаемого материала. При электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе (РСМА) аналитический сигнал возбуждается пучком электронов, несущих значительное количество энергии. С этим связано нагревание объекта исследования и возможное его разрушение. Температура нагрева до сотен градусов по Цельсию приводит к нарушению поверхности образца и искажению аналитического сигнала. Избежать такого искажения удастся подбором оптимальных условий возбуждения и регистрации аналитического сигнала и правильной подготовкой образца. Особенно заметен эффект искажения аналитического сигнала при РСМА на органических, водосодержащих и содержащих легколетучие элементы образцах, не выдерживающих значительного нагрева. Часто для отведения тепла с поверхности изучаемых объектов бывает достаточно напыления проводящего слоя.

Образцы створок диатомовых водорослей и спикул губок подготовить для изучения методом РСМА сложно из-за их микронных размеров. Обычный при РСМА способ упаковки образцов в эпоксидную смолу в данном случае оказывается трудновыполнимым из-за плохой смачиваемости столь мелких объектов эпоксидной смолой. В этой связи для подготовки, как губок, так и створок диатомовых водорослей требуются особые приемы.

Избавление от органики в каждом случае проводили особым способом. Для избавления от органики современные диатомовые водоросли обрабатывали сначала 30 мин в 10 % H_2O_2 , после чего 30 мин в растворе $\sim 1N$ HCl , далее пробу тщательно отмывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при $60^{\circ}C$. Створки диатомовых водорослей разделяли на ситах с размерами ячеек 125 и 30 мкм.

Створки диатомовых водорослей озера Хубсугул готовили двумя способами. Первый заключался в нанесении исследуемого препарата в виде “капли” объемом 5 мкл на немагнитную поверхность (латунную или медную подложку), высушивании препарата и напылении его золотом. “Каплю” готовили из 5 мг образца, предварительно высушенного в течение 24 часов в термостате при температуре 60 градусов. На рисунке показан вид высушенной капли во вторичных электронах. Во втором случае готовили полированную



поверхность створок. Створки в эпоксидной смоле полировали на алмазных пастах. Для достижения смачиваемости подготовку выполняли оригинальным способом.

Рис. Вид высушенной капли со створками диатомовых водорослей. Изображение во

вторичных электронах.

№ 288
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Русанова Т.Ю.

Саратовский государственный университет, Саратов, tatyanarys@yandex.ru

В настоящее время особо актуальным является создание малогабаритных и недорогих аналитических устройств сенсорного типа для экспрессного определения химических соединений. Перспективным направлением в этой области является использование нанотехнологий для формирования чувствительного слоя сенсора, обеспечивающего распознавание определяемого вещества. Наноразмерные пленки обеспечивают высокое отношение активной поверхности слоев к их общему объему; быструю диффузию аналита в объем пленки, что обуславливает малое время отклика сенсоров; малый расход аналитических реагентов и в связи с этим возможность использования дорогих эффективных реагентов. Кроме того, некоторые нанотехнологии не только позволяют получать пленки наноразмерной толщины, но и контролировать ориентацию молекул, проницаемость слоев, сочетать слои с различными аналитическими откликами [1].

В представленном докладе рассмотрено применение в оптических и пьезоэлектрических сенсорах таких нанотехнологий, как:

- метод Ленгмюра-Блоджетт, заключающийся в переносе мономолекулярных слоев дифильных органических молекул с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку;
- метод самоорганизации монослоев, например, алкилтиолов на поверхности золота;
- метод полиионной сборки, заключающийся в поочередном нанесении полиэлектролитов;
- золь-гель технология (на основе реакций гидролиза и поликонденсации алкоксисиланов).

Особое внимание уделено включению в такие наноразмерные пленки биоспецифических реагентов: ферментов, антител, ДНК/РНК.

Представлены примеры авторских разработок сенсоров с использованием нанотехнологий [2-4]: пьезоэлектрические иммуносенсоры для определения пирена, зеараленона и охратоксина А; пьезосенсоры для определения паров легколетучих органических соединений на основе нанопленок каликс[4]резорцинаренов; оптические сенсоры на основе золь-гель пленок для определения кислотности среды и некоторых металлов.

Литература

1. Штыков С. Н., Русанова Т. Ю. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI, № 2. С. 92-100.
2. Русанова Т.Ю., Таранов В.А., Штыков С.Н., Горячева И.Ю. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 5. С. 23-27.
3. Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Штыков С.Н. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. Выпуск 1. 2009. Том. 9. С. 7–12.
4. Русанова Т.Ю., Калач А.В., Румянцева С.С., Штыков С.Н., Рыжкина И.С. // Журн. аналит. химии. 2009. № 12. С. 1299–1303.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 12-03-92699-ИНД_а.

ЛЕКЦИИ: СОДЕРЖАНИЕ И ИХ ОРГАНИЗАЦИЯ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЯТИГОРСКОГО МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

*Иванова Л.И., Ушакова Л.С., Дмитриев А.Б., Зайцев В.П., Крат И.П.
Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ
Минздрава России, г. Пятигорск, i_mila_2002@mail.ru*

Лекция – один из обязательных видов занятий при изучении студентами 2 курса теоретических основ общего курса аналитической химии. Специальным курсом является фармацевтическая химия (синтез и анализ лекарственных средств и препаратов). Поэтому в содержательную часть лекций вводится материал необходимый не только для успешного выполнения лабораторных работ, в том числе учебно-исследовательских, решения ситуационных задач и выполнения домашних самостоятельных вычислительных заданий, но и востребуемый при проведении занятий на кафедрах фармацевтической и токсикологической химии. Это теоретические основы методов обнаружения (подлинности) и количественного определения неорганических веществ, в меньшей степени органических.

Согласно учебному плану на лекции отводится 72 часа в году на один поток (всего потоков 3). При подготовке к лекции материал отбирается так, чтобы показать студентам не только дефиницию научной дисциплины, её цели, задачи, возможности, но и мотивацию, необходимую для её изучения студентами фармацевтического вуза.

Освещаются теоретические основы химических и физико-химических методов анализа. Основы химических методов включают рассмотрение четырех равновесий – кислотно-основного, в том числе в неводной среде, окислительно-восстановительного, равновесий комплексообразования, осаждения. А физико-химических – методы хроматографии, электрохимии, оптики, экстракции. Читается лекция и по использованию математических методов. Учебные лекционные часы распределяются следующим образом: ≈65% приходятся на химические и ≈35% - на физико-химические методы. Чтение лекций обеспечивают четыре доцента и один без звания. Часы лекций распределяются между доцентами поровну, пятому лектору поручается чтение одной-двух лекций. Такое же распределение лекционных часов проводится и на заочном отделении. Читается и заключительная лекция обзорного характера с акцентом на методы наиболее востребуемые на заключительных контрольных мероприятиях и при контроле выживаемости знаний на кафедрах фармацевтической и токсикологической химии. Кафедра использует как традиционную форму чтения (с мелом у доски), так и с применением аппаратуры (мультимедийный проектор). Лекции сопровождаются (где позволяет тематика и наличие парка готовых лекционных опытов) наглядной демонстрацией. Опыты готовит и демонстрирует лекционный лаборант, а также ведет записи содержания каждой лекции для преподавателей кафедры, не имеющих возможности посетить лекционные потоки. Содержание лекций корректируется, вносятся новые представления, понятия, определения, обозначения, рекомендации НСАХ РАН. Каждый лектор читает лекцию по одной и той же теме в 3-х потоках, что более удобно как кафедре, так и студентам. В лекционных журналах студенты ведут учет фамилий лекторов, а потому за консультацией обращаются к соответствующему лектору. Ведется журнал учета прочитанных лекций, демонстрационного оформления их, присутствующих преподавателей, фамилии лектора, а в отдельном журнале – учет присутствующих студентов. Записи студентов проверяются преподавателями конкретных групп и учитываются при получении домашних заданий и проставлении баллов в рейтинговую таблицу.

№ 290
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЛИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ МЕТОДОМ
ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe

Фарафонова О.В., Перминова А.С., Ермолаева Т.Н.
ФГБОУ ВПО Липецкий государственный технический университет, Липецк,
voronezkaya@mail.ru

Макролидные антибиотики находят широкое применение в ветеринарии для лечения крупного рогатого скота и птицы. Поскольку макролиды способны аккумулироваться в тканях животных, их содержание в пищевой продукции строго нормируется. Например, остаточное содержание эритромицина в мясе, жире, печени и почках, согласно нормативам ЕС, не должно превышать 200 мкг/кг, в молоке - 40 мкг/л, в яйцах - 150 мкг/кг.

Традиционно применяемые для определения макролидов микробиологические или физико-химические методы анализа, как правило, длительны и трудоемки, что затрудняет их применение для контроля безопасности пищевых продуктов. Преимуществом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа является высокая чувствительность и специфичность определения, отсутствие длительной пробоподготовки.

Предложен комплекс методик определения макролидных антибиотиков (эритромицин, кларитромицин, олеандомицин) в пищевой продукции методом гомогенного поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) с использованием в качестве меток коллоидных квантовых точек CdSe вместо традиционных люминофоров. Квантовые точки селенида кадмия с высоким квантовым выходом люминесценции были получены методом коллоидного синтеза в обратных мицеллах циклогексан-вода. Исследованы фотолюминесцентные свойства квантовых точек CdSe. Спектры поглощения кристаллов регистрировали на спектрофлуориметре «Флюорат-02 Панорама» при комнатной температуре в широком диапазоне длин волн возбуждения (600 - 300 нм). Установлено, что нанокристаллы CdSe (диаметром 3-3,5 нм), в отличие от органических флуорофоров, имеют узкий симметричный пик флуоресценции с максимумом в видимой области спектра (415 нм) и обеспечивают длительно существующий сигнал, многократно превосходящий по яркости используемые в настоящее время люминофоры.

Измерение поляризации флуоресценции осуществляли на приборе TDx-FLx (“Abbott”, США) в режиме РНОТО-СНЕСК с использованием поликлональных антител к макролидам. Определение макролидов проводили в конкурентном режиме с учетом связывания с поликлональными антителами определяемого антибиотика и антибиотика, меченного флуоресцентной меткой (трейсера). Синтезированы трейсеры с флуоресцентными метками на основе квантовых точек CdSe, установлены константы аффинности поликлональных антител к макролидным антибиотикам и константы трейсеров, различающиеся на 2 порядка, что указывает на образование более прочных комплексов между аналитом и антителом и свидетельствует о разрушении комплекса трейсер-антитело при введении пробы, содержащей антибиотик. Оптимизированы рабочие концентрации трейсеров и антител, обеспечивающие максимальное значение аналитического сигнала. Градуировочные функции для определения макролидов линейны в широком диапазоне концентраций (10-1000 нг/мл); предел обнаружения эритромицина, олеандомицина и кларитромицина составляет 3, 5 и 8 нг/мл соответственно. Продолжительность анализа не превышает 15 мин. Разработанные методики апробированы при анализе куриного мяса, молока, меда и яиц.

№ 291
**ИНТЕГРАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
И ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ – ЗАЛОГ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА
ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, г.Липецк, ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Особое значение в процессе модернизации высшего образования имеет интеграция образования, науки и производства, а также совершенствование системы подготовки квалифицированных кадров. Все более востребованными становятся компетентные выпускники ВУЗов, не только обладающие определенными знаниями, умениями и навыками, но и способные творчески реализовывать их в своей работе. Поэтому от эффективности обратной связи между вузом и работодателем зависит качество подготовки специалистов, в том числе и для аналитических служб промышленных предприятий.

Между НЛМК и ЛГТУ существует многолетнее стратегическое партнерство в области подготовки специалистов с высшим профессиональным образованием, позволяющее работодателю влиять на содержание образовательной программы и заказывать эксклюзивных специалистов, ориентированных на конкретное предприятие, а вузу иметь полигон, на котором в процессе обучения можно оценить качество и степень подготовки своих студентов. Специалисты химико-аналитических лабораторий НЛМК участвуют в формировании актуальных тем дипломных и курсовых работ, выполняемых на современном дорогостоящем аналитическом оборудовании предприятия и направленных на разработку новых или модернизацию существующих методик анализа металлургической продукции, сырья или объектов окружающей среды. В результате такого взаимодействия каждая реальная тема дипломной работы приобретает характер комплексного многофункционального исследования, а предприятие получает специалистов высшей квалификации и нужного профиля подготовки. Значительное внимание уделяется научной составляющей процесса обучения, проявляющейся в расширении ее междисциплинарного и фундаментального характера.

Анализ многолетнего сотрудничества НЛМК и ЛГТУ выявил очевидные выгоды для вуза при реализации образовательных проектов: повышение уровня трудоустройства выпускников, сокращение сроков адаптации молодых специалистов к производственной жизни; рост квалификации преподавательского состава; обновление материально – технической базы и использование в учебном процессе современного аналитического оборудования, приобретение которого затруднено из-за недостаточности финансирования вуза; расширение возможности подготовки высококвалифицированных кадров в рамках последующего обучения в аспирантуре.

Положительный многолетний опыт интеграционного сотрудничества ЛГТУ с НЛМК в настоящее время используется при налаживании связей и с другими предприятиями региона, являющимися заказчиками специалистов в области аналитической химии, в частности, с современными производствами, расположенными в Федеральной зоне производственного типа «Липецк», лабораториями Роспотребнадзора, ветеринарной службы, предприятиями пищевой и фармацевтической промышленности.

№ 293
ЭКСПРЕССНОЕ ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
АНТИБИОТИКОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Зверева Е.А., Бызова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.
Институт биохимии имени А.Н. Баха РАН, Россия, zverevaea@yandex.ru

В настоящее время антибиотики широко используются не только для лечения инфекционных заболеваний человека, но и для профилактики и лечения животных. Неконтролируемое попадание антибиотиков по пищевым цепям в человеческий организм может вызывать разнообразные токсические эффекты, а также селекцию антибиотикоустойчивых штаммов патогенов. Поэтому содержание антибиотиков является важным параметром при оценке безопасности продуктов питания. Основное требование, предъявляемое к методам контроля токсичных контаминант – возможность простого выявления превышений предельно допустимых концентраций. Для такого скрининга всё более широко используются иммунохроматографические тест-системы, в которых все реагенты, необходимые для анализа, предварительно нанесены на мембраны, входящие в состав системы. Контакт тест-полоски с пробой инициирует движение жидкости вдоль мембран, взаимодействия реагентов и окрашивание определенных зон тест-полоски. Благодаря этому анализ проходит за короткое время (5-15 мин.), а его результаты могут контролироваться не только с помощью специальных детекторов, но и визуально (наличие или отсутствие окрашивания), что имеет большое значение для внелабораторного тестирования.

Целью проведенных работ было создание иммунохроматографических тест-систем для экспрессного определения антибиотиков разных классов – хлорамфеникола, стрептомицина, ампициллина – в продуктах питания. Были получены и охарактеризованы по составу и иммунохимическим свойствам реагенты для иммунохроматографии: конъюгаты гаптен-белок и комплексы специфических моноклональных антител против антибиотиков с коллоидным золотом. На основании результатов оптимизации определены комплектации тест-систем и требования к режимам иммобилизации иммунореагентов на мембранах. Изготовлены тест-полоски и проведены эксперименты по контролю наличия антибиотиков в образцах пищевых продуктов – молоко, кисломолочные продукты, мясо. При визуальной регистрации результатов тестирования пределы обнаружения хлорамфеникола и ампициллина составляют 10 нг/мл, стрептомицина – 500 нг/мл. Продолжительность тестирования – 10 мин, отсутствуют перекрестные реакции с антибиотиками других групп. Использование портативного фотометра для количественной регистрации результатов анализа позволяет контролировать более низкие концентрации антибиотиков; рабочие диапазоны определения для хлорамфеникола – от 0,5 до 6 нг/мл, для ампициллина – от 0,4 до 5 нг/мл и для стрептомицина – от 16 до 250 нг/мл. Тест-системы характеризовались хорошей воспроизводимостью; значения относительного стандартного отклонения не превышали 6%. Показана возможность за счет изменения состава используемых иммунореагентов сдвигать порог различения положительных и отрицательных проб (до одного-двух порядков), тем самым адаптируя тест-системы к изменяющимся нормативам содержания антибиотиков в продуктах питания.

Применение предлагаемых иммунохроматографических тест-систем для контроля содержания антибиотиков позволит принимать оперативные технологические решения при производстве продуктов питания, осуществлять широкий мониторинг готовой продукции и, таким образом, предотвращать риски для здоровья населения.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашение № 8242).

ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ПРАКТИКУ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЯ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Морозова О.В., Комарова Н.В., Каменцев М.Я., Адамсон В.Г.

Группа компаний «Люмэкс», Санкт-Петербург, MorozovaOV@lumex.ru

Актуальными аналитическими задачами современной индустрии виноделия являются контроль качества и безопасности готовой продукции и сырья, технологический контроль. Отдельной задачей стоит оценка качества воды, используемой в технологии производства.

Достоинства метода капиллярного электрофореза (КЭ), а именно возможность определять в ходе одного измерения несколько компонентов, экспрессность, малый расход реактивов, экономичность, простая подготовка пробы позволили методу найти широкое применение в области контроля винодельческой продукции. Метод КЭ официально признан Международной организацией виноградарства и виноделия (МОВВ, OIV). На основе методик с использованием систем КЭ «Капель®» было разработано и введено в действие 7 национальных стандартов Российской Федерации для анализа продуктов виноделия и воды. Методика определения органических кислот валидирована во Франции и аттестована в COFRAC. Наше методическое решение по определению сахарозы, глюкозы и фруктозы в виноматериалах находится в стадии получения аналогичного статуса.

Одним из важнейших показателей качества винодельческой продукции является информация о составе органических кислот. Полученные данные свидетельствуют об особенностях технологических процессов, искусственном изменении кислотности, использовании специальных рас дрожжей. Низкие концентрации яблочной, винной и молочной кислот или их полное отсутствие, высокие содержания лимонной кислот могут свидетельствовать о фальсификации виноматериалов. Для определения перечисленных выше кислот, а также уксусной, муравьиной, янтарной и др. методом КЭ не требуется применения предварительной перегонки и другой подготовки пробы, кроме разбавления пробы дистиллированной водой. Одновременно с традиционными для вина органическими кислотами возможно определение пищевых добавок: аскорбиновой и сорбиновой кислот и их солей.

Состав сахаров в винах зависит от сорта винограда, условий произрастания, технологии производства и выдержки. Большую часть сахаров в сухих винах, как правило, составляют пентозы, такие как арабиноза, ксилоза и др., а также небольшие количества глюкозы и фруктозы, не подвергшиеся ферментации. Небольшие количества сахаров могут переходить в вино в ходе ферментации в дубовых бочках. Разработано специальное решение для разделения и количественного определения 12 сахаров, которые могут присутствовать в сухих винах в малых количествах.

Для производителей-экспортеров винодельческой продукции остро стоит вопрос подтверждения сортовой чистоты винограда. В сортах винограда из американских, амурских видов и их гибридов, присутствует значительное количество дигликозидов антоцианов, среди которых преобладает мальвидин-3,5-дигликозид. Вина, в которых концентрация мальвидина-3,5-дигликозида превышает установленную норму, запрещено импортировать в страны ЕС. Разработанное методическое решение позволяет определять данный аналит с минимальной процедурой подготовки пробы.

Контроль остаточных содержаний пестицидов в винограде является еще одной задачей, успешно решенной с помощью метода КЭ. ГОСТ Р для определения четырех фунгицидов группы триазолов и разработанная методика для определения карбендазима в винограде и виноградном соке решают поставленную задачу.

Метод КЭ успешно используется и для определения более широкого круга показателей вина и винопродукции, в том числе в коньяках, бренди и коньячных дистиллятах.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОНТРОЛЕ БЕЗОПАСНОСТИ И КАЧЕСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ И НАПИТКОВ

*Морозова О.В., Комарова Н.В., Адамсон В.Г., Каменцев М.Я., Софронова С.С.
Группа компаний «Люмэкс», Санкт-Петербург, MorozovaOV@lumex.ru*

В последнее время для контролирующих организаций все более актуальной становится задача контроля безопасности и качества как исходного сырья для производства, так и готовой продукции, поступающей на стол потребителю с целью выявления несоответствия заявленным идентификационным показателям, установления фактов фальсификации. С другой стороны, и перед производителями стоит жесткая необходимость в проведении собственного технологического контроля качества сырья, полупродуктов, готового продукта, а также исходной воды, используемой для приготовления продукции и технологической воды, необходимой для производственных процессов. Основные требования и положения утверждены в санитарно-гигиенических правилах и нормах, технических регламентах и инструкциях.

В последнее десятилетие благодаря ряду достоинств, а именно высокой разделительной способности, возможности определять в ходе одного измерения несколько компонентов, экспрессности, малому расходу реактивов, метод капиллярного электрофореза (КЭ) занимает все большее место среди современных методов инструментального контроля.

Многолетний опыт по созданию систем КЭ «Капель» и разработке методик позволил Группе компаний «Люмэкс» предложить аналитическим лабораториям целый комплекс решений, которые успешно внедрены.

Полная информация по катионному и анионному составу соковой и винодельческой, пивоваренной продукции, воды позволяет получить информацию о возможной фальсификации, в том числе разбавлении напитков, о нарушении технологии производства, позволяет прогнозировать разливозойкость готовой продукции.

Особое место занимает контроль над использованием пищевых добавок. Разработан целый ряд методик электрофоретического определения таких компонентов как антиоксиданты (аскорбиновая кислота), консерванты (сорбиновая и бензойная кислоты, диоксид серы), подсластители (сахарин, ацесульфам К), синтетические пищевые красители (тартразин, кармуазин, синий патентованный, амарант, эритрозин и др.), кофеин, хинин и др.

Также метод КЭ используется для определения широкого перечня природных компонентов различной структуры, таких как сахара, ароматические альдегиды, органические кислоты, флавоноиды, антоцианы и др.

Содержание фруктозы, глюкозы и сахарозы в различных напитках регламентируется техническими инструкциями и нормативными документами, отклонения от требуемых параметров может указывать на нарушения процессов производства или незадекларированное добавление подслащивающих ингредиентов.

Качественный и количественный состав ароматических альдегидов (ванилина, сиреневого и др.) а также фенолкарбоновых кислот является маркером качества и возраста коньяков. Эти компоненты влияют на вкус и окраску продукта и могут служить одним из критериев подлинности коньяков и бренди.

Представленные примеры охватывают далеко не полный перечень методик, разработанных Группой компаний «Люмэкс» и внедренных в лабораторную практику контроля пищевых продуктов, минеральной воды, соковой, пивоваренной, ликеро-водочной, алкогольной и безалкогольной продукции.

СОРБЦИЯ ДИФЕНГИДРАМИНА ГИДРОХЛОРИДА НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ

Кимпаева М.М., Мирзаева Х.А.

Дагестанский государственный университет, Махачкала, mkimpaeva@mail.ru

Дифенгидрамин гидрохлорид широко применяется в медицинской практике с 1950-х годов и до сих пор не потерял своего значения несмотря на появление ряда новых противогистаминных препаратов. Важной особенностью дифенгидрамина гидрохлорида является его седативное действие, имеющее некоторое сходство с действием нейролептических веществ, в соответствующих дозах оказывает снотворный эффект.

Аналитический контроль этого препарата осуществляется трудоемкими, недостаточно чувствительными и селективными методами, что ограничивает использование их для серийных анализов.

В настоящей работе предложено сорбционное концентрирование дифенгидрамина гидрохлорида в виде ионного ассоциата с кислотным красителем сульфоназо на пенополиуретане в динамическом и статическом режимах. Этот сорбент обладает рядом достоинств, выгодно отличающих его от других полимерных сорбентов.

Подобраны оптимальные условия образования и извлечения ионного ассоциата, выбитыми заранее таблетками пенополиуретана. После получения окрашенных форм измерялся аналитический сигнал непосредственно твердой фазы. Концентрацию дифенгидрамина гидрохлорида определяли методами цветометрии, твердофазной спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Полученные тест-шкалы также использовались для визуального определения концентраций.

Полученные спектры диффузного отражения и поглощения представлены на рисунке.

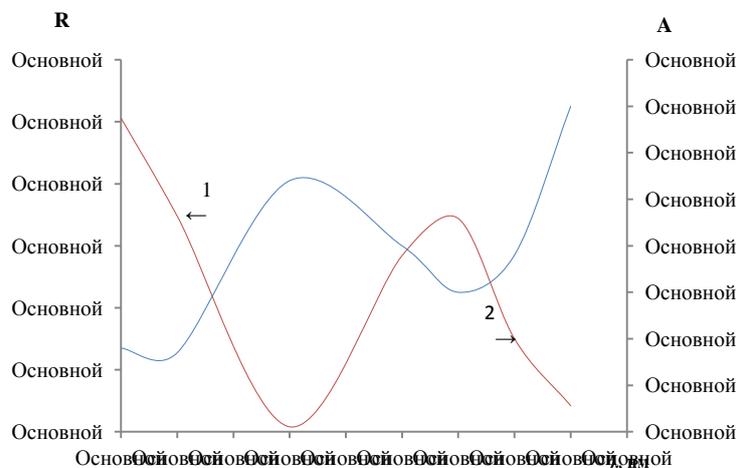


Рис. Спектры диффузного отражения и поглощения ППУ-[СФН-ДМ].

ОЦЕНКА УСЛОВИЙ РЕНТГЕНОФЛУОРИСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЕМ С КОВАЛЕНТНО-ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ГУАНАЗИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Конишина Дж.Н., Темердашев З.А., Фурина А.В., Коншин В.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Anny.Furina@yandex.ru

При анализе жидких образцов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии возникает ряд существенных недостатков, такие как: высокий уровень фона и рассеяние излучения, а, следовательно, определение низких концентраций элементов становится затруднительным. Устранить эти недостатки возможно с использованием стадии сорбционного концентрирования, позволяющей получить твердый образец-излучатель и снизить пределы обнаружения за счет высоких коэффициентов концентрирования. Наиболее часто в качестве матриц для получения сорбционных материалов используют полистирол, поливиниловый спирт, акрилонитрил, целлюлозу и силикагель.

Нами получены и исследованы сорбционные материалы на основе поверхностно-модифицированных силикагелей. В качестве модифицирующих реагентов использовались соединения класса формазанов, являющихся эффективными комплексообразующими агентами по отношению к ряду тяжелых металлов. Оценку эффективности синтезированных сорбционных материалов проводили по калибровочным образцам-излучателям с использованием сорбционного метода и метода «накапывания». Серию сорбционных экспериментов проводили в статических условиях при оптимальных рН среды и времени контакта фаз при концентрациях Cu(II), Co(II) и Ni(II) в диапазоне от 5 до 25 мкг. Далее силикагель отфильтровывали, высушивали на воздухе и прессовали с борной кислотой. Остаточную концентрацию металлов в элюате контролировали спектрофотометрически по реакции с ПАР.

Калибровочные зависимости по методу «накапывания» получали путем нанесения аликвотных частей растворов металлов на смесь навесок силикагеля и борной кислоты, которые затем высушивали и прессовали.

Приготовленные таким способом образцы представляют собой твердые, гомогенные, имеющие гладкую поверхность диски диаметром 22 мм. Содержание металлов в полученных таблетках определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-800HS.

Полученные зависимости аналитического сигнала от содержания металлов были обработаны в соответствии с рекомендациями ИЮПАК. Значения угловых коэффициентов (таблица) позволяют сделать вывод о том, что сорбционный метод является более корректным при приготовлении градуировочных образцов ввиду заведомо завышенных сигналов, полученных по методу «накапывания», что связано, по-видимому, с распределением металлов в таблетке.

Таблица. Значения угловых коэффициентов градуировочных функций, полученных различными методами

Me	Сорбционный метод	Метод накапывания
Cu	0,054±0,005	0,062±0,005
Co	0,024±0,005	0,044±0,005
Ni	0,025±0,005	0,051±0,005

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-31308, 12-03-33076.

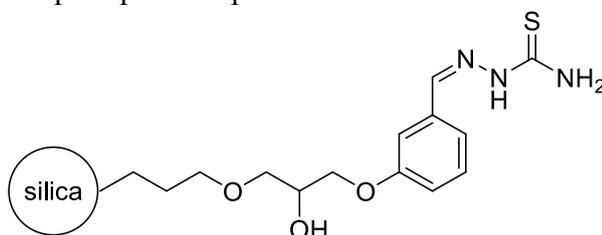
СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЕЛАТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ 3-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Конишина Дж.Н., Темердашев З.А., Опенько В.В., Конишин В.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, vikings363@gmail.com

В настоящей работе изучены свойства новых химически модифицированных твердофазных материалов, пригодных для использования в различных областях химического анализа, таких, как сорбционно-спектроскопические методы, методы ионной и лигандной хроматографии, тест-методы.

Проведено модифицирование силикагеля, предварительно функционализированного с помощью 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана, аналитическим реагентом, зарекомендовавшим себя в спектрофотометрических методах определения тяжелых металлов – тиосемикарбазоном 3-гидроксибензальдегида. Полученный материал охарактеризован на основании данных ИК спектроскопии. Степень функционализации поверхности контролировали термогравиметрически.



Исследованы сорбционные свойства полученного материала по отношению к Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III), Hg(II), Zn(II) и Pd(II) (таблица), получены зависимости степени извлечения металлов от кислотности водной фазы в статическом режиме. Наибольшая степень извлечения металлов наблюдается в диапазоне pH 6 - 8 ($R = 90\%$).

Таблица. Значения констант сорбционного равновесия, констант скорости сорбции и максимальные емкости сорбента

Me	pH	K_L	A_{max} , ммоль/г	К скорости * 10^{-3} , г/ммоль·с
Co	8	13,0	0,44	0,14
Ni	8	1,6	0,65	0,10
Cd	8	5,8	0,60	0,26
Fe	6	16,9	0,52	0,36
Hg	8	21,9	0,59	0,23
Zn	8	122,9	0,18	12,49
Pd	6	14,8	0,25	3,08
	8	14,9	0,21	11,06

Полученные значения констант скорости реакции и сорбционной емкости позволяют предположить возможность создания на основе синтезированного материала эффективных сорбционно-спектроскопических методик определения тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-31308, 12-03-33076, 12-03-00331-а.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ И РАЗРАБОТКА ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ СВИНЦА И РТУТИ

*Берлина А.Н.**, *Жердев А.В.**, *Дзантиев Б.Б.**, *Гаур М.С.***

**Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.33,
e-mail: berlina.anna@gmail.com*

*** Индийский колледж науки и технологии, Индия, г. Фарах*

В настоящее время определение тяжелых металлов, таких, как свинец и ртуть, является актуальной задачей для оценки уровня антропогенных загрязнений и потенциального влияния на здоровье человека.

Принцип разрабатываемого метода анализа основан на изменении оптических характеристик наночастиц коллоидного золота при взаимодействии с пробой, содержащей ионы тяжелых металлов. Наличие изменений оптической плотности при взаимодействии катионов металлов с поверхностью коллоидного золота оценивается при выбранной длине волны поглощения. Методом, с помощью которого определяется размер частиц после взаимодействия, выбран метод электронной микроскопии.

Были синтезированы наночастицы коллоидного золота с использованием натрия цитрата в качестве восстанавливающего агента. Препарат коллоидного золота охарактеризован методами просвечивающей электронной микроскопии и абсорбционной спектроскопии. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что средний размер частиц в препарате составляет $5,17 \pm 0,89$ нм, а средний коэффициент эллиптичности – 1,15. Полученный коллоид имеет два максимума поглощения при 359 нм и 525 нм.

Добавление растворов свинца с концентрациями в пробе от 0 до 50 мкМ приводит к изменениям оптических и размерных свойств полученных наночастиц. Изменяется спектр поглощения препарата, возрастает значение оптической плотности наночастиц при 595 нм, при этом сохраняется исходное положение максимума поглощения при 525 нм. Предел обнаружения катионов свинца составляет 1,7 мкМ, значение среднеквадратичного отклонения в диапазоне определяемых концентраций (1,7-50 мкМ) не превышает 10,5%. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что при увеличении концентрации свинца происходит сближение наночастиц в препарате, образуются агрегаты размером до 100-150 нм, а также присутствуют отдельные частицы. Добавление растворов нитрата ртути (II) также вызывает возрастание оптической плотности при 595 нм, но калибровочная кривая располагается в области высоких концентраций препарата в образце, а предел обнаружения ртути составляет 21 мкМ, значения среднеквадратичных отклонений в диапазоне определяемых концентраций составляют более 20%. В то же время, добавление катионов Mg^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} не приводит к оптическим изменениям в концентрациях до 1 мг/мл, а в случае Ca^{2+} , Zn^{2+} до 500 мкг/мл.

Таким образом, данная система на основе коллоидного золота позволяет детектировать наличие катионов свинца в течение 5 мин в пробах воды. Разработанный метод является перспективным для быстрой и точной оценки наличия загрязнений водных ресурсов в случае возможной контаминации тяжелыми металлами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-03-92707-ИНД_а.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛИБДЕНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Мендалиева Д.К., Кунашева З.Х., Утепкалиева Г.И.

*Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, Уральск,
mendalieva_dina@mail.ru*

Интерес к электроаналитическим методам исследования, в том числе к прямой потенциометрии с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ), твердоконтактных электродов, индикаторных электродов из различных материалов связан с невысокой стоимостью, доступностью оборудования, возможностью достаточно точно и быстро проводить определения потенциалопределяющих ионов. Все больше появляются новые материалы в качестве электродноактивного. Среди металлических чаще всего используются медные, серебряные и золотые электроды. Однако электрохимические реакции на таких электродах зачастую протекают необратимо и с большим перенапряжением. Кроме того, многие электроды имеют недостаточную коррозионную стойкость и не позволяют определять вещества, имеющие близкие потенциалы восстановления (окисления). В связи с этим, создание индикаторных электродов на основе металлического молибдена и установление их электроаналитических в водных растворах электролитов представляется актуальным. Для изучения электродных процессов на границе молибденовый электрод/ион металла выбраны соли меди (II), хрома (III), кобальта (II), кадмия, свинца (II). В каждом конкретном случае определены электродная функция, время установления стабильного потенциала, воспроизводимость в растворах исследуемых ионов металлов в интервале концентраций $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ моль/л. Полученные данные показывают, что область функционирования молибденового электрода лежит в интервале концентраций $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ моль/л. Время установления стабильного потенциала не превышает 1-1,5 мин. На основании проведенных исследований установлено, что растворы нитрата калия (рН=6,0), нитрата калия с добавлением 0,1М CH_3COOH (рН=3,7) буферный раствор фталевокислого калия (рН=3,8) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электролитам, используемым в электрохимии. В этих растворах значения потенциалов молибденового электрода практически не изменяется с изменением концентрации указанных электролитов, время установления электродного потенциала не превышает 1-1,5 мин, значения потенциалов во всей области концентрации остаются практически постоянными, что позволяет использовать их в качестве фонового электролита. В растворах 0,1М KNO_3 с добавлением уксусной кислоты для ионов свинца (II) линейность зависимости электродного потенциала от концентрации ионов свинца (II) наблюдается в интервале концентрации $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ моль/л с $\Delta E/\Delta p = 10 \pm 2$ мВ, для ионов кадмия в растворе 0,1М уксусной кислоты на градуировочной кривой E-pC обнаруживается два участка линейности: в интервале концентраций $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-3}$ моль/л с $\Delta E/\Delta pC = 35 \pm 2$ мВ. Чувствительность молибденового электрода к ионам меди (II) невысокая. Изучение отклика ионов металлов на фоне 1,0М KNO_3 показывает, что линейность зависимости электродного потенциала от концентрации сохраняется в изученной области концентрации. Для ионов меди (II) наблюдается наибольшая чувствительность $\Delta E/\Delta pC$ составляет 30 ± 2 мВ, для других изученных ионов она незначительная: Cr^{3+} ($\Delta E/\Delta pC = 8 \pm 2$ мВ), Co^{2+} ($\Delta E/\Delta pC = 4 \pm 2$ мВ). На фоне $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ для Cu^{2+} ($\Delta E/\Delta pC = 4 \pm 2$ мВ), Cd^{2+} ($\Delta E/\Delta pC = 16 \pm 2$ мВ), в растворе $\text{KNO}_3 + 0,1\text{M CH}_3\text{COOH}$ (рН=3,7) для ионов Cu^{2+} тангенс угла составляет 16 ± 2 мВ, для ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} тангенс угла незначителен. Однако во всех электролитах наблюдается отклик, что позволит в дальнейшем использовать эти электролиты в методах потенциометрического титрования с молибденовым электродом.

№ 303

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛИКСАРЕНОВ В КАЧЕСТВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОФАМИНА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ

Золотов С. А.^a, Владимирова Е.В.^a, Дунаева А.А.^a, Шипуло Е.В.^a, Петрухин О.М.^a, Вацууро И.М.^b, Ковалёв В.В.^b

^a – *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва*

^b – *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

e-mail: vladimirovaelv@gmail.com

Дофамин относится к группе катехоламинов, которые действуют и как гормоны, и как нейротрансмиттеры. Они синтезируются в мозговом веществе надпочечников, симпатической нервной системе и в мозге. Так как при многих заболеваниях катехоламины и их метаболиты секретируются в большом количестве, эти вещества удобно использовать для диагностических целей. Традиционным методом количественного определения биогенных аминов, в том числе дофамина, является ВЭЖХ. Соответственно, разработка нового более доступного электрохимического метода определения является актуальной задачей.

Вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов является экспрессным и простым в исполнении методом, и применение данного метода может упростить процесс мониторинга лекарственных веществ, как на производстве, так и в медицинской лаборатории.

Использование макроциклических соединений в качестве нейтральных переносчиков, позволяет увеличить селективность и расширить возможности вольтамперометрии на границе раздела жидкость/жидкость.

Большим преимуществом каликсаренов по сравнению с другими макроциклами (циклодекстринами, краун-эфирами и др.) является сочетание относительной простоты их получения из доступных исходных соединений и разнообразие возможностей дизайна трехмерных молекул-«хозяев». Это позволяет рассматривать каликсарены как потенциально более селективные нейтральные переносчики.

В данной работе было исследован ряд каликсаренов, с последующим выбором оптимального ионофора для определения дофамина. Подобраны оптимальные условия определения и оценена селективность определения дофамина по отношению к ионам натрия и калия. Предел обнаружения составил $2,6 \cdot 10^{-5}$ М.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ИНСЕКТОАКАРИЦИДОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Говоров А.М., Соболева И.Г.

Липецкий Государственный Технический Университет, Липецк,

aleksandr.govorov.91@mail.ru

Наиболее востребованными ядохимикатами при реализации химического метода защиты растений от вредителей являются инсектициды. В ассортименте современных инсектицидов более 25% действующих веществ представлены фосфорорганическими соединениями (ФОС), такими как хлорофос, диметоат, метафос, хлорпирифос, фосмет. При этом, они губительно воздействуют на экосистемы и биологическое разнообразие, обладают высокотоксичным действием на организм животных и человека. Содержание фосфорорганических пестицидов (ФОП) в растительном материале и продуктах животноводства не допускается гигиеническими нормами из-за их токсичности. На сегодняшний день масштабы загрязнения окружающей среды фосфорорганическими пестицидами, их биоаккумуляция, миграция и замедленный метаболизм в природных объектах обуславливают необходимость эколого-аналитического мониторинга этих соединений. Среди многообразия аналитических методов, наибольшее применение получил метод газовой хроматографии с термоионным детектором. Однако, одним из наиболее важных процессов при разделении и определении ФОС является пробоподготовка.

Целью данной работы является повышение эффективности определения ФОС на уровне пробоподготовки посредством увеличения выходного параметра – степени извлечения R_s .

Экспериментальная часть выполнена на базе Липецкой областной ветеринарной лаборатории. Использовали газовый хроматограф «Кристалл 2000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Йошкар-Ола) с термоионным детектором, который в большей степени селективен к фосфорсодержащим соединениям.

При определении ФОС использовался метод пробоподготовки: жидкость - жидкостная экстракция. Пробу растительного материала 50 г экстрагируют смесью ацетон – вода трижды по 50 мл, время каждой экстракции 15 мин. Экстракт переносят в делительную воронку и добавляют 300 мл воды. Из водно – ацетонового раствора экстрагируют пестициды хлороформом трижды по 50 мл. Объединенный экстракт сушат над безводным Na_2SO_4 в течение 20 мин при периодическом перемешивании. Высушенный экстракт небольшими порциями фильтруют в грушевидную колбу и отгоняют растворитель при помощи ротационного испарителя при $T(бани) = 40 - 45$ °С. Оставшийся экстракт переносят в мерную колбу, смывая её ацетоном. Доводят объем в колбе до 2 – 5 мл и проводят хроматографическое определение. Была составлена матрица планирования эксперимента по схеме латинского квадрата, варьируемыми параметрами являлись: а) соотношение экстрагентов ацетон - вода, б) время проведения экстракции (10 – 40 мин с шагом 10 мин), в) количество экстракций (1 - 4). В результате эксперимента были подобраны наиболее оптимальные параметры: состав смеси ацетон: вода = 1 : 0, время экстракции = 30 мин, количество проведенных экстракций = 3. Степень извлечения при данных параметрах $R_s = 98,78\%$.

Методика апробирована при анализе плодов яблонь и характеризуется хорошей воспроизводимостью ($s_r = 0,012 \div 0,075$).

РАЗРАБОТКА АММОНИЙ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛИКСАРЕНА В КАЧЕСТВЕ НЕЙТРАЛЬНОГО ПЕРЕНОСЧИКА

Маркова Е.А.^а, Владимирова Е.В.^а, Золотов С.А.^а, Вацуро И.М.^б, Ковалёв В.В.^б

^а – *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва*

^б – *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

e-mail: vladimirovaelv@gmail.com

Загрязнение окружающей среды все больше отражается на экосистеме человека и отрицательно сказывается на состоянии животного мира и растительности. Попадание токсичных загрязняющих веществ в организм человека с некачественной водой, загрязненным воздухом и продуктами питания создает серьезную и постоянно действующую угрозу здоровью населения. По этой причине проводится экомониторинг для оценки степени загрязнения воздуха, почвы и воды, а также контроль безопасности и качества пищевой продукции, напитков и сельскохозяйственного сырья. Одним из контролируемых показателей является ион аммония.

Потенциометрия с жидкостными ионоселективными электродами (ИСЭ) позволяет специфически и количественно определять большое число веществ: от простых неорганических ионов до сложных органических соединений. Широкие возможности применения, небольшой расход исследуемого вещества, простота процесса измерения и многое другое ставят ИСЭ не только в центр внимания, но и позволяют использовать их в качестве вспомогательного средства в исследованиях по физиологии, медицине, биологии, геологии, при изучении окружающей среды и т.д.

В то же время ИСЭ на определение ионов аммония не получили достаточного распространения для анализа природных и сточных вод. Поэтому представляется актуальным разработать такой аммоний-селективный электрод, который бы нашёл своё применения в современных лабораториях.

На основании полученных ранее данных о комплексообразовании каликсаренов с ионами аммония было решено разработать ИСЭ на основе 5,11,17,23-тетра(трет-бутил)-26,28-ди(этоксикарбонилметокси)каликс[4]-25,27-краун-5 эфира для определения ионов аммония. Подобрано оптимальное количество липофильной добавки в составе мембраны и определены оптимальные условия определения NH_4^+ . Предел обнаружения ИСЭ составил $1,2 \cdot 10^{-5}$ М, коэффициенты селективности по отношению к ионам натрия и калия, соответственно равны $k_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+}^{\text{ном}} = 7,9 \cdot 10^{-3}$ и $k_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+}^{\text{ном}} = 6,3 \cdot 10^{-3}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИВИТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Александрова Е.О., Зуев Б. К., Новичков Р. В.

Международный университет природы, общества и человека "Дубна"

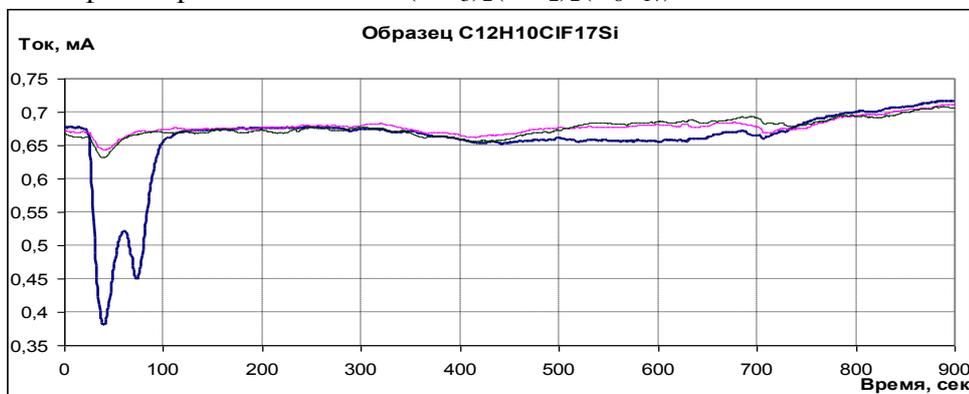
г. Дубна, katy-alex666@yandex.ru

Сейчас гидрофобные покрытия широко применяются и используются во многих аспектах современной жизни, вследствие этого необходимо установление контроля над привитыми соединениями. В качестве контроля может выступать метод окситермографии, который позволяет определять концентрацию привитых поверхностных соединений исходя от полученных значений ХПК, удельной поверхности и размера частиц. Привитая структура была получена путем гидрофобизация кварца в 1%-ном растворе монофункционального перфторэтилхлорсилана ($C_{12}H_{10}ClF_{17}Si$) в толуоле. В раствор погружали предварительно обезжиренный кварц на 24 часа.

Для частиц кварца размером 1,1 мм, плотностью $2,6 \text{ г/см}^3$ с помощью метода БЭТ была найдена удельная поверхность, которая составляла $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{г}$. Исходя от удельной поверхности кварца и литературных данных, определили концентрацию привитых перфтороктильных групп на кварце, которая составляла $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-2}$.

Проводились измерения количества ХПК методом окситермографии для кристаллов кварца с перфтороктильным покрытием (Рис.1.) Для определения количества органического вещества в жидких и твердых образцах с помощью ХПК предложен новый метод, названный окситермографией, основанный на программированном высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарного газа (кислород – инертный газ) и количественном определении молекулярного кислорода затраченного на окисление.

Рис.1. Термоокислительный спектр кристалла кварца с диаметром частицы 1,1 мм обработанного модификатором состава $ClSi(CH_3)_2(CH_2)_2(C_8F_{17})$.



Из термоокислительного спектра получили, что на количество привитых групп с концентрацией $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-2}$ химическое потребление кислорода составляет (ХПК) 12,9 для частицы с диаметром 1,1 мм и данного модификатора. Это может выступать в качестве контроля над поверхностными соединениями на твердых подложках, так как, зная значение ХПК, можно получить значение концентрации привитых групп на твердой поверхности.

Литература

Шония Т. К., Рощина Т. М., и др. Адсорбция гексана и бензола на фторированных кремнеземах: влияние длины перфторалкильной цепи. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009, том 45, №2, с 165-171. УДК 541.183:543 544

СТРУКТУРЫ ЯДРО-ОБОЛОЧКА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ

Бурмистрова Н.А., Колонтаева О.А., Русанова Т.Ю.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
naburmistrova@mail.ru*

Микрокапсулирование веществ различной природы нашло широкое применение в ряде областей науки и техники, в том числе медицине, фармацевтике, сельском хозяйстве и косметике. Наибольший интерес отмечается в области микрокапсулирования активных ингредиентов (лекарств, вакцин, антител и др.). В тоже время определенный интерес представляет включение в микрокапсулы и структуры ядро-оболочка фотометрических и люминесцентных органических реагентов, что открывает возможность их применения в новых форматах анализа.

Цель данной работы - оценка возможности включения кислотно-основных индикаторов в структуры «ядро-оболочка», а также в микрокапсулы. Объектом исследования явились широко распространенные в аналитической практике кислотно-основные индикаторы с интервалом перехода в области физиологических значений рН (лакмус, бромтимоловый синий и метиловый красный). На первом этапе работы получены и охарактеризованы ядра (микрочастицы) карбоната и гидроксиапатита кальция. Многослойные оболочки (5 бислоев) формировали методом полиионной сборки с использованием в качестве полиэлектролитов (ПЭ) катионных гидрохлорид полиаллиламина (ПАА) и хитозана (39 кДа) и анионного полистиролсульфоната натрия (ПСС). Контроль за формой и размером микрочастиц осуществлялся методом сканирующей электронной микроскопии и с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Spectra. Определение силы взаимодействия между частицами, а также стабильности системы и способности частиц к агрегации проводилось путем измерения дзета-потенциала методом электрофоретического рассеяния света (анализатор Zetasizer Nano zs90 Malvern).

Изучена возможность включения исследуемых кислотно-основных индикаторов в структуры ядро-оболочка различными способами: 1) адсорбция молекул красителей или их комплексов с ПЭ на ядрах; 2) включение в состав ядра на стадии его формирования; 3) включение молекул красителя в состав ПЭ оболочки; 4) капсулирование красителя в полость ПЭ капсулы. Прочность связывания контролировали как визуально по интенсивности окраски микрочастиц, ее сохранению после промывки и окраски промывочного раствора, так и количественно по оптической плотности раствора индикатора до и после иммобилизации. Оценено влияние различных факторов (природы и заряда индикатора, концентраций индикатора и ПЭ, времени адсорбции, перевода индикатора в комплекс с ПЭ, условий введения индикатора в ПЭ слой) на эффективность связывания красителей в структуры ядро-оболочка.

Установлено, что микроокружение в микрочастицах карбоната и гидроксиапатита кальция приводит к смещению кислотно-основного равновесия всех исследованных индикаторов в область основных форм. Увеличение времени адсорбции, а также включение индикаторов в комплексы с ПАА способствует более сильному связыванию индикаторов с микрочастицами, а увеличение концентрации ПЭ приводит к агрегации микрочастиц. Использование в качестве матрицы карбоната кальция позволяет получить микрочастицы с большим содержанием индикатора по сравнению с гидроксиапатитом. Полученные микрокапсулы использованы для определения рН в буферных растворах и зубной пасте.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-92699-ИНД_а.

ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕСТ-СРЕДСТВ ДЛЯ ВНЕЛАБОРАТОРНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ, ПОЧВЫ И ДРУГИХ ОБЪЕКТОВ

Е.И.Моросанова

*МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, г.Москва,
e_morosanova@mtu-net.ru*

В докладе будет дана классификация тест-средств и обсуждены их возможности и перспективы в отношении химического анализа вод, почвы и других объектов. Простейшие методы химического анализа, которые часто называют тест-методами, предназначены, главным образом, для анализа вне условий лаборатории. Главная особенность этих методов состоит в том, что с их помощью информацию о химическом составе различных объектов может получить практически каждый человек, в независимости от уровня его подготовки.

Тест-системы для химического анализа разнообразны и могут быть классифицированы по природе процесса, по форме использования тест-реагента (по числу фаз), а также по назначению. В основе химических тест-методов лежит использование аналитических реакций (почти всегда давно и хорошо известных) в условиях и формах, обеспечивающих получение аналитического сигнала - желательного за максимально короткое время. В тест-средствах реагенты и их смеси используют в виде готовых растворов и иммобилизованными на различных матрицах (бумагах, органополимерных материалах, кремнеземах). Выделяют две группы тест-методов: на основе гомогенных и гетерогенных систем. В первом случае хромогенная аналитическая реакция протекает в анализируемом растворе после добавления к нему нужного реагента или смеси реагентов в удобной форме. Во втором - взаимодействие происходит в гетерогенной системе: анализируемый раствор - твердая фаза. Аналитическим сигналом в тест-методах являются: окраска, время, необходимое для ее развития и длина окрашенной зоны при использовании индикаторных трубок. Инструментализация тест-методов - отличительная черта настоящего времени. С помощью портативных и недорогих приборов сегодня во внелабораторных условиях можно провести анализы с использованием различных тест-средств [1, 2].

Широкое внедрение тест-систем в практику химического анализа, в том числе и в аккредитованных лабораториях, предполагает налаживание производства широкого ассортимента тест-систем, исследование метрологических характеристик определений компонентов с их использованием, апробацию на реальных объектах. Объединение усилий разработчиков тест-систем, метрологов, сотрудников контролирующих организаций позволит в ближайшем будущем повысить статус тест-средств, укрепить доверие к результатам, полученным с их использованием [3].

Литература

1. Е.И.Моросанова. Химические и биохимические тест-системы. Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ./ Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Наука, 2010. С. 145- 194.

2. Е.И.Моросанова. Оперативный анализ воды. Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ./ Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Наука, 2010. С. 502- 515.

3. Е.И.Моросанова Тест-системы для химического анализа: характеристики и области использования. // Методы оценки соответствия . 2012. № 1.С. 15-21.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПРИ ИХ ДЕЙСТВИИ НА РАДИКАЛ-ЗАВИСИМУЮ СТАДИЮ АПОПТОЗА

Е.М. Демин, Е.В. Проскурнина, Ю.А. Владимиров
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет
фундаментальной медицины; Москва, proskurnina@gmail.com

Общепринято рассматривать антиоксиданты как соединения, которые снижают образование свободных радикалов в нашем организме, предотвращая тем самым возможные повреждения живых структур в результате избыточного образования радикалов. Большинство антиоксидантов являются перехватчиками радикалов, и именно на этом основаны существующие методы определения содержания антиоксидантов в нашем организме и антиоксидантной активности различных соединений. Основные радикалы, первично образующиеся в наших клетках – радикалы супероксида, но их образование лишь в очень незначительной степени угнетается обычными антиоксидантами, типа флавоноидов или альфа-токоферола. Цепные реакции перекисного окисления липидов, в развитии которых непосредственно участвуют липидные и липопероксильные радикалы, напротив, подавляются микромолярными концентрациями этих перехватчиков, с другой стороны, именно эти радикалы наиболее значимы биологически, поскольку они вызывают разрушение клеточных структур и запускают апоптоз.

В последнее время было показано, что большую роль в образовании *de novo* свободных радикалов, включая радикалы липидов, играют ферменты-пероксидазы. Было показано, что в мембранах митохондрий цитохрома *c* при определенных условиях образует комплекс с кардиолипином, который обладает пероксидазной активностью, и что это событие приводит к образованию липидных радикалов, липопероксидации, выходу цитохрома *c* в клеточный сок и запуску апоптотического каскада. В данной работе изучалось действие десяти антиоксидантов на реакцию окисления люминола пероксидом водорода, катализируемую комплексом цитохрома *c* с 1,1',2,2'-тетраолеилкардиолипином (ТОКЛ). При добавлении 3.75 мкМ цитохрома *c* из сердца лошади к раствору, содержащему 120 мкМ ТОКЛ, 25 мкМ люминола, и 24.5 мкМ H₂O₂, развивался хемилюминесцентный ответ, свидетельствующий о появлении продуктов пероксидации люмнола. В присутствии антиоксидантов амплитуда и светосумма вспышки хемилюминесценции, а также время достижения пика уменьшались в зависимости от концентрации антиоксиданта. Концентрации антиоксидантов, приводящие к снижению вдвое светосумму (C_{0.5}) были во всех случаях близки к тем, которые вызывали двукратное снижение амплитуды хемилюминесценции. Величина, обратная C_{0.5}, может служить мерой антиоксидантной активности данного вещества. Для кверцетина, таксифолина, рутина, тролокса, аскорбата, ионола, альфа-токоферола, десферала, пробукола, нарингенина и мексидола величины C_{0.5} составляли 0.33 ± 0.03, 0.35 ± 0.03, 0.37 ± 0.03, 1.6 ± 0.2, 1.7 ± 0.2, 2.2 ± 0.3, 2.8 ± 0.4, 2.8 ± 0.5, 5.4 ± 0.7, 11 ± 1, и 25 ± 3 мкМ, соответственно. Полученные значения выше на порядок величины для альфа-токоферола, и ниже в той же степени для рутина и аскорбата по сравнению со значениями, полученными нами ранее при исследовании действия антиоксидантов на перекисное окисление липидов в системе Fe²⁺ / фосфолипидные липосомы. Все эти данные позволяют предположить, что действие антиоксидантов в организме может быть направлено не только на подавление цепного перекисного окисления, но также и на снижение образования радикалов различных метаболитов и липидов биомембран при работе пероксидаз, включая комплекс цитохрома *c* с кардиолипином.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-04-01743-а.

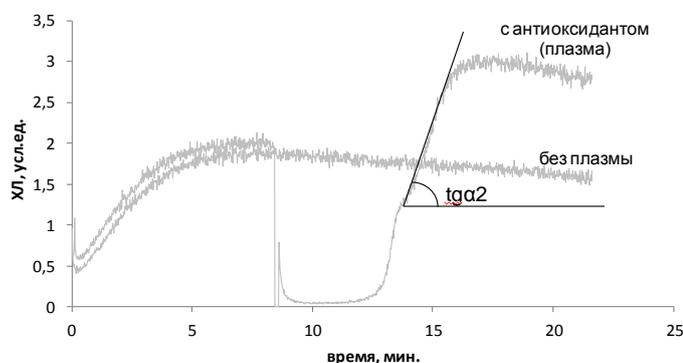
ОЦЕНКА УРОВНЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ АКТИВИРОВАННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*Полимова А.М., Созарукова М.М., Проскурнина Е.В., Владимиров Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет
фундаментальной медицины, г. Москва, corason27@mail.ru*

Нарушение баланса между содержанием свободных радикалов и антиоксидантной системой организма в пользу первых называется окислительным стрессом. Этот патологический процесс лежит в основе многих заболеваний. Поэтому контроль окислительного стресса представляет важную задачу для фундаментальной и прикладной медицины. Для изучения этого процесса необходим комплексный подход, включающий в себя анализ многих параметров. В том числе изучение антиоксидантных свойств крови.

Цели работы: разработка методики, позволяющая проводить оценку состояния пациента, эффективность терапии и диагностики заболевания. В работе проведены исследования плазмы крови практически здоровых доноров, пациентов с заболеванием гранулематоз Вегенера (аутоиммунное заболевание, характеризующееся высоким уровнем окислительного стресса) и пациентов с начальной стадией атеросклероза. Для определения антиоксидантных свойств плазмы использовали методику, основанную на подавлении хемилюминесценции (ХЛ) антиоксидантами. Исходная система содержала 2,2'-азо-бис(2-амидинопропан) гидрохлорид (подвергающийся спонтанному термолитизу с образованием радикалов) и люминол в качестве активатора ХЛ. Добавление в систему плазмы приводило к спаду интенсивности ХЛ.

Кривая развития ХЛ имеет сложный характер, и в ней можно выделить несколько фаз: фаза исходного нарастания ХЛ и выхода на плато (фаза АБАП), фаза «провала», вызванная действием антиоксидантов (фаза антиоксидантов, фаза начального нарастания свечения, вызванная расходом сильного антиоксиданта (фаза нарастания 1), и фаза конечного нарастания свечения, вызванная расходом слабого антиоксиданта (фаза нарастания 2).



В качестве аналитического сигнала был выбран тангенс угла наклона фазы нарастания 2 ХЛ-кривой ($\text{tg}\alpha_2$). Показано, фаза нарастания 1 вызвана действием мочевой кислоты, фаза нарастания 2 — окисленным в результате окислительного стресса альбумином, который приобретает слабые антиоксидантные свойства, причем чем меньше значение тангенса угла наклона, тем выше степень окислительного стресса.

Таким образом, предложена методика оценки окислительного статуса на основе анализа ХЛ-кинетики. Показано, что в случае острого окислительного стресса (при гранулематозе Вегенера) $\text{tg}\alpha_2$ меньше 1, в случае с начальной стадией атеросклероза не более 1,2, а для практически здоровых доноров является больше 1,4.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-04-01743-а.

*Проскурнина Е.В., Полимова А.М., Созарукова М.М., Джатдоева А.А., Алексеев А.В.,
Образцов И.В., Владимиров Ю.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет
фундаментальной медицины; Москва, proskurnina@gmail.com*

Окислительный стресс, выражающийся в нарушении баланса прооксидантов/свободных радикалов и антиоксидантной защиты организма, лежит в основе ряда значимых патологий (аутоиммунные заболевания, ишемическое повреждение, дисфункция эндотелия и заболевания сосудов, нейродегенеративные заболевания, заболевания ЦНС, болезни старческого возраста и др.) и привлекает пристальное внимание клиницистов как с позиций диагностики, так и с позиций воздействия на него в терапевтических целях. Люминесцентные методы, в частности, фото- и хемилюминесценция, в силу своей чувствительности, точности и экономичности широко востребованы в фундаментальных и прикладных исследованиях в биологии и медицине и успешно используются для изучения реакций свободных радикалов и других активных метаболитов. Однако, методология количественной оценки окислительного стресса как процесса, практически не развита.

Для оценки окислительного стресса предлагается комплексный подход, основанный на определении (1) антиоксидантной активности биологических образцов, (2) различных продуктов окисления (для белков — это продукты окислительной модификации, для липидов — липидные гидропероксиды), а также на определении радикал-образующей способности (3) клеток и (4) тканей.

Антиоксидантную активность плазмы и сыворотки крови определяли в хемилюминесцентной системе с термоиндуцированной генерацией свободных радикалов, в качестве активатора хемилюминесценции использовали люминол. Окислительную модификацию белков определяли методом фотолюминесценции, в качестве модели окислительного стресса использовали облучение ультрафиолетом и нейтрофилы крови. Липидные гидропероксиды определяли методом ИК-спектроскопии. Радикал-образующую способность нейтрофилов определяли в цельной крови методом люминол-активированной хемилюминесценции с двумя последовательными стимулами (*форбол-12-миристан-13-ацетат* и *N-формилметионил-лейцил-фенилаланин*). Радикал-образующую способность тканей (ткани мозга и печени) оценивали по люцигенин-активированной хемилюминесценции в условиях аэрации.

Предложены параметры, характеризующие степень окислительного стресса и области «нормы» и «патологии» для дальнейших разработок в клинической диагностике.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-04-01743-а.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИПИДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Джатдоева А.А., Полимова А.М., Проскурнин М.А., Проскурнина Е.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет
фундаментальной медицины, Москва, ayshatdj@gmail.com, corason27@mail.ru*

В последнее время доказана ведущая роль в развитии ряда заболеваний окислительного стресса, который проявляется в нарушении баланса про- и антиоксидантов в пользу свободнорадикальных реакций. Одной из мишеней окислительного стресса являются липиды, повреждение которых приводит к разрушению мембраны клетки и ее гибели, этот процесс называется перекисным окислением липидов. Перекисному окислению могут подвергаться полиненасыщенные жирные кислоты, такие как остатки линолевой и линоленовой кислот. Из множества образующихся продуктов особый интерес представляют гидропероксиды, так как они, с одной стороны, являются результатом окисления липидов и могут служить маркерами окислительного липидного стресса, а с другой стороны сами активно участвуют в перекисном окислении, разветвляя цепи. Поэтому аналитическое определение гидропероксидов в биологических системах является актуальной и практически значимой задачей медицины и биологии. Перспективным методом для решения задачи определения липидных гидропероксидов в биологических образцах является ИК-спектроскопия благодаря ее информативности, чувствительности и селективности.

Разработана методика определения гидропероксидов липидов методом ИК-спектроскопии. В качестве модельного липидного соединения использовали линолевую кислоту и ее гидропероксид как основной компонент липидных мембран. Подобраны условия регистрации ИК-спектров. Проведено соотнесение основных полос в ИК-спектрах поглощения линолевой кислоты и ее гидропероксида и выбраны аналитические полосы, пригодные для определения обоих соединений в их смесях. Показана возможность использования *трет*-бутилгидропероксида в качестве внешнего стандарта для определения гидропероксидов жирных кислот. При помощи разработанной методики оценено количество гидропероксидных групп в природном кардиолипине.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-04-01743-а.

О ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА

Мясникова Д.А., Мугинова С.В., Шеховцова Т.Н.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
лаборатория кинетических методов анализа, Москва, * dihimik@gmail.com*

Антибиотик широкого спектра действия тетрациклин (ТЦ) используют не только для лечения инфекционных и других заболеваний человека и животных, но и в качестве дешевого консерванта продуктов питания. В связи с большими объемами производства ТЦ и его активным применением в медицине и пищевой промышленности актуальными являются исследования, направленные на поиск эффективных способов утилизации остаточных количеств антибиотика в объектах окружающей среды, и разработку простых, чувствительных и селективных методик определения ТЦ в разных объектах. Цель настоящей работы состояла в выяснении возможности использования реакции биокаталитического окисления ТЦ пероксидом водорода в качестве индикаторной для превращения и определения антибиотика. Использовали три нативных биокатализатора: пероксидазы из корней хрена (ПХ) и шелухи сои (ПС) и бычий сывороточный гемоглобин (Гб). Скорость биохимических процессов контролировали спектрофотометрически при $\lambda=362$ нм, соответствующей максимуму поглощения ТЦ. В качестве оптимального буферного раствора для проведения реакций выбрали 0,1 М фосфатный буферный раствор с pH 7,4.

В результате изучения кинетики реакций окисления ТЦ пероксидом водорода с участием ПХ, ПС и Гб показали, что ТЦ является их субстратом-восстановителем: в процессе окисления антибиотика его поглощение при 362 нм уменьшается во времени. Однако скорость каталитического превращения ТЦ мала и не превышает 0,825 мкМ/мин при концентрациях растительных пероксидаз и Гб 22,5 и 225 нМ, соответственно, и концентрации ТЦ 50 мкМ. Эти данные позволяют отнести ТЦ к «медленным» субстратам рассматриваемых гемсодержащих белков. В отсутствие биокатализаторов в течение 1 ч после смешения фосфатного буферного раствора с растворами ТЦ и H_2O_2 изменений в спектрах поглощения ТЦ не наблюдали вовсе. Степень превращения ТЦ ($w, \%$) зависит от природы биокатализатора и органического растворителя, используемого для приготовления рабочего раствора антибиотика, а также от времени проведения биохимической реакции. Наиболее эффективным биокатализатором окисления ТЦ в этаноле оказалась ПС, в присутствии которой через 1 ч после смешения реагентов величина w составляет 21%, что на 10% выше таковой для ПХ и Гб. При замене этанола на гидрофильную ионную жидкость (ИЖ), тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, $[BMIm][BF_4]$ (2,5 об.%), w (%) возрастает в ряду ПС (13) – ПХ (27) – Гб (31), что свидетельствует о большей устойчивости к ингибирующему действию высоко полярной ИЖ катионных ПХ и Гб по сравнению с анионной ПС. Кроме того, преимущество ИЖ перед этанолом заключается в более выраженной ее способности к модуляции пространственной конформации молекулы ТЦ, что, по-видимому, облегчает ее доступ к центрам связывания белков.

Тот факт, что ТЦ является «медленным» субстратом растительных пероксидаз и Гб указывает на необходимость использования специальных приемов (например, субстрат-субстратной активации) для повышения скорости его окисления, чтобы этот процесс возможно было использовать в качестве индикаторного для определения тетрациклина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00249-а) и Министерства образования и науки РФ (госконтракт П991).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТРИЦЫ ДАННЫХ
МЕТОДА ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ
НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ИХ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Шуба А.А., Порядина Д.А, Кучменко Т.А.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж,
an-mishina@yandex.ru*

Одним из современных направлений в анализе различного рода объектов (пищевые продукты, медицинские препараты, объекты окружающей среды) является применение сенсорных устройств. Часто аналитический сигнал таких приборов представляет собой многомерную матрицу данных, и получение адекватной информации зависит как от свойств используемых сенсоров, так и от метода обработки данных. Однако состав исходного набора переменных отражается на результатах анализа, поэтому исследование его влияния является важной аналитической задачей.

Цель работы – изучить влияние состава матрицы данных, полученных при анализе тест-веществ, их модельных смесей массивом пьезосенсоров, при ее обработке факторным и регрессионным методами.

В качестве объектов анализа выбраны классы органических соединений, которые являются газами-маркерами состояния живых систем (клинические биоплаты, пищевые продукты): амины различного строения, карбоновые кислоты C_2 - C_5 нормального и изомерного строения, кетоны, спирты, сложные эфиры.

Исходные данные получали при исследовании сорбции паров тест-веществ на анализаторе газов «МАГ-8» на основе восьми пьезорезонаторов с различными покрытиями (хроматографические фазы, селективные и специфические покрытия).

На первом этапе исходная матрица данных для факторного анализа (метод главных компонент) формировалась из традиционных аналитических сигналов метода пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМ) аналитические сигналы пьезосенсоров ($\Delta F_{\max,i}$, Гц), площадь «визуальных отпечатков» ($S_{в.о.}$, Гц с) и время достижения максимальной сорбции (τ_{\max} , с). По результатам моделирования установлено, что калибровочная дисперсия для первых двух главных компонент (2 ГК) составляет 40 %, при этом на графике счетов дифференцируются только некоторые классы веществ (спирты, кислоты), что существенно ограничивает область применения данной модели.

На следующем этапе в исходную матрицу дополнительно вводили: параметры эффективности сорбции A_{ij}^{\max} и коэффициенты стабильности сорбции k_i , - рассчитываемые по первичным результатам сорбции веществ. Калибровочная дисперсия новой модели для 2 ГК возросла до 64 %, однако на графике счетов не дифференцируется группа аминов – основных газов-маркеров патогенных процессов, поэтому данную модель оптимизировали путем исключения мало значимых и коррелирующих между собой переменных. После оптимизации исходная матрица данных была сформирована из наиболее информативных переменных: $\Delta F_{\max,i}$, A_{ij}^{\max} , k_i . Калибровочная дисперсия для 2 ГК составила 75 % с хорошей дифференциацией веществ на графике счетов.

При оценке возможности качественного анализа модельных смесей по результатам обработки матрицы данных ПКМ регрессионным методом (дискриминантного анализа с помощью регрессии на латентные структуры) установлены те же особенности – наибольшая информативность при включении в исходную матрицу дополнительных параметров сорбции A_{ij}^{\max} , k_i с погрешностью не более 20 %, при этом максимальные коэффициенты регрессии характерны для параметров A_{ij}^{\max} .

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НПВО-ИК СПЕКТРОСКОПИИ
В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Проскурнин М.А., Волков Д.С., Шульц Э.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
Аналитический Центр, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-2 119991, Москва, Россия e-mail:
proskurnin@gmail.com*

В аналитической ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием все чаще используют режим нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Он позволяет проводить экспрессный анализ, практически не требует пробоподготовки, прост в выполнении, требует минимальных количеств образца. В режиме НПВО возможно анализировать сильно поглощающие среды, такие как водные растворы.

НПВО-ИК-спектроскопию все чаще используют для идентификации фармацевтических препаратов, установления их фальсификации или принадлежности к одной партии, серии и т.п.. На настоящий момент существует большое число методик качественного анализа фармацевтических препаратов при помощи НПВО-ИК спектроскопии. Однако из-за ряда сложностей регистрации и обработки сигнала количественный анализ при помощи этого метода достаточно затруднен, и работ по методологии и применению НПВО-ИК-спектроскопии для целей аналитического определения достаточно мало. Целью данной работы является разработка экспрессных и простых методик определения распространенных фармацевтических веществ, таких как сульфаниламид и метамизол натрия, при помощи НПВО-ИК спектроскопии.

Работа проведена на модульном ИК-спектрометре на основе преобразования Фурье Agilent Cary 630 FTIR (Agilent Technologies, США), который представляет собой спектрометр среднего ИК-диапазона ($650 - 4000 \text{ см}^{-1}$) с окнами из ZnSe. Для НПВО-ИК спектроскопических измерений использовали модуль Diamond ATR. Объектами исследования являлись лекарственные средства: стрептоцид (порошок сульфаниламида для наружного применения) и анальгин (растворы для внутривенного и внутримышечного введения и таблетированные формы метамизола натрия).

Отнесены основные полосы поглощения в ИК-спектрах сульфаниламида и метамизола натрия, а также ряда веществ как внутренних стандартов и выбраны наиболее интенсивные аналитические полосы. Предложены условия определения сульфаниламида в его смесях с тальком как наполнителем при помощи НПВО-ИК-спектроскопии (волновые числа 3475 , 3371 и 3263 см^{-1}), показано, что для количественных измерений необходимо использовать метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта предложен тальк. Предел обнаружения сульфаниламида— 5% масс., диапазон определяемых содержаний $8-100\%$ масс., относительное стандартное отклонение в этом диапазоне не превышает 0.2 .

Предложена методика определения метамизола натрия в его водных растворах без пробоподготовки (волновые числа 1159 и 1039 см^{-1}). Градуировочная зависимость характеризуется хорошей воспроизводимостью, что позволяет использовать предкалибровку прибора. Определение метамизола натрия является экспрессным (время анализа 5 минут). Предел обнаружения — 3 мг/мл , диапазон определяемых содержаний $5-500 \text{ мг/мл}$, относительное стандартное отклонение в этом диапазоне не превышает 0.1 .

Работа выполнена в партнерской лаборатории Химического факультета МГУ и Компании Agilent Technologies и поддержана грантами РФФИ, 13-03-00535А и 12-03-31569 мол_а, а также ФЦП «Кадры» ГК № 16.740.11.0334.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВИДЕ ПЛЁНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ
ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Воробьёва М.Ю., Зуев Б.К., Ушакова Е.Е.

*ГБОУ ВПО Международный университет природы, общества и человека «Дубна», г.Дубна,
ymu.chemist@mail.ru*

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. Большие количества нефтепродуктов поступают в поверхностные воды при перевозке нефти водным путем, со сточными водами предприятий нефтеперерабатывающей, химической, других отраслей промышленности, с хозяйственно-бытовыми водами. Некоторые количества углеводородов поступают в воду в результате прижизненных выделений растительными и животными организмами, а также их посмертного разложения. Нефтепродукты находятся в различных миграционных формах: растворенной, эмульгированной, сорбированной на твердых частицах взвесей и донных отложений, в виде пленки на поверхности воды. Обычно в момент поступления масса нефтепродуктов сосредоточена в пленке, где протекают большинство важнейших биологических и химических процессов. В настоящее время существует колоссальное количество методов определения вышеуказанной характеристики, но во всех имеются трудности, связанные с пробоотбором. В связи с этим, в настоящей работе предлагается определить толщину плёнки (масла), и соответственно количество, содержащегося в ней органического вещества, на поверхности воды, применяя совершенно новый метод - метод окситермографии. Он основан на измерении количества кислорода при атмосферном давлении, пошедшего на окисление в высокотемпературной печи ($T=650-700^{\circ}\text{C}$) органического вещества, содержащегося в каждой грануле образца.

Для реализации эксперимента в качестве материала при создании модели плёнки на поверхности воды было взято минеральное масло марки M-8B SAE 20W-20, сорбентами служили природные цеолиты типа NaA (размер пор 4 \AA).

В результате исследования была получена зависимость толщины плёнки масла от количества кислорода, затраченного на окисления органических веществ (прототип нефтепродуктов), содержащихся в этом микрослое.

Таким образом, применение данного метода является совершенно новым подходом в определении толщины плёнок нефтепродуктов, а так же их количества на поверхности воды, исключая все трудности, существующие на сегодняшний день при проведении измерений различных параметров сточных и природных вод.

Литература

1. Зуев Б.К., Моржухина С.В. Окситермография – новый метод определения органического вещества в природных объектах/Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2009. № 4. – М.: Изд-во МГОУ, 47-52.

2. Зуев Б.К., Чудинова В.В., Коваленко В.В., Ягов В.В. Условия формирования химического состава морского поверхностного микрослоя воды и особенности анализа органического вещества в нём/Геохимия. -2001. №7. 773-78

№ 319

ЗНАЧЕНИЕ ЕДИНОЙ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА В КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Воронич С.С.

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет пищевых производств», г. Москва,
s-v80@mail.ru*

Развитие промышленности и продолжающийся рост числа автомобилей в крупных городах неизбежно приводят к интенсивному загрязнению воздушной среды, открытых водоемов, почв и, как следствие, к ухудшению условий проживания населения.

В складывающейся ситуации особое значение для оценки качества окружающей среды приобретает комплексная оценка экологического состояния локальных урбанизированных территорий. В основе этого показателя обычно лежит система постоянных наблюдений за состоянием воздуха, воды и почвы, т.е. единая система экологического мониторинга города (ЕСЭМ).

В докладе основное внимание уделено действующей в настоящее время ЕСЭМ г.Москвы. Достаточно подробно рассмотрены вопросы, связанные с историей создания системы, ее структура, аппаратурно-методическое обеспечение лабораторных исследований, автоматизированных станций контроля и мобильных лабораторий.

№320

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЫРЬЕ, ПРОДУКТАХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Дрогобужская С.В., Панченко О.Л.

Определение платиновых металлов (ПМ) в геологических объектах и различных продуктах является сложной аналитической задачей ввиду их низких содержаний (10^{-3} – $10^{-8}\%$) и неравномерного распределения ПМ в анализируемых объектах. Основным источником платиновых металлов являются сульфидные медно-никелевые руды, их содержат пирротиновые, никелевые окисленные и др. руды. Кроме никеля, они содержат Cu, Co, Fe, Au, Ag, Hg, As, Se, Te, Sn и др. элементы. При переработке руд, платиновые металлы, Au и Ag способны концентрироваться в отдельных полупродуктах и промышленных продуктах, что требует организации их контроля.

Отсутствие государственных стандартизованных методик побуждает поиск новых способов их определения. Арбитражный метод - пробирная плавка - трудоемкая, длительная процедура, которая не всегда позволяет полностью извлечь ПМ. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) как наиболее чувствительный метод обеспечивает необходимые пределы обнаружения ПМ и других элементов, как в исходном сырье, так и в продуктах переработки.

Нами применен прямой анализ руд, концентратов, кеков, огарков, штейнов, файнштейнов, шлаков, пылей, меди, никеля и ферроникеля методом масс-спектрометрии после кислотного вскрытия. Измерения проводили на приборе ELAN 9000 DRC-e (ф. Perkin Elmer, США).

Для вскрытия использовали открытое кислотное разложение, а также автоклавное микроволновое (МК) разложение, варьируя состав, соотношение и объемы кислот. Для полного химического анализа использовали одноактное или последовательное МК - разложение в системах MWS-3+ и MW 4 (ф. Berghof). Данный метод разложения позволяет определить из одной навески широкий круг элементов: благородные металлы, маркеры ПМ (элементы основы) и сопутствующие ПМ, а также позволяет предотвратить потери микрокомпонентов и основы.

В ходе разработки методик масс-спектрометрических измерений предложен алгоритм учета масс-спектральных наложений аргидов основных спутников ПМ (меди и никеля) на аналитический сигнал родия и рутения. В конечном итоге, измерения проводили на массовых числах: ^{101}Ru , ^{106}Pd , ^{108}Pd , ^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{191}Ir , ^{193}Ir , ^{195}Pt , ^{196}Pt и ^{197}Au (в зависимости от состава образца). При определении осмия в растворы вводили комплексообразователь - тиомочевину. Определение As и Se проводили с использованием DRC- динамической реакционной ячейки с газом - реактантом метаном, для определения ртути в растворы вводили золото. Остальные элементы определяли в стандартном режиме.

Правильность разработанных методик подтверждена анализом отечественных и международных стандартных образцов состава (ГСО 2532-83, 8770-2006, 8774-2004, SARM 7 (NIST) и др.), дополнительным доказательством правильности разработанных методик стало участие в рамках «слепых» межлабораторных сличительных испытаний (МСИ).

Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
DoroninSU@mail.ru*

Рассмотрено современное состояние спектрофотометрии (СФМ) в фармацевтическом анализе как метода идентификации, определения содержания примесей и субстанций в лекарственных формах, биологических жидкостях, органах животных. Приведены данные по динамике развития прямой, производной, дифференциальной, ИК- и УФ-спектрофотометрии, экстракционно-фотометрического варианта применительно к объектам фармацевтического анализа. Рассмотрено применение хемометрических алгоритмов для определения нескольких компонентов без их предварительного разделения в лекарственных средствах с использованием фотометрических характеристик.

Рассмотрены основные особенности фотометрических методик определения лекарственных веществ в водных средах (видимая область спектра). Оценено место и значение хромофорных органических реагентов разных классов, ионов d-элементов. комплексных неорганических кислот и солей, пред-дериватизационных реакций лекарственных веществ: комплексообразования, ион-парных взаимодействий, редокс-процессов, реакций нуклеофильного присоединения и замещения, электрофильного замещения. Показано применение ИК- и УФ- вариантов спектрофотометрии для выявления фальсификатов фармацевтической продукции.

Показано, что при поиске эффективных фотометрических реакций универсального характера на фармпрепараты разного медицинского назначения полезен анализ их химического строения с выявлением идентичных функционально – аналитических групп. Так, например, в группу сульфаниламидных препаратов входят производные рядов тиазола, тиадиазола, пиримидина, пиридина, пиридазина, ацетамида, бутилмочевины и др., различающиеся по фармакологическим свойствам. Однако с точки зрения химического строения их объединяет наличие единой функционально-аналитической первичной ароматической аминогруппы, одинаково реагирующей с альдегидами с образованием во всех случаях интенсивно окрашенной аналитической формы – основания Шиффа. Таким образом с помощью одной эффективной аналитической реакции выбранной на основании анализа химического строения фармпрепаратов, возможно построить определение целого ряда лекарственных средств разного назначения.

Сделан акцент на роли организованных сред в повышении чувствительности фотометрических определений. Так в СФМ лекарственных средств в организованных средах важная роль принадлежит реакциям следующих типов: нуклеофильное присоединение: (образование оснований Шиффа, аци-форм нитросоединений); электрофильное замещение: (реакции азосочетания); нуклеофильное замещение: (образование хинониминов). Среда ПАВ способны катализировать реакции, усиливая аналитический сигнал, и концентрировать органический аналит в мицеллярную фазу, вследствие экстракции на основе «точки помутнения» (Cloud point extraction, CPE).

Вышеуказанный подход реализован для: оценки срока годности и качества фармпрепаратов (определение примесей физиологически активных первичных ариламинов в лекарственных формах); определения лекарственных препаратов (производных ПАА) в фармакокинетике для анализа биологических сред (кровь, жидкость ротовой полости); определения лекарственных соединений и их метаболитов в органах животных и человека; контроля содержания лекарственных веществ тест-средствами в водах и воздухе внутрипроизводственных и селитебных территорий.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТОНА
В СОЧЕТАНИИ С ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

Юрасов Н.А., Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Солдатенко Е.М.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
SoldatenkoEM@mail.ru

Ацетон является одним из приоритетных загрязнителей, содержание которого в воздухе жилых и офисных помещений нормируется. Для определения ацетона обычно применяют газовую хроматографию с пламенно-ионизационным или масс-селективным (ГХ-МС) детекторами. В последнее время в медицине ацетон рассматривается также как диагностический фактор при анализе выдыхаемого воздуха. Кроме ацетонового криза у детей, когда его содержание в выдыхаемом воздухе достаточно велико, ацетон является также маркером при диагностике сердечно – сосудистых и желудочно-кишечных заболеваний. В последних случаях аналитическая задача осложняется тем, что речь идет об определении нано- и пико-граммовых концентраций ацетона в сложных матрицах выдыхаемого воздуха. Решение последней задачи требует не только разработки способов предварительного концентрирования ацетона, но и специфических условий ГХ-МС определений.

В связи с изложенным, целью настоящего исследования явилась разработка способа твердофазного концентрирования наногаммовых количеств ацетона в сочетании с последующим ГХ-МС определением. Для сорбционного концентрирования ацетона предложено оптимальное сочетание сорбентов (исследовались Tenax TA и Carborack B) в системе «сорбционная трубка – фокусирующая ловушка». Компоненты, извлеченные из сорбционной трубки, предварительно фокусировались в ловушке, заполненной сорбентом, и узкой зоной направлялись в хроматографическую колонку. Для улавливания наиболее летучих компонентов ловушка охлаждалась элементами Пельтье до -20°C . Затем ловушка быстро нагревалась и анализируемые компоненты узкой зоной поступали в хроматографическую колонку. Таким образом, достигалась лучшая эффективность разделения.

Нами идентифицирован также состав веществ-загрязнителей на исходных коммерческих сорбентах Tenax TA и Carborack B, мешающих определению ацетона. Так при очистке трубок с сорбентом Carborack B были выделены: 2-метилгексан, толуол, о-ксилол и изомеры, стирол, о-метилстирол, циклогексанон, 1-фенилбутанон-1, 2-этилгексанол, бензальдегид (Т десорбции 300°C ; Т очистки после анализа 300°C , 10 мин.). При очистке трубок с сорбентом Tenax TA исследовано влияние температуры на спектр десорбируемых веществ. Установлено, что при Т десорбции 150°C и очистке после анализа при $T=200^{\circ}\text{C}$ (2 мин.) были выделены 2,7-диметилоктанол-1; толуол; о- и п-ксилолы; циклогексанон. При Т десорбции 220°C выделялись: 2,7-диметилоктанол-1; о- и п-ксилолы; а также 1,2,4-триметилбензол (изомеры); 2-этилгексанол; бензальдегид; (Т очистки после анализа 230°C , 2 мин.). При Т десорбции 300°C были выделены: 2,7-диметилоктанол-1; толуол; о- и п-ксилолы (Т очистки после анализа 300°C , 10 мин.).

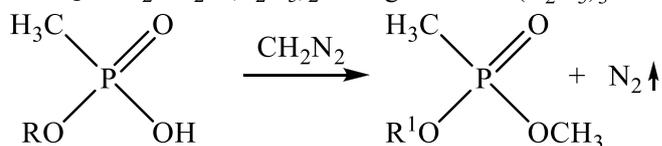
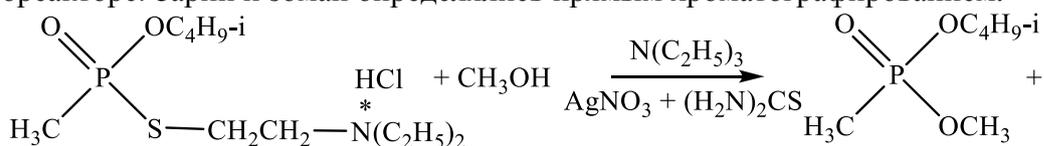
Разработана методика ГХ-МС определения ацетона (13 нг/мл): подвижная фаза – гелий (99,995%); скорость потока 1,2 мл/мин.; хроматографические колонки: Restek Stabilwax, 30 м, 0,25 мм – 0,25 мкм. TR-5 MS, 30 м, 0,32 мм – 0,25 мкм. Время анализа составляло 26 мин. при Т инжектора и источника ионов 220°C , диапазоне сканирования 45 – 350 а.е.м. и режиме газопотока Splitless. Использовалась библиотека масс-спектров NIST,11. Результатом проведенных исследований явилось увеличение сорбции – десорбции ацетона методом ГХ-МС в комбинации сорбентов «трубка – ловушка»: Carborack B - Tenax TA в 2,3 раза; Tenax TA - Tenax TA в 1,7 раз; при комбинации сорбентов Carborack B - Carborack B увеличения сорбции ацетона не наблюдалось.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕСТРУКЦИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПУЛЬСИРУЮЩИМ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТОРОМ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И МОНИТОРИНГА

Растегаев О.Ю., Черников С.Н., Васильченко Н.И., Болотов И.М., Субботин В.Е.
 ФБУ “Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии”
 Росприроднадзора, г. Саратов, info@sar-ecoinst.org

Важнейшим элементом обеспечения экологической безопасности при уничтожении фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) является экологический контроль и мониторинг данных соединений и их наиболее стабильных продуктов деструкции [1]. С целью дополнения методической базы экоаналитического обеспечения уничтожения отравляющих веществ (ОВ) нами были разработаны методики определения, как самих ОВ (зарин, зоман, вещество типа Vx), так и продуктов их деструкции: метилфосфоновой кислоты (МФК) и О-изобутилметилфосфоната (ИБМФ), в объектах экологического контроля (сточная вода, впервые в промышленных выбросах) и мониторинга (атмосферный воздух, природная вода и почва). Учитывая особенности химического строения ФОВ – наличие гетероатома фосфора, для их определения в большинстве существующих методик используют газохроматографический метод с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) [2].

Для обеспечения газохроматографического определения низких концентраций ФОВ в растворе экстрагента (от $5,0 \times 10^{-6}$ до $5,0 \times 10^{-7}$ мг/см³) нами был впервые использован пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД), имеющий по сравнению с ПФД более высокую селективность за счет подавления углеводородного фона. Определение вещества типа Vx, ИБМФ и МФК проводилось после предварительного их перевода в более летучие соответствующие диалкилметилфосфонаты путем деструкции вещества типа Vx нитратом серебра в метаноле в О-изобутил-О'-метилметилфосфонат (ДАМФ) или метилированием метилфосфоновой кислоты или ее неполного эфира диазометаном в микрореакторе. Зарин и зоман определялись прямым хроматографированием.



R = H, i-Bu

R¹ = Me, i-Bu

Разработанные методики были адаптированы к реальным условиям, аттестованы и включены в программы экологического контроля и мониторинга.

Литература

Фосфорорганические отравляющие вещества. Свойства и методы определения / О.Ю.Растегаев [и др.]. Саратов: изд-во ООО «Фиеста-2000», 2009. 219с.

Рыбальченко И.В. Идентификация токсичных химикатов // РХЖ. 2002. Т.46. №4. С.64-70.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ И ПРОДУКТАХ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ

Вдовыдченко Н. В.¹, Осколок К. В.², Подгородецкий Г. С.¹, Горбунов В. Б.¹

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», институт экотехнологий и инжиниринга, г. Москва, e-mail: natasha-vd@yandex.ru*

²*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru*

Одной из актуальных проблем металлургического производства является аналитический контроль содержания щелочных металлов (Na и K) в шихтовых материалах доменной плавки. Химические соединения натрия и калия, поступающие в печь вместе с окатышами (0,1 – 0,2 мас. %), агломератом (0,3 – 0,4 мас. %) и коксом (0,3 – 3,8 мас. %), уменьшают температуру размягчения железорудных материалов, снижают прочность кокса, ухудшают десульфурисуемую способность шлака, способствуют образованию настывлей и разрушению огнеупорной кладки. В результате, каждый дополнительный килограмм щелочей приводит к повышению расхода кокса в среднем на 11,3 кг на тонну чугуна и снижению производительности доменной печи на несколько сотен тонн в сутки.

Одним из самых эффективных способов ликвидации негативного влияния щелочных металлов на показатели доменной плавки является снижение их содержания в шихтовых материалах. Использование более качественного и дорогостоящего сырья далеко не всегда является приемлемым решением проблемы. Другие известные в настоящее время способы, основаны на изменении хода доменной плавки: работа печи с пониженными температурами в горне, загрузка в доменную печь материалов, способствующих переходу натрия и калия в шлак, снижение основности шлака. К сожалению, применение перечисленных выше способов может отрицательно сказываться на процессе плавки и характеристиках выпускаемой продукции. Например, снижение основности шлака ведёт к увеличению содержания серы в чугуне и необходимости его дальнейшей десульфурации. Таким образом, использование всех указанных способов сопровождается расходом вспомогательных материалов и увеличением себестоимости продукции. В связи с небольшим содержанием этих элементов, для оценки качества шихты необходим комплексный подход: наряду с поступлением натрия и калия, целесообразно контролировать содержания кальция, кремния, серы и некоторых других элементов.

В работе для решения указанной проблемы использован рентгенофлуоресцентный метод, позволяющий проводить экспрессный одновременный многоэлементный анализ как твёрдых, так и жидких объектов. Измерения выполнены на спектрометре *Bruker S8 Tiger* с волновой дисперсией. Прибор укомплектован рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с тонким (75 мкм) бериллиевым окном и обладает достаточной чувствительностью к лёгким элементам, таким как натрий или сера. Обнаружена положительная корреляция между содержанием кремния и щелочных металлов в окатышах и агломератах. Для оценки баланса поступления и выхода щелочных металлов и серы из доменной печи, наряду с шихтовыми материалами, предложено анализировать шлаки и воду, используемую для очистки отходящих доменных газов. Анализ указанных объектов имеет преимущества, по сравнению с анализом шихты: более лёгкая матрица, в десятки раз более высокие содержания определяемых элементов, упрощённая процедура пробоподготовки.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Юновидов Д. В.¹, Ребрикова А. Т.¹, Осколок К. В.¹, Соколов В. В.²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет и ²ОАО «НИУИФ», Москва, e-mail: Dm.Yunovidov@gmail.com

Процесс производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) включает в себя кислотное разложение апатитов с последующим фильтрованием и упариванием полученного раствора. При этом далее из ЭФК получают практически весь спектр минеральных удобрений, производимых на заводах ОАО «ФОСАГРО». В виду требования непрерывного технологического контроля производства фосфорной кислоты и минеральных удобрений в нашей стране актуальна проблема разработки экспрессной и неразрушающей (анализ товарных продуктов) методики определения основных технологически важных элементов в ЭФК, таких как фосфор, сера, кальций, хлор и железо. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод анализа (ЭД РФА) представляется нам весьма перспективным для решения поставленной задачи. Метод соответствует указанным выше производственным требованиям, однако имеет и ряд недостатков: невысокая чувствительность и спектральное разрешение, необходимость учёта матричных эффектов при проведении многоэлементного количественного анализа. Серьёзную проблему также представляет существенное изменение матричного состава анализируемых проб, а также их нестабильность и пространственная неоднородность.

В настоящей работе для анализа ЭФК использовали портативный ЭД РФ-спектрометр «Фокус» (ООО «Институт физической оптики», Москва). Прибор укомплектован маломощной (4 Вт) рентгеновской трубкой, излучение которой фокусируется с помощью монокапиллярной полулинзы. Для снижения уровня рассеянного излучения (и соответственно, повышения чувствительности РФ-определения) измеряемые образцы помещали не в кювету, а на поверхность тонкой полимерной плёнки. В работе проводили РФ-измерения как жидкостей (осветленная ЭФК), так и суспензий (технологическая ЭФК). Для гомогенизации и стабилизации анализируемых проб на время выполнения РФ-измерений применяли ультразвуковую обработку. Для повышения селективности определения ряда элементов (например, Р и S) проводили деконволюцию слаборазрешённых спектральных линий. Для выполнения количественного анализа в работе получены многокомпонентные градуировочные зависимости в диапазоне $n(10^{-2} - 10)$ мас. %. Для оперативной коррекции параметров модели при существенном изменении матричного состава анализируемых проб использована предложенная нами техника «виртуального эксперимента», позволяющая теоретически рассчитывать поправочные коэффициенты для повышения правильности результатов количественного РФА.

В работе сопоставлены различные методики определения технологически важных элементов в ЭФК, как используемые на производстве, так и предложенные нами. Выявлен ряд важных методических проблем при использовании метода РФА для аналитического контроля производства минеральных удобрений и предложены пути их решения. Длительность РФ-определения Р, S, Са, Сl и Fe в ЭФК с помощью разработанных методик не превышает 15 минут. Правильность результатов определения проверена методом спектрофотометрии и химическими методами (титриметрия и гравиметрия).

ТЕХНИКА ВИРТУАЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ЭКСТРАКЦИОННОЙ
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Юновидов Д. В.¹, Ребрикова А. Т.¹, Осколок К. В.¹, Соколов В. В.²

*¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет и ²ОАО «НИУИФ», Москва, e-mail: Dm.Yunovidov@gmail.com*

Процесс производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) включает в себя кислотное разложение апатитов с последующим фильтрованием и упариванием полученного раствора. При этом далее из ЭФК получают практически весь спектр минеральных удобрений, производимых на заводах ОАО «ФОСАГРО». Для неразрушающего одновременного многоэлементного анализа ЭФК целесообразно использовать рентгенофлуоресцентный (РФ) метод. Однако серьезную проблему представляет существенное изменение матричного состава анализируемых проб ЭФК, а также их нестабильность и пространственная неоднородность. Для математического нивелирования перечисленных выше факторов при проведении количественного анализа в работе предложено использовать технику виртуального эксперимента (ТВЭ).

Реализация ТВЭ включает в себя два основных этапа:

1. решение прямой задачи – нахождения величины аналитического сигнала по заданным параметрам анализируемого виртуального образца и условиям измерения РФ-спектров;
2. решение обратной задачи – вычисление содержаний определяемых элементов в анализируемом виртуальном образце по заданным интенсивностям РФ-линий как определяемых, так и мешающих компонентов.

Решение прямой задачи основано на моделировании РФ-спектра анализируемого образца способом фундаментальных параметров, решение обратной задачи – на проведении регрессионного анализа и построении виртуальных многокомпонентных градуировочных зависимостей.

Преимущества ТВЭ при РФА сложных многокомпонентных объектов:

1. снижение временных и материальных затрат на стадию разработки методики количественного анализа;
2. возможность оперативного корректирования градуировочных зависимостей (вычисление поправочных коэффициентов для параметров регрессионных моделей при существенном изменении матричного состава анализируемых образцов);
3. возможность генерирования виртуальных образцов с разным характером и степенью неоднородности по составу и структуре;
4. эффективный поиск новых комбинированных спектральных характеристик, пригодных для использования в качестве аналитического сигнала, слабо зависящего от матричных эффектов;
5. ТВЭ – основа для создания программы «Виртуальный РФ-спектрометр», полезной для обучения персонала заводских лабораторий.

С использованием данной техники, доработаны методики РФ-определения фосфора и серы в ЭФК в практически важном диапазоне концентраций. Правильность полученных результатов проверена методом спектрофотометрии и химическими методами анализа (титриметрия и гравиметрия). Представлен пакет программного обеспечения, эмулирующего работу РФ-спектрометра с энергетической дисперсией.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛОЁВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЛА МС ИСП

Дрогобужская С.В., Новиков А.И.
ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Анатумы, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

Синтез монокристаллов ниобата и танталата лития, в том числе и легированных, а также покрытий на поверхности материалов создает необходимость проведения послойного анализа образцов. Элементный анализ в определенной точке возможен только с применением методов локального анализа, одним из которых является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с введением вещества в масс-анализатор с помощью лазерной абляции (ЛА МС ИСП). Установка для анализа представляет собой масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e (ф. Perkin Elmer) и испаритель UP-266 MACRO (ф. New Wave Research) с Nd:YAG лазером (длина волны 266 нм). Самая сложная задача в ЛА МС ИСП – отсутствие гомогенных стандартных образцов, однако при изучении распределения элементов можно работать с первичным аналитическим сигналом.

ЛА МС ИСП позволил провести оценку соотношения Gd и Nb при проведении послойного анализа с целью изучения внедрения гадолиния в поверхностный слой модифицированного LiNbO_3 . В ходе анализа дополнительно определены изменения концентрации Li, а так же Na и K, входящих в поверхностный слой при легировании. Глубина пораженной зоны составила 21,7 мкм, диаметр 767 мкм при толщине испаряемого слоя, в среднем, 430 нм.

Для изучения распределения элементов в монокристалле LiNbO_3 , легированного эрбием, производили определение элементов в определенных точках. Измерение интенсивности собственных элементов Li, Nb и легирующего Er (~2,77 %), осуществляли с шагом 200 мкм при диаметре кратера в среднем 107 мкм на пластине, вырезанной перпендикулярно оси выращивания монокристалла. Вариации концентрации эрбия, а так же лития позволили объяснить формирование в кристалле так называемых полос роста.

Послойное испарение пластины LiTaO_3 , обработанной в парах лития по технологии VTE (vapor transport equilibration), с последовательной регистрацией сигнала позволил оценить соотношение Li и Ta по толщине пластины. Пробоотбор проводили в точке диаметром ~750 мкм, анализируя до 1000 слоев при следующих параметрах ЛА: частота 5 Hz при 50 % мощности, ~ 1,25÷1,34 mJ (~6,4÷6,8 J/cm²). Анализировали несколько пластин толщиной ~1 мм и ~0,7 мм. Ввиду того, что максимальная глубина полученных кратеров не превышала ~ 800 мкм, пробоотбор проводили с двух сторон пластины. Анализ слоев LiTaO_3 размером порядка сотен нанометров, позволил обнаружить возникновение областей толщиной от десятков до сотен микрометров с различным составом по стехиометрии и предположить характер вхождения лития в кристалл при VTE.

Для коррекции дрейфа прибора, который достаточно существен для соединений ниобия и тантала, измерения проводили с внутренним стандартом - ^{132}Xe , ^{13}C и ^{180}Ta .

ЛА МС ИСП применен для изучения кинетики процесса магнетермического восстановления отходов LiNbO_3 и LiTaO_3 . Послойный анализ монокристаллов позволил оценить изменение концентрации лития и магния при разных условиях проведения процесса и построить его модель.

Для проведения количественного анализа использованы разные способы подготовки образцов сравнения, в том числе, нанесение соединений на подложку, что позволило оценить соотношение Si и C в покрытии карбида кремния, нанесенного на сталь электрохимическим способом или получение брикетов порошковых материалов (Ta и Ta_2O_5), для проведения послойного или количественного анализа.

Таким образом, локальный анализ с помощью ЛА МС ИСП можно использовать для решения разных задач.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА
В МАТЕРИАЛАХ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ
ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Вдовыдченко Н. В.¹, Осколок К. В.², Подгородецкий Г. С.¹, Горбунов В. Б.¹

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», институт экотехнологий и инжиниринга, г. Москва, e-mail: natasha-vd@yandex.ru*

²*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru*

Один из наиболее перспективных способов утилизации различных видов отходов (ТБО, пластмасс, пестицидов и др.), содержащих хлорорганические вещества (ХОВ), основан на их термическом разрушении после предварительной сортировки, измельчения и подачи их в токе кислорода в горн доменной печи. Кроме основной задачи, указанный способ позволяет заметно повысить экономичность процесса выплавки чугуна. Действительно, при сжигании таких отходов выделяется дополнительная тепловая энергия. Хлор, образующийся при термической деструкции ХОВ, связывает натрий и калий и способствует их удалению из доменной печи с отходящими газами и шлаком, что приводит к увеличению производительности доменной печи и продлевает срок её службы. Экономия кокса за счёт выделяемого тепла от горения 1 кг отходов и удаления щелочных металлов составляет, соответственно, 0,6 и 5,2 кг на тонну чугуна, что составляет в совокупности примерно 1,2 % от расхода кокса. Экономия кокса при вдувании измельчённых отходов в доменную печь превышает 15 тыс. т/год.

Следует подчеркнуть, что скорость подачи измельчённых отходов и температурный режим выплавки чугуна должны обеспечивать высокую степень деструкции ХОВ в горне, препятствовать их возможному вторичному образованию на верхних, более холодных уровнях печи и попаданию в атмосферу вместе с доменными газами. В связи с этим, весьма актуальна разработка способа определения хлора в различных видах отходов, шлаках и воде, используемой для очистки отходящих доменных газов. Аналитический контроль баланса хлора при утилизации ТБО в печи позволит не только достичь оптимальных технико-экономических показателей доменной плавки, но и минимизировать загрязнение объектов окружающей среды высокотоксичными ХОВ.

В работе для решения указанной проблемы использован рентгенофлуоресцентный метод, позволяющий проводить экспрессный одновременный многокомпонентный анализ твёрдых и жидких объектов. Таким образом, использование одного и того же инструментального метода позволяет определить не только хлор, но и другие важные элементы в сырье и продуктах доменного производства. Измерения выполнены на спектрометре *Bruker S8 Tiger* с волновой дисперсией. Прибор укомплектован рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с тонким (75 мкм) бериллиевым окном и обладает достаточно высокой чувствительностью к хлору ($10^{-3} - 10^{-4}$ мас. %). Показано, что сопоставление содержания хлора в измельчённых отходах, шлаках и воде, используемой для очистки отходящих доменных газов, позволяет оценить количество ХОВ, попадающих в атмосферу.

№330

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ МЕТОДАМИ АТОМНОЙ ЭМИССИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ

*Т.А. Романова, Р.Р. Гильмутдинов, М.Ш. Дрешер, Лыгина Т.З.
ФГУП ЦНИИГеолнеруд, atsic@geolnerud.net, rta1@mail*

Обеспечение оптической и стекольной промышленности высококлассным сырьем является первоочередной задачей. Однако исходное природное кварцевое сырье не всегда отвечает этим требованиям. Известно, что качество кварцевых стекол напрямую зависит от остаточного содержания входящих в кварцевые концентраты металлов. Для оценки качества промежуточных технологических продуктов и конечного продукта, полученного в процессе обогащения, необходимо использовать методы, которые позволяют определять примеси на уровне от 0,1 до 50 ppm. Перспективной в решении данной задачи является комбинация многоэлементных методов, таких как методы атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Благодаря их высокой чувствительности, возможно определение элементного состава, как чистых концентратов, так и промышленных продуктов, с высоким содержанием примесей. Для методов, которые производят аналитические измерения в растворах, очень важную роль играет подготовка проб. Мешающее матричное влияние устраняется в процессе пробоподготовки отгонкой основного вещества оксида кремния, с последующим определением примесей.

Аналитические сигналы фиксировали на соответствующих длинах волн Na(589,578 нм), Mg(285,200), K(766,450), Ca(317,923), Mn(257,603), Fe(238,198), Al(396,138), Ti(334,927), Cr(267,707), P(213,611), Sr(407,755), V(309,300), Cu(327,389), Ba(233,520) на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV и на соответствующих массах Li(7.016), Na(22.9898), Mg(23.985), Al(26.9815), P(30.9938), K(38.9637), Ca(43.9555), Ti(46.9518), V(50.544), Cr(52.9407), Mn(54.9381), Fe(56.9354), Co(58.9332), Ni(59.9332), Cu(62.9298), Zn(65.926), Ge(73.9219), As(74.9216), Sr(87.9056), Zr(89.9043), Cd(110.904), Sb(120.904), Th(232.038), U(238.05) на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000.

Градуировку приборов осуществляли по водным растворам многоэлементных сертифицированных стандартных растворов производства фирмы Perkin Elmer, с концентрацией 0,1 и 1 мг/л. Аналитические сигналы обрабатывали с помощью пакета программного обеспечения. Контроль правильности результатов осуществляли путем проверки соответствия полученных результатов аттестованным значениям при одинаковых условиях пробоподготовки с помощью стандартных образцов ГСО 3534-82, ЮТА-STD ЮТА 4 (производство UNIMIN). Для достижения низких пределов обнаружения использовали дважды перегнанные кислоты марки осч, отечественного производства и кислоты Suprapur®, производимые фирмой Merk. Объектами исследования служили природный кварц с различных месторождений России, промпродукты различных стадий обогащения, кварцевая крупка и кварцевые концентраты.

ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА В ОРГАНИЗМЕ
ЧЕЛОВЕКА НА ОСНОВЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ
И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

*Созарукова М.М., Полимова А.М., Проскурнина Е.В., Владимиров Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной медицины, Москва, S_MadinaM@bk.ru*

Окислительная модификация белков, происходящая в результате окислительного стресса, может быть использована для оценки этого процесса. Поскольку окислительный стресс, как известно, лежит в основе многих патологий, определение окисленных белков является актуальной и практически значимой задачей для медицинской науки и практики. Для их определения целесообразно использовать доступные, чувствительные и точные методы, такие как люминесцентные (фото- и хемилюминесцентные). Для оценки окислительного стресса предлагается использовать количественное определение продуктов окисления сывороточного альбумина человека (САЧ) — основного белка плазмы крови.

Целью работы являлась разработка методики определения продуктов окисления альбумина спектрофлуориметрическим методом и ее апробация на реальном клиническом материале — образцах плазмы крови. Ранее было показано, что действию коротковолнового излучения в белковой молекуле подвергаются аминокислоты триптофан и тирозин. В работе исследовали флуоресцентные свойства аминокислот триптофана и тирозина, смеси аминокислот, эквивалентной содержанию их в белке и самого белка при различных дозах УФ-облучения (УФО). Основной мишенью действия окислительного стресса в модели УФО в дозах 2,5–7,6 кДж/м² являются тирозин и триптофан, флуоресценция которых уменьшается дозозависимо, причем эффект наблюдается для индивидуальных веществ, смеси триптофан : тирозин = 1 : 17 и САЧ.

Найдено, что влияние УФО на плазму аналогично влиянию на индивидуальный САЧ, что позволило определить в ней продукты окисления альбумина. На основании полученных результатов была разработана флуоресцентная методика определения доли окисленного альбумина и оценки степени окислительного стресса. Группы исследования — 5 практически здоровых доноров и 2 пациента с доклинической стадией атеросклероза. Для альбуминовой фракции плазмы каждого пациента регистрировали спектры флуоресценции, определяли относительное снижение ее интенсивности. По относительному падению интенсивности флуоресценции рассчитали долю окисленной формы белка. Полученные значения нанесли на градуировочный график и определили условную дозу облучения, вызвавшую окислительную модификацию. Предложены области «нормы» и «патологии» для дальнейших разработок в клинической диагностике.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-04-01743-а.

№ 332

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

Земскова Л.А., Войт А.В., Азарова Ю.А., Крысь Ю.И., Полякова Н.В.
ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток
zemskova@ich.dvo.ru

При создании комбинированных схем анализа с использованием сорбционных методов концентрирования важно учитывать как требования к сорбенту в процессе извлечения, так и варианты последующего определения элементов. При выборе сорбентов оценивается селективность, достижение высоких коэффициентов концентрирования (10^3 - 10^4 и более), часто скорость извлечения. Выбор сорбента определяет и дальнейшее проведение анализа: для анализа жидких концентратов – быстрая и количественная десорбция сконцентрированных элементов; при анализе твердых концентратов, например, методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) целесообразно использовать сорбенты, не содержащие тяжелых металлов.

Углеродные волокна, в том числе модифицированные УВ, соответствуют перечисленным выше требованиям. Они обеспечивают достижение высоких скоростей в процессах извлечения ионов металлов с удовлетворительными коэффициентами концентрирования, матрица сорбента не мешает РФА определению элементов. При проведении концентрирования вне лаборатории УВ дают возможность консервации и транспортировки концентратов.

Нами проведена оценка возможности рентгенофлуоресцентного определения стронция с использованием углеродного волокна Актилен Б для извлечения стронция в области концентраций 2,2–11,0 мг/л, соответствующих его содержанию в морской воде (7,8 мг/кг [1]). Получение стандартных образцов (твердых концентратов с известным количеством Sr) осуществляли электросорбционным методом с использованием УВ в качестве электрода. Метод позволяет более полно выделить извлекаемый стронций из раствора электролита 0.05 М NH_4Cl по сравнению с сорбционным концентрированием. Оценку полноты извлечения из раствора осуществляли методом пламенной ААС с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Thermo Solar М6 (США). При 75–80 %-й полноте извлечения наблюдается линейная зависимость емкости сорбента от содержания стронция в исходном растворе.

Концентрацию стронция в волокне определяли методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-800HS (время экспозиции 100 с, трубка с Rh анодом, $\text{K}\alpha$ линия стронция) по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика использовали приготовленные образцы УВ с известным содержанием стронция. Образец помещали между слоями рентгенопрозрачной майларовой пленки, натянутой на торец полой цилиндрической кюветы. Следует отметить необходимость гомогенизации данного типа образцов, так как наблюдается неравномерное осаждение ионов стронция на волокно. Таким образом, метод РФА может быть использован для определения стронция в матрице углеродного сорбента. Стандартное отклонение при определении 0.42–2.0 мг металла на 1 г сорбента составляет 0,02 мг/г.

1. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. [Справ. руководство].– М.: Наука, 1979.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ
В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ИОНОВ МЕДИ

Чеботарёв В.К., Пасека А.Е., Терентьев Р.А., Ильина Е.Г.
ФГБОУ ВПО АлтГУ, г. Барнаул, sasha-paseka@yandex.ru

Производные дитиокарбаминовой кислоты широко используются в различных методах анализа благодаря образованию устойчивых внутрикомплексных соединений с сульфидобразующими ионами. В литературе наиболее подробно описано использование диэтилдитиокарбамина натрия, применяемого в потенциометрическом титровании. Авторами синтезировано 9 производных: 3 моноалкилзамещённых – бутил-, изоамил-, гексилдитиокарбаминат; 2 диалкилзамещённых – диэтил-, дибутилдитиокарбаминат; 2 ароматических – бензил-, дибензилдитиокарбаминат; 2 гетероциклических – пиперидин-, морфолиндитиокарбаминат. В литературе есть значения констант равновесия реакций осаждения – комплексообразования этими производными различных ионов [1, 2].

Используя методологический подход, основанный на степенях протекания реакций, рассчитанных по уравнению Чеботарёва-Краева, теоретически обоснована возможность использования исследуемых реагентов в потенциометрическом титровании ионов Cu^{2+} , возможность титрования сплавов, состоящих из 2, 3, 4 основных компонентов [3]. Определены оптимальные условия протекания реакций осаждения – комплексообразования, при которых возможно потенциометрическое определение ионов Cu^{2+} с относительной погрешностью до 1,00 %. Для монозамещённых производных оптимальный интервал pH составляет 1,5 – 4,8, для дизамещённых и гетероциклических – 3,8 – 5,5. Оптимальный интервал определяемых концентраций ионов Cu^{2+} составляет 40,0 – 800 мкг/мл.

Величина скачка потенциала в точке эквивалентности зависит от состава, строения и природы радикалов производных дитиокарбаминовой кислоты. Наибольшие скачки наблюдались при титровании диэтил-, дибутил- и дибензилдитиокарбаминатами натрия.

Для потенциометрического определения использовалась ячейка из индикаторного электрода, изготовленного из серебра, и хлоридсеребряного электрода сравнения, так как в реакциях осаждения – комплексообразования наилучшими электродами являются индикаторные электроды из металлов, ионы которых образуют наиболее прочные соединения с используемым реагентом. Так же в качестве индикаторных электродов можно использовать ионоселективные электроды на основе сульфидов определяемых металлов и дитиокарбаматов серебра, так как их потенциалы зависят от концентрации определяемых ионов и реагентов, соответственно. Возможно использование окислительно-восстановительных электродов (Pt, Au, Pd), так как в процессе титрования возникает окислительно-восстановительная пара окисленной и восстановленной форм реагента «дитиокарбаминат – тиурамдисульфид».

Приведённые реагенты можно использовать для анализа различных электролитов, сплавов, сточных вод, содержащих сульфидобразующие ионы.

Литература

- 1 Бырько В.М. Дитиокарбаматы// В.М. Бырько. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
- 2 Тулюпа Ф.М. Химико-аналитические свойства дитиокарбаминатов и их комплексов с металлами. Дисс. ... док. хим. наук:02.00.02/ Ф.М. Тулюпа. – Днепропетровск, 1970.
- 3 Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: Монография// В.К. Чеботарёв. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 1999. 114 с.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ АККУМУЛЯЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
БЕНТОСНЫМИ ОРГАНИЗМАМИ

¹*Парадина Л.Ф.,* ²*Павлова Л.А.,* ²*Чупарина Е.В.,* ²*Пахомова Н.Н.,*
¹*Ладенкова О.А.*

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Лимнологический институт
СО РАН, Иркутск, paradina@lin.irk.ru*

³*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии СО
РАН, Иркутск*

В биомониторинге водоемов наиболее эффективными индикаторами изменения уровней загрязнения среды являются водные беспозвоночные, которые способны накапливать загрязняющие вещества из воды и пищи. Так как систематизированные данные о бионакоплении и биодоступности микроэлементов в экосистеме оз. Байкал практически отсутствуют, то в данной работе сделаны первые шаги по решению данной задачи. С этой целью в оз. Байкал отобраны бентосные организмы, каменный субстрат, водоросли и вода; разработаны методики определения элементного состава гидробионтов методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), электронно-зондового микроанализа (РСМА), рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА).

Исследование разных стадий жизни гидробионтов (яйцо-зародыш-взрослое животное) проводили на рентгеновском микроанализаторе JXA8200. Бентосные организмы фиксировали, затем либо высушивали в критической точке, либо заливали эпоксидной смолой и приготавливали тонкие срезы. Полученные препараты наклеивали на углеродную пленку и напыляли золотом. Содержания элементов (С, N, O, Ca, P, Na, K, Cu, Fe, Si, Al) определяли с помощью энерго-дисперсионного и волнового спектрометров. Расчеты выполняли по программам из программного обеспечения прибора. Оценка метрологических характеристик методики РСМА показала, что результаты соответствуют II категории анализов.

Накопление и распределение элементов от Li до U в гидробионтах исследовали методом ИСП-МС. Бентосные организмы тщательно очищали от минеральных частиц и ила, гомогенизировали, доводили до постоянного веса при температуре 105°C. Порошкообразный материал переводили в раствор способом кислотного разложения в открытых системах при ультразвуковом воздействии. Измерения микроэлементов выполняли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500. Для построения калибровочных графиков использовали многоэлементные растворы (CLMS-1, CLMS-2, CLMS-4, USA). В качестве внутреннего стандарта добавляли In. Правильность полученных результатов проверяли с помощью стандартного образца БОк-2 (ГСО № 9055-2008) и способом добавок. Относительные среднеквадратичные отклонения вблизи предела обнаружения не превышали 0,25.

РФА определение Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba и Pb проводили на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer. Для каждого объекта были выбраны градуировочные образцы и способ приготовления излучателей. При расчете концентраций использовали способы внешнего стандарта и стандарта фона, а также уравнения регрессии. Оценили пределы обнаружения элементов (30-0,3 мкг/г) и показатели внутрилабораторной прецизионности измерений (1-30%).

В результате проведенных исследований определен элементный состав доминирующих бентосных организмов оз. Байкал и среды их обитания. Прослежена степень накопления химических элементов в зависимости от вида, стадии развития, половой принадлежности животных, места обитания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-01135.

АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПОЙМЕННЫЕ ТЕРРИТОРИИ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

¹Парадина Л.Ф., ²Кобелева Н.В., ³Пахомова Н.Н., ³Финкельштейн А.Л.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, paradina@lin.irk.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии СО РАН, Иркутск

На стадиях обустройства и эксплуатации Ямбургского газоконденсатного месторождения (ЯГКМ) изучалось антропогенное влияние его деятельности на воду, донные и пойменные отложения одной из рек центральной части Тазовского полуострова, имеющей самую широкую пойму - р. Поёлаваяха и ее притоках. Исследования проводились на шести модельных участках, которые были выбраны на различных участках водной сети Поёлаваяхи, Нгарка-Поёлаваяхи и Нёляко-Поёлаваяхи, и фоновом участке, расположенном на реке Нюдя-Адлюдр-Епоко.

Концентрация элементов (Be, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Hf, Pb, Th, U) в воде, почве, донных отложениях определена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Порошкообразные материалы переведены в раствор способом сплавления с LiBO₂ в индукционной печи ВЧГ-4 при температуре 1150°C (тигли стеклоглеродные марки СУ-2000). Измерения масс-спектров выполнены на квадрупольном масс-спектрометре "Agilent 7500" (фирма Agilent Technologies). Для построения калибровочных графиков взяты многоэлементные растворы (CLMS-1, CLMS-2, CLMS-3, CLMS-4, USA). Внутренний стандарт - индий. Относительные стандартные отклонения для всех элементов вблизи предела обнаружения не превышали 0.20. Правильность результатов анализа проверена с помощью стандартных образцов (СО) состава почв СДПС/1 (ГСО 2498-83), СП/2 (ГСО 902-76), ССК/1 (ГСО 2504-83), СКР/1 (ГСО 2501-83), СЧТ/1 (ГСО 2507-83) и отложений БИЛ/1 (ГСО 7126-94), БИЛ-2 (ГСО 7176-95), СГХ/1 (ГСО 3131-85), СГХ/3 (ГСО 3132-85), СГХМ/2 (ГСО 3484-86), СГХМ/3 (ГСО 3485-86) и подтверждена данными рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Выбор неdestructивного РФА обусловлен тем, что это прямой многоэлементный метод. Он позволяет в одной пробе определить как биогенные, так и микроэлементы, не требует дополнительного химического разложения, которое может привести к потере вещества.

Результаты элементного анализа позволили сделать следующие предварительные выводы. Наибольшее загрязнение окружающей среды исходит от открытого сжигания отходов от очистки труб и газоконденсата. Распространение элементов в почвенных горизонтах зависит, в основном, от величины (толщины) сезонно-талого слоя. Тяжелые металлы накапливаются над глеевым горизонтом почвы и превышают в несколько раз фоновые значения.

Работа поддержана грантом РФФИ 10-03-01135.

№ 336
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛТРИАЗОЛА
С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Шаулина Л.П.¹, Ермакова Т.Г.², Кузнецова Н.П.², Мишагина Е.Е.¹

¹*Иркутский государственный университет, Иркутск, E-mail: decanat@chem.isu.ru*

²*Иркутский институт химии СО РАН*

Проблема концентрирования и выделения, являясь актуальной для химии благородных металлов (БМ), эффективно решается с использованием термически и химически устойчивых комплексообразующих полимерных сорбентов. Для сорбционного концентрирования хорошо себя зарекомендовали полимеры, содержащие в своей структуре донорные атомы азота и серы, например, производные пиридина, имидазола и другие. Эффективность комплексообразующих сорбентов обеспечивается не только наличием функциональных групп, но и состоянием полимерной матрицы, которая позволяет выделять элементы из агрессивных, сложных по составу технологических растворов и обеспечивает доступ ионов-комплексообразователей к донорным атомам.

Соединения на основе 1-винил-1,2,4-триазола зарекомендовали себя в качестве комплексообразующих сорбентов для БМ. Показано, что на сорбционные свойства оказывают влияние сомомеры и сшивающие агенты.

Исследованы сорбционные свойства сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с акрилонитрилом (АН) – С1, его модифицированного образца С1', сополимера ВТ+АН, содержащего метилен-бис-акриламид (МБААМ) – С3 по отношению к тетрагидрохлоридному комплексу золота. Модифицирование проводили введением сшивающего реагента ЭД-20 (0,3%) в растворы сополимера и термической обработкой для получения трехмерной сетки. Использованы различные соотношения компонентов в сополимерах.

Сорбционная активность исследуемых сополимеров зависит от концентрации и природа кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃). Снижение сорбции с увеличением концентрации кислот от 1 до 7 М происходит в большей степени для модифицированной формы и в растворах азотной кислоты. Время установления равновесия для С1 и С1' изменяется от 60 до 30 мин при времени полусорбции от 20 до 10 мин. Время установления равновесия для С3 не превышает 15 мин. Кривые равновесного распределения для модифицированной формы сорбента имеют четко выраженный S-образный характер в 1 М растворах кислот, особенно в азотной кислоте. Значения сорбционной емкости для С1' не превышают 125 мг/г, для С1 и С3 – 150–290 мг/г.

Выяснение механизма сорбции проведено с использованием результатов элементного анализа сорбентов, содержащих металл, данных ИК и КР- спектроскопии.

Показано влияние сшивающего агента МБААМ, соотношения компонентов на условий обработки соединений на их сорбционные характеристики.

Синтезированные сополимеры в условиях извлечения ионов золота не сорбируют ионы железа, никеля, кобальта, но извлекают ионы меди. Для регенерации сорбентов использован раствор тиомочевины в соляной кислоте. Установлено, что регенерированный сорбент С1' теряет сорбционную активность во втором цикле сорбция – десорбция. Сорбенты С1 и С3 извлекают ионы золота из 1М растворов смеси кислот на 95-98%.

ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Родинков О.В., Смирнова Е.А., Якимова Н.М., Москвин Л.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
YakimovaNM@yandex.ru

Среди возможных способов осуществления непрерывной проточной газовой экстракции наиболее перспективным представляется ее хроматомембранный вариант, обеспечивающий более высокую эффективность массообмена в системе жидкость – газ по сравнению с традиционным барботированием или диффузионным выделением через газопроницаемые мембраны [1,2].

Аналитические возможности хроматомембранной газовой экстракции (ХМГЭ) зависят от выбранной схемы относительного перемещения водной и газовой фазы через массообменный слой. Это связано как с различным числом эквивалентных теоретических тарелок, которые реализуются при осуществлении различных схем ХМГЭ, так и с различными максимально возможными скоростями потоков обменивающихся фаз в случае прямоточной, противоточной и двухмерной схем ХМГЭ. От числа теоретических тарелок зависит концентрация определяемых веществ в потоке газа-экстрагента, а скорость потока обменивающихся фаз в решающей степени обуславливает быстрдействие газо-экстракционной системы.

В докладе обсуждается влияние температуры на аналитические возможности ХМГЭ и приведены характеристики методик газохроматографического определения в водных растворах летучих веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Установлено, что повышение температуры положительно влияет на аналитические характеристики хроматомембранной газовой экстракции, приводя к многократному снижению пределов обнаружения аналитов и повышению быстрдействия газо-экстракционной системы.

Влияние температуры на пределы обнаружения (C_{min}) различных аналитов при использовании ХМГЭ и их ПДК в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03)

Аналит	C_{min} , мкг/л				ПДК, мкг/л
	25 °С	40 °С	60 °С	80 °С	
Ацетон	250	130	50	20	2200
Этилацетат	130	50	20	8	200
Бензол	7	3	2	2	10

При этом повторяемость результатов анализа при включении в линию газа-экстрагента специального конденсатора водяного пара не существенно зависит от температуры.

Литература

- [1] Moskvin L.N. Rodinkov O.V. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725. P. 351.
[2] Москвин Л.Н., Родинков О.В. // Известия РАН. Сер. химическая. 2012. № 4. С. 719.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант № 12-03-00655а).

№ 338

О НЕКОТОРЫХ МЕТОДИЧЕСКИХ АСПЕКТАХ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАРКОТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ МАЛОИНФОРМАТИВНЫМИ СПЕКТРАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

Темердашев А. З., Киселева Н. В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, e-mail:

TemerdashevAZ@gmail.com

Идентификация органических соединений с использованием хромато-масс-спектрометрии, в частности, в варианте ГХ-МС с электронной ионизацией, является одним из наиболее общепринятых и распространенных способов, основная причина которой обусловлена наличием библиотек масс-спектров, позволяющих получить список кандидатов. Имея информацию о происхождении образца и свойства соединений-кандидатов, в ряде случаев представляется возможным существенно сузить круг поиска аналита. Вместе с тем, существует ряд сложностей, которые не позволяют реализовать такую схему идентификации: далеко не у всех соединений можно обнаружить пик молекулярного иона или вообще получить информативный спектр электронной ионизации и в этом случае процесс идентификации компонента становится крайне затруднительным.

Нами исследовался ряд наркотических соединений, являющиеся по своим свойствам стимуляторами, относящихся к группе α -аминоарилкетонов, и обладающие малоинформативными спектрами электронной ионизации. В этих случаях для получения производных, обладающих более информативным и характеристичным масс-спектром, показана возможность и целесообразность применения оснований Шиффа, в отличие от ТМС-производных этих соединений. Рассмотрена возможность использования низких энергий ионизации для получения пиков молекулярного иона, установлено, что это возможно только в случае достаточно высоких концентраций аналита. Изучены оптимальные условия идентификации наркотических соединений при различных сочетаниях газохроматографических методов. Оптимальным методом, подтверждающим результаты газохроматографического анализа, является УВЭЖХ-МС/МС.

Показано, что в ряде случаев идентификации наркотических средств, дающих малоинформативный спектр электронной ионизации, целесообразно использовать предложенный выше методический подход, который, с учетом параметров удерживания соединений и критериев ВАДА, позволяет существенно повысить достоверность анализа.

ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ
И СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Дидух С.Л., Лосев В.Н., Сорокина А.Н.

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Красноярск, semdid@mail.ru

Определение тяжелых и цветных металлов в природных и техногенных водах непосредственно на месте отбора проб является актуальной задачей. Для их определения предложены различные тест-системы на основе полимерных материалов и неорганических оксидов, на бумажной и тканевой основе, модифицированные различными комплексообразующими органическими реагентами. В качестве органического реагента применяют комплексообразующие реагенты.

Для закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности неорганических оксидов предложен способ предварительного модифицирования их поверхности полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). Закрепление ПГМГ осуществляется за счет образования многоцентровых водородных связей между его аминогруппами и гидроксильными группами поверхности неорганических оксидов. Закрепление органического реагента осуществляется за счет электростатического взаимодействия сульфогрупп органического реагента с протонированными аминогруппами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с поверхностными гидроксильными группами.

В качестве комплексообразующих органических реагентов использовали: 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоту (НРС), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоту (ННС) 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоту (батифенантролин), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоту (батокупроин), пирокатехин-3,5-дисульфокислоту (тайрон)

Максимальная степень извлечения органических реагентов достигается в диапазоне рН 2-6. В области максимального извлечения поверхностный ансамбль органических соединений устойчив в водных растворах в течение длительного времени. В процессе сорбции ионов металлов на поверхности сорбентов, модифицированных ПГМГ и сульфопроизводными органическими реагентами, развивается интенсивная окраска, аналогичная окраске координационных соединений ионов металлов, образующихся в водных растворах.

Визуально минимально определяемые концентрации металлов составляют 0,05 мкг Си (батокупроин), 0,1 мкг Со (ННС, НРС), 0,05 мкг Fe (батифенантролин), 0,1 мкг Fe (ННС, НРС), 0,5 мкг Fe (тайрон) на 0,1 г сорбента. Показано, что с увеличением поверхностной концентрации органического реагента, имеющего интенсивную окраску, визуальный предел обнаружения элемента возрастает. Поэтому для достижения минимальных значений визуальных пределов обнаружения элементов необходимо использовать сорбенты с низкими поверхностными концентрациями органического реагента. Диапазон определяемых содержаний элементов зависит от поверхностной концентрации органического реагента и, при использовании дисперсных неорганических оксидов, не превышает 20 мкг/0,1 г сорбента.

Образование интенсивно окрашенных комплексов кобальта(III) с НРС и ННС, железа(II) с батифенантролином, тайроном, ННС и НРС, меди(II) с батокупроином на поверхности сорбентов использовано при разработке тест-методик определения ионов металлов в природных и техногенных водах в вариантах цветовых шкал и индикаторных трубок.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА
АНАЛИЗА

В АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Антонова Ю.В., Марьина Г.Е., Карпов Ю.А.

*ГНЦ РФ ОАО Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Москва, juliav_antonova@list.ru*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) играют важную роль в промышленности и мировой экономике. Их значимость очевидна, поскольку, лантаноиды, а также лантан, скандий и иттрий используют в разных областях современной техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, металлургии и т. д.

При такой значимости РЗЭ встает вопрос о контроле их качества и актуальных методах анализа. Анализ РЗЭ является сложной задачей из-за их сходства физико-химических свойств, поэтому требуется применение высокочувствительных, многоэлементных и точных методов. Для анализа РЗЭ применяют полярографию, фотометрию, нейтронно-активационный метод, а особенно эффективными являются методы атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связной плазмой.

Перечисленные методы хорошо изучены и широко применяются на практике, в данной связи интересной задачей является расширение аналитической базы за счет исследования возможностей еще одного аналитического метода применительно к РЗЭ: рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), который обладает высокой экспрессностью, точностью и универсальностью.

Решению этой задачи на примере цериевого концентрата оксидов РЗЭ посвящена данная работа.

Проведена предварительная характеристика объекта. Изучен матричный состав исследуемых проб с целью оценки возможных интерференций со стороны сопутствующих компонентов на определяемые элементы.

Разработан подход к подготовке проб концентратов оксидов РЗЭ и приготовлению градуировочных образцов для жидкофазного РФА.

Выбраны условия проведения эксперимента (аналитические линии, напряжение и ток на трубке, кристалл-анализатор, детектор, объём аликвоты).

Получены градуировочные характеристики (ГХ) по методу разбавления матрицей для твердотельного и жидкофазного определения РЗЭ. Установлено, что для компонентов с массовой долей менее 10 % целесообразно построение двух ГХ для низких и высоких содержаний

Оценены пределы определения для твердотельного и жидкофазного РФА. Установлено, что переход от твердотельного метода анализа к жидкофазному позволяет снизить пределы определения для неодима и лантана примерно на 40 и 20 отн.% соответственно.

Проведён сравнительный эксперимент с применением атомно-эмиссионной спектроскопии для контроля правильности полученных результатов. Результаты эксперимента являются сопоставимыми.

В результате проведённых исследований показано, что применение РФА для аналитического контроля производства РЗЭ является целесообразным и требует разработки метрологического обеспечения аналитического контроля производства РЗЭ. В связи с этим, разработаны методики твердотельного и жидкофазного рентгенофлуоресцентного анализа цериевого концентрата оксидов РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 12-03-31484 мол_a

ПРЯМОЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ
В ОТРАБОТАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРАХ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

*Антонова Ю.В.¹, Лямина О.И.², Филиппов М.Н.², Куприянова Т.А.², Карпов Ю.А.¹,
Бухряков В.А.¹*

¹ ГНЦ РФ ОАО Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Москва, juliav_antonova@list.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

В последнее время все большее значение в качестве источника металлов платиновой группы (МПГ) приобретают отработанные автокатализаторы (АК). Основными активными компонентами АК являются Pt, Pd и Rh, содержание которых варьируется от 10^{-3} до 10^{-1} % масс. В состав основы керамического АК входит кордиерит ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CeO_2 , Ti и Fe. Отработанные АК также могут содержать различные примеси (Pb, Mn, Fe, S, P), которые попадают из бензина и масляных добавок в процессе эксплуатации.

Для определения содержаний Pt и Rh используют большой ряд аналитических методов. Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) МПГ имеет ряд преимуществ: общность методологии и последовательности процедур анализа для всех МПГ; отсутствие процедуры по переводу твердой пробы в раствор; независимость интенсивности ярких линий от формы нахождения МПГ; возможность достижения довольно низких пределов обнаружения, т.к. все МПГ имеют относительно высокий атомный номер. В то же время РФА катализаторов на керамическом носителе осложнен отсутствием адекватных стандартных образцов состава (ОС), поскольку АК, представляют собой сложные многокомпонентные системы, отличительными особенностями которых являются нестереотипный состав и неоднородность проб, а состав матрицы варьируется от партии к партии.

В работе проведено прямое рентгенофлуоресцентное определение Pt и Rh в АК с переводом проб в порошок и внесением добавок в виде жидкостей. Главным преимуществом способа добавок является возможность определений в объектах со сложным составом матрицы и возможность получения серии ОС высокой степени адекватности. Определение искомого содержания проводили арифметическим или графическим путем при условии линейности зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого элемента. Поскольку одним из основных требований, предъявляемых к твердым пробам, является равномерность распределения добавки, проведен выбор оптимальных условий подготовки и анализа проб. Для получения гомогенных проб обеспечивали единство гранулометрического состава и условий прессования. Добавки определяемых элементов вводили в виде водных растворов солей МПГ непосредственно в порошковую пробу. Линейность зависимости для $\text{PtL}\alpha$ сохраняется при введении добавок до 0.2 % масс. Pt, для $\text{RhK}\alpha$ – до величины 0.06 % масс. Rh. Пределы обнаружения составили для Pt 0.003% масс., для Rh 0.001 % масс.

Определены содержания МПГ в исходной пробе: Pt – 0.092 %, Rh – 0.021 % масс. Относительные СКО составили для Pt 0.06 (в области содержаний 0.01-0.30 % масс.), для Rh – 0.11 (в области содержаний 0.005-0.08 % масс.). Сопоставимость результатов РФА с данными атомно-абсорбционного анализа ($\text{Pt} - 0.088 \pm 0.003$ % масс.; $\text{Rh} - 0.018 \pm 0.002$ % масс.) подтверждает правильность полученных результатов.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

Оленин А.Ю.^{1,2}, Романовская Г.И.², Королева М.В.², Зуев Б.К.², Коротков А.С.²

¹ *Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва*

² *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*
[e-mail: olan@petrol.chem.msu.ru](mailto:olan@petrol.chem.msu.ru)

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к супрэкотоксикантам, а их содержание подлежит обязательному контролю в воздухе, водных объектах, почве. Используемые в настоящее время методики определения следовых количеств ПАУ, как правило, включают стадию сорбционного или экстракционного концентрирования. Вместе с тем возможен синтез сорбентов, способных как к концентрированию на своей поверхности ПАУ и переносу энергии их возбужденного состояния.

При восстановлении соединений серебра в водной среде в присутствии поверхностно активных веществ (ПАВ) различной природы формируются золи стабилизированных металлических наночастиц. На поверхности частиц этих золь содержит двойной слой ПАВ, внутри которого образуется область углеводородных радикалов, в которую из окружающей среды происходит сольubilization неполярных соединений, например ПАУ [1, 2].

Спектры люминесценции ПАУ и поглощения наночастиц серебра находятся в одной области, существенным образом пересекаются, что повышает вероятность безызлучательного переноса энергии возбужденного состояния ПАУ на наночастицы серебра с последующим высвечиванием в более длинноволновой области. Данный эффект может лежать в основе методики определения ПАУ в водной среде. При введении стабилизированных ПАВ наночастиц серебра в водные растворы, содержащие следовые количества ПАУ, происходит тушение собственной и появление сенсibilизированной флуоресценции с максимумом около 490 нм. Соотношение полос этих видов флуоресценции коррелирует с содержанием ПАУ в водном образце. Данное явление носит общий характер и зафиксировано для нафталина, фенантрена, хризена, 3,4-бензпирена, пирена и антрацена. Описанный подход может быть использован для группового определения ПАУ в водных объектах [3,4].

[1]. Оленин А. Ю., Романовская Г. И., Крутяков Ю. А., Лисичкин Г. В., Зуев Б. К. Сенсibilизированная флуоресценция наночастиц серебра в присутствии пирена // Докл. Акад. Наук 2008. Т. 419. № 4. С.508-511.

[2]. Kudrinskiy A. A., Krutyakov Yu. A., Olenin A. Yu., Romanovskaya G. I., Vasilyeva S. Yu., Lisichkin G. V. Sensitized Fluorescence of Silver Nanoparticles in the Presence of Pyrene // J. Fluoresc. 2009. V. 19. No. 3. P. 473-478.

[3]. Романовская Г. И., Оленин А. Ю., Васильева С. Ю., Крутяков Ю. А. Химически модифицированные наночастицы серебра - новый сорбент для концентрирования полициклических ароматических углеводородов из водных растворов // Докл. Акад. Наук. 2008. Т. 422. № 3. С. 339-342.

[4]. Романовская Г. И., Оленин А. Ю., Васильева С. Ю. Концентрирование полициклических ароматических углеводородов химически модифицированными наночастицами серебра // Ж. Физ. Хим. 2011. Т. 85. № 2. С. 327-331.

Эляшберг М.Е.

Advanced Chemistry Development, г. Москва, elyas@acdlabs.ru

Установление структуры новых органических соединений является важнейшей задачей аналитической химии и молекулярной спектроскопии. Процесс установления структуры сводится к формированию структурных гипотез и их последующей проверке. Каждая структурная гипотеза формируется на основе логической обработки спектральной и химической информации. В настоящее время для выявления структуры сложных молекул главную роль играет информация, извлеченная из двумерных ЯМР спектров. Известно [1], что в общем случае эта информация по своей природе является *нечеткой, неполной, нередко противоречивой и неопределенной*. Поэтому не удивительно, что на основании логического анализа одних и тех же спектральных данных разные группы исследователей выводят разные структуры. Результатом этого является довольно большое число работ, посвященных ревизии ранее опубликованных структур. Например, в период с 1990 по 2004 год было опубликовано около 1000 таких работ.

В докладе анализируются причины, приводящие к выводу неправильных структур. Одна из причин состоит в том, что не все аналитики осознают аксиоматическую природу знаний, используемых для определения структуры по спектроскопическим данным. Положения («аксиомы»), на которых базируется современный органический анализ, условно можно разделить на следующие три группы: 1) аксиомы, отражающие наличие характеристических спектральных признаков в ЯМР, ИК и других спектрах; 2) аксиомы двумерной ЯМР спектроскопии; 3) аксиомы, используемые при сборке структур из фрагментов и атомов. Выявление структурной формулы неизвестного соединения производится на основе вывода всех логических следствий из системы аксиом и гипотез, построенных в результате анализа экспериментальных спектров и априорной информации. Очевидно, человеку очень трудно учесть все аксиомы и гипотезы в явном виде, и это является первым источником ошибочных решений. Вторым источником, как показал анализ многочисленных работ, является построение логически ошибочных структурных гипотез на основании истинных аксиом [2].

В докладе показано, что использование экспертной системы (ЭС) для установления структуры молекул позволяет обнаруживать и исправлять ошибочные структуры, и, что особенно важно, помогает избежать получения неправильных структур. Приводятся примеры применения ЭС для ревизии ошибочных структур [2,3] и выявления структур, расшифровка которых на основании данных двумерной ЯМР спектроскопии была признана специалистами *невозможной* [4].

[1] M.E. Elyashberg, A.J. Williams, Blinov K.A. *Contemporary Computer-Assisted Approaches to Molecular Structure Elucidation*, Cambridge, RSC Publishing, 2012, 482 p.

[2] M.E. Elyashberg, A.J. Williams, K.A. Blinov. *Nat. Prod. Rep.*, 2010, **27**, 1296-1328.

[3] M.E. Elyashberg, K.A. Blinov, S.G. Molodtsov, A.J. Williams. *J. Nat. Prod.* 2013, **76**, 113–116.

[4] M.E. Elyashberg, K.A. Blinov, S.G. Molodtsov, A.J. Williams. *Magn. Reson. Chem.*, 2012, **50**, 22-27.

№ 345

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОД АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА (СОС) АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР

*Смагунова А.Н., Коржова Е.Н., Кузнецова О.В., Козлов В.А.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, rfa@chem.isu.ru*

Наиболее эффективным методом контроля загрязнения воздушной среды неорганическими соединениями является рентгенофлуоресцентный (РФА), но его внедрение в практику экологического контроля воздуха сдерживается отсутствием СОС, адекватных по физико-химическим свойствам пробам аэрозолей, собранных на фильтр. Для решения этой проблемы разработана технология изготовления синтетических пленочных СОС аэрозолей, содержащих мелкодисперсный носитель загрязняющих компонентов. При этом испытали различные приемы введения порошкового материала в раствор полимера, используя в качестве критерия погрешность (коэффициент вариации), характеризующую нестабильность условий приготовления пленки ($V_{пл}$) и отдельных экземпляров СОС, отштампованных из одной пленки ($V_{и}$). Значения $V_{пл}$ и $V_{и}$ определяли, планируя эксперимент по двухступенчатой схеме дисперсионного анализа. Опираясь на полученные результаты составлены технические условия изготовления синтетических СОС. При их выполнении величина $V_{пл}$ оказалась незначимой, а значения $V_{и}$ изменялись от 4 до 6 %.

При определении метрологических характеристик (аттестованная масса P_{0i} компонента i и погрешность аттестации Δ_0) создаваемых СОС с помощью классического варианта расчетно-экспериментального метода [1], когда $p_{0i} = C_i/Q$, где C_i – масса аттестуемого компонента i в порошке-носителе, Q – масса сухой смеси полимера и порошка-носителя, получили значение Δ_0 , равные 30-50 % отн.

Разработан алгоритм аттестации синтетических СОС аэрозолей, основанный на применении недеструктивного РФА для отбраковывания некачественных пленок и экземпляров СОС с последующим определением величины p_{0i} для каждого экземпляра СОС. Применение усовершенствованного расчетно-экспериментального алгоритма определения метрологических характеристик позволило снизить значение Δ_0 более чем в 5 раз.

Создано два комплекта СОС, в которых основным носителем компонентов аэрозолей являлись соответственно материал ГСО золы уноса углей (ЗУА-1) и ГСО почвы (ССК-3). С их помощью оценена правильность результатов атомно-абсорбционного (ААА) и фотометрического (ФМА) анализов проб атмосферных аэрозолей по стандартизированным методикам [2]. Установлено наличие значимых систематических погрешностей в результатах определения Cr, Cu, Co, Pb и Fe методикой ААА и Cr(IV), Pb методикой ФМА: их значения для Mn, Fe достигают 20, для Cu – 40, для Cr(IV) и Pb – 70% отн. Показано, что величина наблюдаемых систематических погрешностей зависит от вида химического соединения аналита, содержания SiO_2 в пробе, массы аэрозоля на фильтре и условий подготовки проб к анализу.

Литература

- [1] РМГ 60 - 2003. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке. – Госстандарт России, 2004.
- [2] РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М: Госкомгидромет СССР, 1991. – 693 с.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ
В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ИОНОВ Pd (II)

Чеботарёв В.К., Пасека А.Е., Терентьев Р.А., Ильина Е.Г.
ФГБОУ ВПО АлтГУ, г. Барнаул, sasha-paseka@yandex.ru

Диметилдитиофосфат калия (ДМДТФК) – серосодержащий органический реагент, используемый в аналитической химии для определения некоторых ионов металлов. ДМДТФК содержит электронно-донорные атомы серы в тионной и тиольной формах одновременно, что способствует образованию прочных, малорастворимых, внутрикомплексных соединений с ионами металлов, имеющими заполненные или почти заполненные d-орбитали (сульфидобразующие ионы металлов).

По литературным данным ДМДТФК образует внутрикомплексные соединения с двадцатью сульфидобразующими ионами (Hg^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Tl^{3+} , Pd^{2+} , Cu^+ , Te (IV) , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Se (IV) , In^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Tl^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ga^{3+}) [1]. Используя методологический подход, основанный на степенях протекания реакций, рассчитанных по уравнению Чеботарёва-Краева, теоретически обоснована возможность использования ДМДТФК в индивидуальном потенциометрическом титровании десяти сульфидобразующих ионов из приведённого ряда. Прогноз возможности использования реагента в индивидуальном титровании основывается на значении степени протекания индивидуальной реакции (СП). Если $\text{СП} \geq 99,80\%$, то индивидуальное определение иона возможно при фиксации конечной точки титрования любым способом [1]. Так СП реакции ионов Pd^{2+} с ДМДТФК составляет $\approx 100,0\%$, то есть определение возможно.

Прогноз возможности использования ДМДТФК в титриметрии двух- и многокомпонентных смесей веществ проводят по значениям степеней протекания реакций сульфидобразующих ионов двухкомпонентной смеси (СП'). Если значения СП' больше $99,40\%$, то титрования таких двухкомпонентных систем сульфидобразующих ионов диметилдитиофосфатом калия возможны. Так по прогнозу возможно титрование семи двухкомпонентных систем, содержащих ионы Pd^{2+} : $\text{Hg}^{2+} - \text{Pd}^{2+}$, $\text{Ag}^+ - \text{Pd}^{2+}$, $\text{Hg}_2^{2+} - \text{Pd}^{2+}$, $\text{Pd}^{2+} - \text{Bi}^{3+}$, $\text{Pd}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$, $\text{Pd}^{2+} - \text{Te(IV)}$, $\text{Pd}^{2+} - \text{Sb}^{3+}$ с двумя скачками потенциала. Для определения возможности титрования смесей из трёх- и более ионов надо, чтобы степени протекания аналитической реакции второго компонента в двухкомпонентной смеси с третьим, третьего с четвёртым и далее были более $99,40\%$. Так возможны титрования трёхкомпонентных смесей: $\text{Ag}^+ - \text{Pd}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$, $\text{Ag}^+ - \text{Pd}^{2+} - \text{Bi}^{3+}$ с тремя скачками потенциала.

Для потенциометрического определения использовалась ячейка из индикаторного электрода, изготовленного из палладия, и хлоридсеребряного электрода сравнения. Определены оптимальные условия потенциометрического определения ионов Pd^{2+} с относительной погрешностью до $1,00\%$. Оптимальный интервал рН составляет $1,2 - 2,2$, оптимальный интервал определяемых концентраций ионов Pd^{2+} составляет $88,8 - 355$ мкг/мл. Титрования двухкомпонентных систем: $\text{Ag}^+ - \text{Pd}^{2+}$, $\text{Pd}^{2+} - \text{Bi}^{3+}$, $\text{Pd}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ с двумя скачками потенциала подтверждены на практике. Разработана методика потенциометрического определения Pd^{2+} и Ag^+ в серебряно – палладиевом сплаве с использованием индикаторного электрода из Pd и хлоридсеребряного электрода сравнения.

Литература

1 Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: Монография// В.К. Чеботарёв. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 1999. 114 с.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИКОМПОНЕНТНОЙ ПРОБЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ермакова Н.А., Волкова Л.А.

*ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень,
nermacova@utmn.ru*

Для обеспечения качества химического анализа при использовании относительных методов особое значение имеет соответствие матриц пробы и образцов сравнения. Как правило, стандартные растворы готовятся из чистых веществ, поэтому при анализе поликомпонентных образцов необходим учет всех возможных химических взаимодействий компонентов, входящих в состав пробы.

Источником погрешностей анализа могут быть неучтенные реакции образования комплексов определяемых металлов с органическими лигандами, присутствующими в образце или применяемыми в качестве основных и вспомогательных аналитических реагентов: образование полигетероядерных комплексов в поликомпонентной пробе; связывание аналита в устойчивые моноядерные комплексы с одним из компонентов; взаимодействие маскируемых веществ с аналитическим реагентом.

Представлены результаты определения меди и висмута в модельных смесях, бинарных гальванических покрытиях, этилендиаминтетраацетатных и цитратных растворах для электроосаждения медно-висмутовых сплавов методами молекулярной абсорбционной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Ранее было установлено, что в присутствии в анализируемой пробе указанных лигандов возможно образование полигетероядерных комплексов состава 1:1:2, сопровождающееся сдвигом полосы поглощения и изменением величины оптической плотности.

Так, результаты спектрофотометрического определения меди в видимой области в системе медь-висмут-цитрат получаются завышенными, причем величина относительного стандартного отклонения линейно изменяется с увеличением концентрации меди. Результаты определения содержания меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии не зависят от присутствия висмута в пробе и получаются сильно заниженными или незначительно завышенными в зависимости от концентрации органического лиганда в анализируемом образце из-за смещения равновесий диссоциации комплексных частиц в зоне атомизации.

Анализ бинарных сплавов на содержание меди атомно-абсорбционным методом и спектрофотометрическим методом в виде комплекса меди с нитрозо-Р-солью показал отсутствие систематической погрешности определения. На результаты определения содержания висмута в гальванических покрытиях спектрофотометрическим методом по поглощению комплекса висмута с ксиленоловым оранжевым присутствие меди в пробе оказывает значительное влияние. В условиях анализа степень взаимодействия меди с основным реагентом выше, чем с маскирующими реагентами. Образующийся комплекс меди с ксиленоловым оранжевым поглощает при длине волны определения висмута, что приводит к завышенным результатам анализа.

Для выявления и снижения величины систематической погрешности спектроскопического определения металлов в поликомпонентных пробах необходимо проведение предварительного химического анализа образцов, корректировка схемы анализа с учетом состава пробы, использование для построения градуировочных графиков растворов с максимально приближенным к анализируемой пробе составом.

Гукин А.Е., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В.

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», г. Самара,
july_rub@mail.ru*

На примере свинца, олова и их сплавов рассмотрены теоретические основы локальной вольтамперометрии оксидных слоев, образующихся на поверхности металлов и сплавов в процессе анодного растворения.

Установлено, что метод циклической локальной вольтамперометрии (ЦЛВА), может быть с успехом использован при изучении процесса образования оксидных слоев в процессе анодной поляризации металлических поверхностей [1]. Суть метода ЦЛВА заключается в регистрации циклической вольтамперограммы выделенного прижимной ячейкой участка поверхности металла или сплава. На вольтамперной кривой проявляются пики анодного тока растворения соответствующих металлических фаз в анодной области потенциалов, а в катодной области потенциалов пики катодного восстановления оксидов, образовавшихся на поверхности в процессе анодной поляризации.

Получены новые уравнения для поляризационных кривых процесса растворения металла, включающие омическое сопротивление раствора электролита (R_0) и сопротивление оксидной пленки (R_{ox}).

Уравнение (1) корректно описывает процесс анодного растворения металла

$$i = i_0 \exp \frac{\beta n F}{RT} \left[vt - i \left(R_0 + R_{np} \frac{e^{\frac{\beta n F}{RT}(vt - vt_{np})}}{1 + e^{\frac{\beta n F}{RT}(vt - vt_{np})}} \right) \right] \quad (1)$$

Для катодного тока растворения предложено уравнение (2)

$$i = i_0 \exp \frac{\alpha n F}{RT} \left[vt - i \left\{ R_0 + \frac{M \rho_{ox}}{n F \gamma S^2} (Q_m - Q_i) \right\} \right], \quad (2)$$

корректность которого проверена расчетом удельного сопротивления оксидного слоя ρ_{ox} при различных напряжениях развертки (vt) и катодных токах.

Данные уравнения могут быть использованы и в методе ВДЭ, ибо использование трехэлектродной схемы измерений устраняет погрешность от омической составляющей, но никак от омического падения напряжения в оксидной пленке. Кроме того, предложенные уравнения позволяют рассчитать такой важный параметр в технологии оксидных пленок, как их удельное сопротивление.

Список литературы.

1. *Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В.* Локальный электрохимический анализ // — м.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1251-2.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ «СОСТАВ-ТОК» ГЕТЕРОГЕННОГО СПЛАВА КАДМИЙ-ОЛОВО-ВИСМУТ

Мощенская Е.Ю., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», г. Самара,
physchem@samgtu.ru

Рассмотрены принципы построения фазовых диаграмм «состав-ток» двух- и трехкомпонентных сплавов на основе Cd, Sn, Bi в условиях локального электрохимического анализа.

Получены расчетные уравнения для токов растворения кадмия, олова и висмута из матрицы сплавов Cd-Sn-Bi:

$$i_{Cd} = \frac{I_{Cd}^{\max}}{1 + \frac{\gamma_{Cd}}{\gamma_{Bi} \cdot \gamma_{Sn}} \cdot \left(\frac{C_{Sn} \cdot \gamma_{Bi}}{C_{Cd}} \cdot (a_{Cd}^{Cd-Sn} \cdot C_{Cd} + b_{Cd}^{Cd-Sn}) + \frac{C_{Bi} \cdot \gamma_{Sn}}{C_{Cd}} \cdot (a_{Cd}^{Cd-Bi} \cdot C_{Cd} + b_{Cd}^{Cd-Bi}) \right)}$$

$$i_{Sn} = \frac{I_{Sn}^{\max}}{1 + \frac{\gamma_{Sn}}{\gamma_{Cd} \cdot \gamma_{Bi}} \cdot \left(\frac{C_{Cd} \cdot \gamma_{Bi}}{C_{Sn}} \cdot (a_{Sn}^{Cd-Sn} \cdot C_{Sn} + b_{Sn}^{Cd-Sn}) + \frac{C_{Bi} \cdot \gamma_{Cd}}{C_{Sn}} \cdot (a_{Sn}^{Sn-Bi} \cdot C_{Sn} + b_{Sn}^{Sn-Bi}) \right)}$$

$$i_{Bi} = \frac{I_{Bi}^{\max}}{1 + \frac{\gamma_{Bi}}{\gamma_{Cd} \cdot \gamma_{Sn}} \cdot \left(\frac{C_{Cd} \cdot \gamma_{Sn}}{C_{Bi}} \cdot (a_{Bi}^{Cd-Bi} \cdot C_{Bi} + b_{Bi}^{Cd-Bi}) + \frac{C_{Sn} \cdot \gamma_{Cd}}{C_{Bi}} \cdot (a_{Bi}^{Sn-Bi} \cdot C_{Bi} + b_{Bi}^{Sn-Bi}) \right)}$$

Параметры распределения a и b в представленных уравнениях соответствуют параметрам a и b двухкомпонентных сплавов (табл.1).

Таблица 1

Параметры распределения a и b в двухкомпонентных сплавах Cd-Sn, Cd-Bi и Sn-Bi при их растворении в 1М NaClO₄.

Сплав	Фаза	Диапазон содержаний, в котором соблюдаются уравнения (1)-(6)	Параметры распределения		$I_{Cd}^{\max} = 1076,0$ мкА, $I_{Sn}^{\max} = 1757,0$ мкА, , $I_{Bi}^{\max} = 1884,0$ мкА, , $\gamma_{Cd} = 8,64$ г/см ³ , $\gamma_{Sn} = 7,3$ г/см ³ , $\gamma_{Bi} = 9,8$ г/см ³
			a	b	
Cd-Sn	Cd	от 0 до 70% масс.Cd	-0,0211	1,7432	
		от 70 до 100% масс.Cd	-0,0036	0,5889	
	Sn	от 0 до 70% масс.Sn	0,0114	2,0725	
		от 70 до 100% масс.Sn	-0,0256	2,9287	
Cd-Bi	Cd	от 0 до 100% масс.Cd	0,0022	0,1710	
	Bi	от 0 до 50% масс.Bi	0,0086	0,3454	
		от 50 до 100% масс.Bi	0,0347	-0,9572	
Sn-Bi	Sn	от 0 до 100% масс.Sn	-0,0016	0,4901	
	Bi	от 0 до 100% масс.Bi	-0,0008	1,4283	

Установлено, что точка пересечения трех поверхностей на диаграмме «состав-ток» в трехкомпонентной системе Cd-Sn-Bi соответствует относительному минимуму на суммарной поверхности токов растворения компонентов.

С помощью представленных уравнений для парциальных токов можно рассчитать и визуализировать трехмерную диаграмму. Рассчитанные координаты точки минимума (% масс.): Cd – 34,34%, Sn – 35,26%, Bi – 30,40%. Данные литературы [1] (% масс.): Cd – 30,50%, Sn – 33,10%, Bi – 35,10%. Максимальное относительное отклонение по составу – 4,7%.

Список литературы.

1. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ // — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1251-2.

№ 352

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОД АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА (СОС) АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР

*Смагунова А.Н., Коржова Е.Н., Кузнецова О.В., Козлов В.А.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, rfa@chem.isu.ru*

Наиболее эффективным методом контроля загрязнения воздушной среды неорганическими соединениями является рентгенофлуоресцентный (РФА), но его внедрение в практику экологического контроля воздуха сдерживается отсутствием СОС, адекватных по физико-химическим свойствам пробам аэрозолей, собранных на фильтр. Для решения этой проблемы разработана технология изготовления синтетических пленочных СОС аэрозолей, содержащих мелкодисперсный носитель загрязняющих компонентов. При этом испытали различные приемы введения порошкового материала в раствор полимера, используя в качестве критерия погрешность (коэффициент вариации), характеризующую нестабильность условий приготовления пленки ($V_{пл}$) и отдельных экземпляров СОС, отштампованных из одной пленки ($V_{и}$). Значения $V_{пл}$ и $V_{и}$ определяли, планируя эксперимент по двухступенчатой схеме дисперсионного анализа. Опираясь на полученные результаты составлены технические условия изготовления синтетических СОС. При их выполнении величина $V_{пл}$ оказалась незначимой, а значения $V_{и}$ изменялись от 4 до 6 %.

При определении метрологических характеристик (аттестованная масса P_{0i} компонента i и погрешность аттестации Δ_0) создаваемых СОС с помощью классического варианта расчетно-экспериментального метода [1], когда $p_{0i} = C_i/Q$, где C_i – масса аттестуемого компонента i в порошке-носителе, Q – масса сухой смеси полимера и порошка-носителя, получили значение Δ_0 , равные 30-50 % отн.

Разработан алгоритм аттестации синтетических СОС аэрозолей, основанный на применении недеструктивного РФА для отбраковывания некачественных пленок и экземпляров СОС с последующим определением величины p_{0i} для каждого экземпляра СОС. Применение усовершенствованного расчетно-экспериментального алгоритма определения метрологических характеристик позволило снизить значение Δ_0 более чем в 5 раз.

Создано два комплекта СОС, в которых основным носителем компонентов аэрозолей являлись соответственно материал ГСО золы уноса углей (ЗУА-1) и ГСО почвы (ССК-3). С их помощью оценена правильность результатов атомно-абсорбционного (ААА) и фотометрического (ФМА) анализов проб атмосферных аэрозолей по стандартизированным методикам [2]. Установлено наличие значимых систематических погрешностей в результатах определения Cr, Cu, Co, Pb и Fe методикой ААА и Cr(IV), Pb методикой ФМА: их значения для Mn, Fe достигают 20, для Cu – 40, для Cr(IV) и Pb – 70% отн. Показано, что величина наблюдаемых систематических погрешностей зависит от вида химического соединения аналита, содержания SiO_2 в пробе, массы аэрозоля на фильтре и условий подготовки проб к анализу.

Литература

- [1] РМГ 60 - 2003. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке. – Госстандарт России, 2004.
- [2] РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М: Госкомгидромет СССР, 1991. – 693 с.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ

Мажеева О.А., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», г. Самара,
july_rub@mail.ru

На примере термических сплавов свинец-сурьма рассмотрен кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии (ЛВА) гетерогенных сплавов.

Апробирован кулонометрический вариант ЛВА сплавов Pb-Sb в котором аналитическим сигналом является количество электричества (Q_{ϕ_i}) под кривой растворения фазы из матрицы сплава [1]. В качестве градуировочного графика используется зависимость $Q_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ для случая растворения свинца из матрицы сплавов Pb-Sb.

В случае локальной вольтамперометрии, для максимальных токов растворения металла ($I_{\phi_i}^{\max}$) и количества ($Q_{\phi_i}^{\max}$) $I_i^{\max} = K_i Q_i^{\max}$, где $K_i = \left(\frac{\pi}{2D}\right)^{1/3} \left(\frac{v}{nFSR_o C_H}\right)^{2/3}$ не меняется с составом сплава.

Таким образом, общее выражение для градуировочной кривой $Q_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ можно представить следующим образом

$$Q_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{D}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{2R_o}{v}\right)^{1/3} (2nFSC_H)^{4/3}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot K_{\phi_i}}, \quad (1)$$

где K_{ϕ_i} - коэффициент распределения фазы в матрице сплава.

Это стабильная градуировочная характеристика, что определяет воспроизводимость измерений и надежность результатов определения состава сплавов с помощью кулонометрического варианта ЛВА.

Преобразовав уравнение (1) относительно концентрации одного из компонентов сплава можно получить расчетное уравнение для определения фазового состава гетерогенного сплава

$$C_{\phi_i} = \frac{100}{1 + \frac{1}{K_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \left(\frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{Q_{\phi_i}} - 1\right)}, \quad (2)$$

которое дает возможность использования безэталонного способа кулонометрического варианта ЛВА гетерогенных сплавов свинец-сурьма.

Список литературы.

1. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ // — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1251-2.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ИСЭ НА БРОМИД С
МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ ИЖ

*Шведене Н.В., Ржевская А.В., Анучин К.М., Капитанова О.О., Плетнев И.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия,
E-mail: grialeksandra@yandex.ru*

Разработка новых типов ионоселективных электродов (ИСЭ) и их применение для анализа различных объектов является активно развивающейся областью аналитической химии. В последнее время появляются исследования по разработке твердотельных потенциометрических сенсоров на основе планарных печатных электродов. Твердотельные электроды обладают рядом преимуществ по сравнению с мембранными электродами с внутренним жидкостным контактом - это миниатюрность, повышенная устойчивость сигнала при хранении и использовании, удобство транспортировки, возможность немедленного использования после изготовления и длительного хранения в сухом виде. Сенсоры подобной конструкции не требуют больших затрат времени и средств и могут быть удачной альтернативой многим сложным и дорогостоящим аналитическим методам.

В качестве электродноактивных компонентов мембран твердотельных ИСЭ находят применение некоторые тугоплавкие ионные соединения, обладающие хорошей адгезией к твердой поверхности токоотвода. В качестве таких соединений могут быть использованы ионные жидкости (ИЖ) с температурой плавления выше комнатной. Они обладают комплексом необходимых для электродноактивных компонентов мембраны характеристик – это ионообменные свойства, ионная проводимость, гидрофобность.

Ранее нами предложен твердотельный ИСЭ с мембраной на основе ИЖ бромид 1,3-дигексадецилимидазолия – $S = -(58 \pm 1) \text{ мВ/дек}$; $C_{\text{min}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Для улучшения электрохимических характеристик ИСЭ мы использовали оксид графена (ОГ) в качестве промежуточного слоя (медиатора) между поверхностью токоотвода печатного электрода и слоем электродноактивного вещества. Оксид графена - широкозонный полупроводник, хорошо диспергируется в воде, образуя коллоидные растворы. Восстановленный ОГ (ВОГ) обладает механической прочностью и гибкостью, превосходной электропроводимостью, высокой подвижностью электронов, а также развитой поверхностью и может обеспечивать плавный переход от ионной проводимости в ионочувствительной мембране к электронной проводимости в токоотводе ИСЭ.

Целью настоящей работы является использование различных производных оксида графена для улучшения характеристик твердотельного печатного электрода с мембраной на основе ИЖ, бромид 1,3-дигексадецилимидазолия.

Процесс модифицирования печатного электрода состоит из следующих этапов:

Нанесение ОГ на индикаторную поверхность печатного электрода:

а) методом электроосаждения с целью получения электрохимически восстановленного оксида графена;

б) методом накапывания с последующим восстановлением ОГ аскорбиновой кислотой до восстановленного оксида графена.

Нанесение ИЖ на поверхность модифицированного электрода, её плавление и охлаждение до комнатной температуры.

Проведено сравнение характеристик электродов, полученных с использованием ОГ и ВОГ, полученного двумя способами. Показано, что введение ВОГ существенно улучшает воспроизводимость измерений потенциала и снижает C_{min} ИСЭ.

№ 357

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА В СНЕГУ В ГОРОДЕ ДУБНА

Антоненко А.В., Жирков А.А., Зуев Б.К.

Международный университет природы, общества и человека "Дубна"

141980 Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, 19

zubor127@yandex.ru

Предложен экспрессный портативный люминесцентный прибор для проведения массового мониторинга природных, питьевых и сточных вод на содержание урана(VI). Диапазон определяемых концентраций урана (VI) от 1 до 3000 нг/л. Относительное стандартное отклонение измерения в диапазоне концентраций урана (VI) от 10 нг/л до 2 нг/мл не превышает 0,02. Прибор использует принцип временной селекции люминесценции примесей и анализируемого компонента в сочетании с накоплением слабых повторяющихся сигналов при периодическом импульсном возбуждении. В качестве источника возбуждения использована компактная ксеноновая импульсная лампа (5 Вт), работающая с частотой до 400 Гц, и портативный компьютер, обеспечивающий управление, сбор данных и их обработку. Разработанное авторами программное обеспечение обеспечивает анализ в автоматическом режиме и позволяет находить концентрацию урана (VI) в исследуемом растворе методом добавок, проверять правильность методом введено – найдено и рассчитывать метрологические характеристики определения. Данный прибор может быть использован в полевых условиях. Объем пробы необходимой для анализа не превышает 300 мкл. Единичный цикл измерения анализатора составляет 20 с, тогда как общее время анализа не превышает 3–10 мин.

С использованием созданного анализатора проведено определение урана(VI) в снегу, талой воде с большим содержанием биогенных органических веществ и водопроводной воде г. Дубна и бутилированной воде. Найденные концентрации урана(VI) составляют от 80 до 500 нг/мл в зависимости от типа пробы и места ее отбора.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Жирков, В.И. Погонин, Г.И. Романовская, А.С. Коротков, Е.А. Зевакин, Б.К. Зуев. Журнал аналитической химии. 2007, Т. 66. № 12, с. 1135-1141.

ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОЛУЧЕННЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пряжников Д. В., Киселева М. С., Кубракова И. В.
ГЕОХИ РАН, г. Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: kubrakova@geokhi.ru

Наноразмерные материалы с модифицированной поверхностью привлекают возрастающее внимание химиков-аналитиков из-за возможности использовать их для предварительного концентрирования микрокомпонентов различной природы из водных сред, т.е. в качестве твердофазных экстрагентов (ТФЭ). Ключевую роль при сорбции играет самопроизвольно образующийся упорядоченный слой из органических молекул, сформированный на поверхности частиц при модификации. За счет высокой удельной поверхности таких материалов сорбция аналитов весьма эффективно протекает даже в статических условиях. Для наночастиц с магнитными свойствами появляется, кроме того, возможность простого отделения сорбента при помощи постоянного магнита, что значительно упрощает и ускоряет процесс пробоподготовки.

Модифицированные материалы на основе высокодисперсного магнетита получены нами путем микроволнового синтеза [1]. В настоящей работе исследованы состав и структура этих материалов. На примере сорбции олеиновой кислоты (ОК) и цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) изучено послойное образование органической оболочки на магнитном “ядре”, а также изменение ζ -потенциала поверхности. Методом ИКС установлено, что в случае ОК, в отличие от ЦТАБ, предельно насыщенный монослой ковалентно закреплен на поверхности магнетита. Второй слой в обоих случаях образуется за счет гидрофобных взаимодействий. Насыщенный бислоем модифицированного магнетита имеет постоянный состав и характеризуется высокой устойчивостью в водных растворах, что позволяет использовать его в качестве сорбционного материала.

Показано, что при помощи экспериментальных изотерм адсорбции веществ-модификаторов и данных об изменении электрокинетического потенциала модифицированных частиц можно однозначно охарактеризовать структуру модифицирующего слоя на поверхности магнетита. Данные о структуре полученных сорбционных материалов подтверждены результатами определения их состава методами элементного анализа (CHNS и АЭС-ИСП).

Использованный подход представляется перспективным для выбора условий получения ТФЭ с модифицирующим слоем определённого строения.

1. И.В. Кубракова, И.Я.Кощеева, Д.В.Пряжников, Л.Ю.Мартынов, М.С.Киселева, О.А.Тютюнник. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журн. аналит. химии. 2013 (в печати).

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Коржова Е.Н., Степанова Т.В., Смагунова А.Н.

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, rfa@chem.isu.ru

Перспективным методом определения тяжелых металлов в твердой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА), собранной на фильтр, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Сложность разработки методик РФА обусловлена отсутствием стандартных образцов (СО) состава сварочных аэрозолей.

Частицы ТССА имеют размер (D) менее 1 мкм и состоят из оксидов, фторидов, соединений типа шпинелей и силикатов, а тяжелые металлы, в основном, входят в состав шпинелей. Попытка синтеза шпинелей по известным методикам показала, что препарированные порошки имеют переменный состав, что не позволяет использовать их для создания СО состава сварочных аэрозолей. Рассмотрена возможность использования для этой цели химических реактивов различных соединений металлов.

Разработана технология создания аттестованных смесей (АС) сварочных аэрозолей, собранных на фильтр, для градуирования методик РФА. Они представляют собой тонкие органические пленки, «носителем» аналитов является порошковый материал, содержащий элементы, контролируемые в пробах сварочных аэрозолей. Экспериментально установлено, что при $D < 5$ мкм в качестве «носителя» допустимо использовать химические реактивы, тип соединения аналита не влияет на интенсивность рентгеновской флуоресценции. Стабильность изготовления АС характеризуется коэффициентом вариации, равным 2-5% в зависимости от элемента.

Созданные АС применены для выбора оптимального вида градуировочной функции при РФА проб, для которых поверхностная плотность излучателей варьировала в диапазоне от 4 до 16 мг/см²; содержание (A_i) элементов *i* в них изменялось от 1 до 500 мкг/см². Показано, что, при использовании способа прямого внешнего стандарта коэффициент вариации (V₀), характеризующий систематические погрешности результатов РФА, может достигать 20%. Для снижения величины V₀ предложено использовать эмпирическое уравнение вида:

$$A_i = a_0 + I_i (a_i + \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot I_j + a_{im} \cdot m) \quad (1)$$

где I_i, I_j – интенсивности аналитических линий определяемого *i* и влияющего *j* элементов; a₀, a_i, a_{ij}, a_{im} – корректирующие коэффициенты, которые определяли, используя взвешенный метод наименьших квадратов при статистическом весе $v=1/A_i$

Применение уравнения (1) снизило величину V₀ в 5-10 раз в зависимости от состава пробы, что позволило разработать методику РФА сварочных аэрозолей. Градуировочными образцами служили пленочные АС, приготовленные на основе оксидов аналитов и соединений CaF₂ и SiO₂, которые обычно присутствуют в ТССА. Предел обнаружения V, Cr, Mn, Fe и Ni равен 0,7; 0,6; 0,2; 0,2 и 0,1 мкг/см² соответственно. Коэффициент вариации, характеризующий повторяемость (V_r) результатов, изменяется от 1,3 до 7,1 %; внутрилабораторную прецизионность (V_{Rл}) – от 1,7 до 3,6 % в зависимости от аналита и диапазона его содержаний. Систематическая погрешность результатов РФА незначима.

Методика применена для определения Fe и Mn в пробах ТССА, отобранных на фильтры АФА-ВП-20. Правильность результатов РФА оценена с помощью стандартизированной методики фотометрического анализа сварочных аэрозолей [1].

[1] МУ 4945-88 Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). – М.: Рагор, 1988. – 169 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОДАНИДА КАЛИЯ И СОЛЕЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА
В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Охохонин А.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Химико-технологический институт, г. Екатеринбург, E-mail: a.v.ohohonin@ustu.ru*

Уровень холестерина в крови и тканях человека является одной из важнейших характеристик в мониторинге состояния его здоровья, так как он напрямую связан с развитием атеросклеротических нарушений в организме. Регуляция и постоянный мониторинг уровня холестерина в крови требуют развития новых экспрессных, селективных, чувствительных и дешевых методов определения его концентрации. Стандартные методы, наиболее активно используемые для определения холестерина, - ферментативные и колориметрические – невозможно использовать повсеместно из-за несовершенства интерпретации окраски аналитического раствора, высокой стоимости ферментов и их нестабильности.

Для электрохимического определения электронеактивного холестерина перспективным является использование катализаторов. Известно, что некоторые ионы, например, бромид-ионы, являются катализаторами электрохимического окисления органических молекул в органической среде [1]. Было обнаружено, что роданид калия и хлориды никеля и кобальта участвуют в электрокаталитическом окислении холестерина в ДМФА.

В настоящее время в аналитической практике в изготовлении электрохимических сенсоров широко применяют для увеличения сигнала углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря их уникальным электронным, химическим и механическим свойствам.

Цель данной работы – разработка нового бесферментного электрохимического метода определения концентрации холестерина с использованием роданида калия и хлоридов натрия и кобальта в качестве электрокатализаторов.

В работе использовались платиновый и стеклоглеродный рабочие электроды, модифицированные окисленными многостенными углеродными нанотрубками. Многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) были обработаны смесью серной и азотной кислот для окисления их поверхности (создания карбоксильных групп). Модификация электродов проводилась методом капельного нанесения суспензии МСУНТ в воде на поверхность электрода. Исследования проводились с применением циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT128N.

Показано, что слой применение углеродных нанотрубок значительно усиливает аналитический отклик от холестерина в ДМФА.

Показано, что оптимальная аналитическая информация (минимальное значение среднеквадратичного отклонения и максимально близкие значения найденной добавки) получена при использовании в качестве электрокатализатора роданида калия.

Список литературы:

Wei-Hung Chiang et al. Amperometric detection of cholesterol using an indirect electrochemical oxidation method // Steroids. 2011. Vol. 76, № 14. P. 1535–1540.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА ЛАБОРАТОРИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНЫХ
ЛАБОРАТОРНО-ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ

Кропанев А.Ю., Пономарева О.Б.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», г. Екатеринбург, metod224@uniim.ru

В соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 и критериями аккредитации обеспечение компетентности лаборатории требует надежного управления информацией, получаемой и накапливаемой в лаборатории в процессе ее деятельности при реализации технических требований, обеспечивающих проведение испытаний, а также требований управления, обеспечивающих стабильность функционирования лаборатории в закрепленной области деятельности.

Перед лабораториями стоят задачи полной и всесторонней регламентации всех процедур, обеспечивающих эффективную деятельность лаборатории. Объем информации, подлежащей регламентации и последующей актуализации, а также информации, получаемой в ходе обработки и протоколирования результатов анализа (испытаний), используемых для принятия управляющих решений, например, о качестве продукции, достаточно велик и сложен для ручной обработки, анализа и контроля.

Уникальным инструментом автоматизации, переработки, управления информацией и, как следствие, повышения эффективности системы менеджмента качества лаборатории могут служить компьютерные лабораторно - информационные системы (ЛИС).

Главным требованием при внедрении ЛИС должно быть повышение качества и эффективности работы аналитической (испытательной) лаборатории во всех направлениях ее деятельности, а не только решение локальных проблем.

Основные направления деятельности аналитической (испытательной) лаборатории, которые возможно автоматизировать с высокой эффективностью, применяя ЛИС, следующие:

1. Ведение электронных журналов, предусмотренных руководством по качеству лаборатории (журналов регистрации проб, рабочих журналов исполнителей и т.д.);
2. Планирование проведения анализов по графикам аналитического контроля;
3. Организация системы мониторинга прохождения проб по стадиям их анализа (испытаний);
4. Организация системы отчетности о результатах проводимых анализов (испытаний);
5. Обеспечение поддержания на приемлемом уровне процедур управления регистрацией данных;
6. Защиту, хранение и передачу результатов анализа (испытаний) (поисковая система ЛИС позволяет вести поиск информации по любым параметрам в базах данных ЛИС);
7. Регистрация и первичная обработка получаемых результатов (реализация алгоритмов расчёта единичных результатов анализа, алгоритмов проверки приемлемости результатов и расчета конечных результатов анализа (испытаний));
8. Интегрирование в ЛИС программного обеспечения средств измерений, для считывания результатов измерений, их обработки и внесения их в соответствующие электронные журналы;
9. Нахождение градуировочных характеристик, визуализация градуировочных графиков и их использование для получения результатов, проверка линейности и стабильности градуировочных характеристик;
10. Расчёт метрологических характеристик аттестованных смесей (аттестованных значений и погрешностей аттестованных значений);

11. Ведение электронных картотек по средствам измерений, испытательному и вспомогательному оборудованию, стандартным образцам, реактивам, помещениям, сотрудникам, методикам, нормативным документам и т.д.;
 12. Формирование отчетных документов (сертификатов, паспортов, актов отбора проб, протоколов испытаний и т.п.) по результатам анализа, с выбором необходимых результатов из рабочих журналов исполнителей или из сводных журналов;
 13. Хранение, использование и актуализация информации о методиках испытаний: их назначении, методах испытаний, определяемых показателях, диапазонах определения показателей, показателях точности, хранение текстов методик и нормативных документов;
 14. Организация и проведение внутрилабораторного контроля качества получаемых в лаборатории результатов анализа (испытаний), в том числе расчет и регистрация результатов при проведении оперативного контроля процедуры анализа (испытаний);
 15. Ведение журналов оперативного контроля;
 16. Проведение контроля стабильности результатов анализа (испытаний) с использованием всех видов контрольных карт Шухарта (более 30 видов), контроля стабильности результатов анализа (испытаний) с использованием карт кумулятивных сумм, контроля стабильности результатов анализа (испытаний) с использованием алгоритмов периодической проверки подконтрольности результатов анализа (испытаний) и внутреннего статистического контроля;
 17. Подтверждение соответствия установленным требованиям (при внедрении стандартизованных методик измерений в лаборатории);
 18. Установление характеристик погрешности (неопределённости) результатов анализа (испытаний) по результатам проведения специального эксперимента и по результатам построения контрольных карт Шухарта;
- Составление и актуализация (связь с картотеками) документов в аккредитованной лаборатории - паспорта, положения, руководства по качеству.

Ряд организаций - разработчиков лабораторно-информационных систем ставят своей целью аттестацию своих программных продуктов и обращаются в ФГУП «УНИИМ» для проведения такой аттестации.

Аттестация ЛИС (по опыту ФГУП "УНИИМ") повышает уровень доверия к данным программным продуктам и способствует их внедрению в испытательных лабораториях, что позволяет существенно повышать эффективность и качество работы испытательных лабораторий.

Аттестация осуществляется по МИ 2174-91 "Аттестация алгоритмов и программ обработки данных при измерениях. Основные положения" на соответствие алгоритмам ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», РМГ 76-2004 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» и других нормативных документов.

Использование аттестованной ЛИС позволяет лабораториям организовать на принципиально новом уровне, не только систему качества, но и всю деятельность лаборатории, с существенным увеличением эффективности работы всех ее звеньев. Аттестованная ЛИС также является эффективным помощником лаборатории на стадии ее подготовки к аккредитации, т.к. информация, содержащаяся в лабораторной базе данных, сформированной на основе ЛИС, позволяет достаточно быстро и без особых усилий сформировать (актуализировать) Паспорт и другие документы аккредитованной лаборатории.

В настоящее время ФГУП «УНИИМ» аттестовано 12 программных продуктов.

ПРЕПОДАВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПЯТИГОРСКОМ
МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ

Зайцев В.П., Иванова Л.И., Дмитриев А.Б., Ушакова Л.С., Мезенова Т.Д.

*Пятигорский медико-фармацевтический институт-филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава
России, г. Пятигорск, E-mail: v.p.zaytsev@pmedpharm.ru*

Задачей кафедры аналитической химии Пятигорского медико-фармацевтического института является подготовка специалистов в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов и учебных планов. Теория и практика аналитической химии должны быть интегрированы с профильными дисциплинами, особенно с фармацевтической химией. Именно при изучении курса аналитической химии наши студенты впервые приобретают навыки, знакомятся с операциями и методами проведения качественного и количественного анализа химических веществ.

Большое внимание уделяется теоретическим основам химических методов анализа на основе теории ионных равновесий, качественному анализу с применением химических реакций, титриметрии и инструментальным методам. Практикум по физико-химическим методам включает в себя фотометрические, электрохимические, хроматографические методы.

На кафедре реализовано сквозное изучение разделов химических и инструментальных методов анализа, что позволяет будущему провизору получить целостное представление о различных методах анализа исследуемого вещества и на основе теоретических знаний выбрать методики, дающие возможность получить более достоверные результаты. Итогом лабораторного курса является выполнение учебно-исследовательской работы, с помощью которой у студента составляется целостное представление о возможных методах анализа данного вещества.

Помимо компьютерной обработки экспериментальных данных применяются обучающие и контролирующие компьютерные программы. При проведении научно-исследовательской работы используется компьютерная программа «Видеоденситометр Sorbfil» для количественного анализа веществ методом планарной хроматографии.

Контроль знаний студентов осуществляется посредством рейтинговой технологии, позволяющей объективно оценить все виды деятельности студента. Балл рейтинга составляет 50% экзаменационной оценки. Такая система активизирует студентов повышать свой уровень знаний в течение всего курса обучения.

Научно-исследовательская работа даёт возможность получить наиболее обширные знания методов анализа. На кафедре ежегодно проводятся студенческие научно-исследовательские конференции, где представлены презентации и реферативные доклады по современным химическим и инструментальным методам анализа (около 30-и докладов), а также результаты экспериментальных исследований. За эту работу студенты получают дополнительные баллы в свой рейтинг.

Проблемами в преподавании аналитической химии для провизоров, на наш взгляд, являются: 1) несовершенство программы по аналитической химии для фармвузов, которая не учитывает современных тенденций развития фармаанализа; 2) несоответствие обозначения аналитических величин по разным основополагающим документам – «Постановление правительства от 31 октября 2009 г. № 879, которому следует кафедра аналитической химии, и Фармакопея XII издания, которой должна следовать кафедра фармацевтической химии; 3) общая проблема – это низкий уровень знаний студентов, полученных в школе, по химии, физике, математике.

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
N,N-ДИ(2-КАРБОКСИЭТИЛ)-3,4-КСИЛИДИНАИОНАМИ МЕДИ
В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Дедюхина Е.В., Печищева Н.В., Воронцова К.А., Шуняев К.Ю.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург
dedyukhina@gmail.com*

N-арил-3-аминопропионовые кислоты и их производные (ААПК) являются многофункциональными аналитическими реагентами. Селективное взаимодействие ААПК с ионами меди(II) вследствие комплексообразования применяется для спектрофотометрического определения меди в продуктах металлургического производства [1]. Тушение флуоресценции ААПК в присутствии ионов меди(II) использовано для определения содержания меди в питьевых и сточных водах [2] и смесях для детского питания [3]. Однако влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на флуоресценцию ААПК в присутствии ионов меди ранее не было изучено.

В данной работе изучены флуоресцентные свойства представителя ААПК - N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина (**I**) в присутствии ионов меди и ПАВ. Использовали анионный ПАВ - додецилсульфат натрия (ДСН) и катионный - цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

Присутствие ПАВ увеличивает интенсивность флуоресценции непротонированной формы **I**, наибольшее влияние оказывает ЦТАБ.

Без использования ПАВ зависимость интенсивности флуоресценции **I** от концентрации ионов меди линейна в диапазоне 0.7 - 6 мг/дм³. В присутствии ЦТАБ (C=9,6·10⁻⁴ М, рН=6) данная зависимость линейна в диапазоне от 0.1 до 6 мг/дм³, причем, присутствие ПАВ позволяет увеличить чувствительность градуировочного графика для определения ионов меди в 15 раз.

Было установлено, что время жизни флуоресценции водных растворов **I** в присутствии ЦТАБ и различных концентраций ионов меди (рН=6) постоянно. Полученная для **I** зависимость Штерна-Фольмера $I_0/I=f(C_{Cu})$ в присутствии ЦТАБ линейна, следовательно, тушение флуоресценции **I** ионами меди является статическим, как и в отсутствие ПАВ.

Таким образом, присутствие ПАВ позволяет снизить предел квантификации и увеличить чувствительность определения меди с использованием **I**.

Спектры флуоресценции растворов получены с помощью спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама». Измерение времени жизни флуоресценции проводили методом время-коррелированного счета фотонов на спектрофлуориметре «FluoroMax-4» (Horiba Jobin Yvon) с использованием приставки Fluorohub.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Урал-М» при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31587-мол_а).

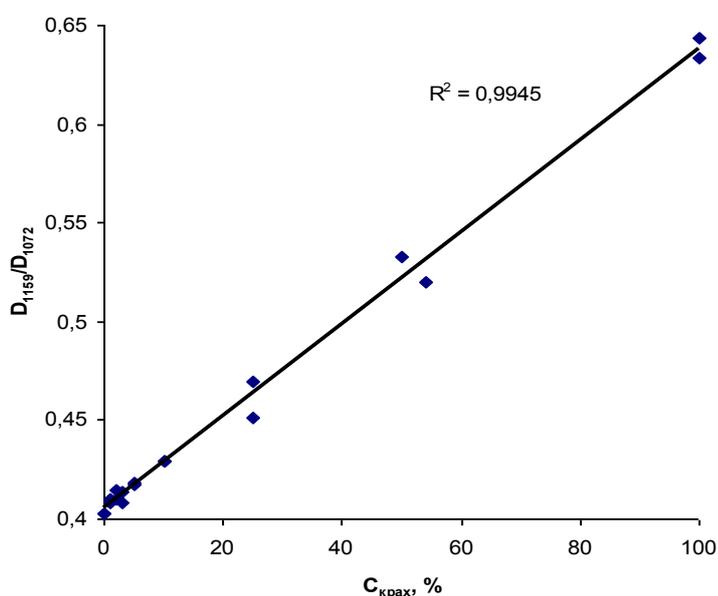
Литература

1. Неудачина Л.К., Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Вшивков А.А. // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 3. С. 271-277.
2. Печищева Н.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Леонтьев Л.И., Шуняев К.Ю., Вшивков А.А. // Доклады Академии наук. 2006. Т. 408. № 2. С. 199-203.
3. Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Амфитеатрова А.В., Печищева Н.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. №. 9. С. 11-14.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА В ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПРОДУКЦИИ
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Чухчин Д.Г., Ладесов А.В., Боголицын К.Г., Терентьев К.Ю.
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова,
Архангельск dimatsch@mail.ru

В целлюлозно-бумажной промышленности при производстве бумаги используются миллионы тонн крахмала в год. Крахмал улучшает прочностные свойства бумаги, но его избыток может привести к ухудшению её свойств. Большая часть картонно-бумажной продукции производится из макулатуры, содержание крахмала в которой неизвестно. В настоящее время отсутствует метод определения массовой доли крахмала в целлюлозе, который был бы экспрессным и достаточно точным. Химические методы не применимы вследствие образования при гидролизе одинаковых конечных продуктов. Селективная экстракция не может быть применена без разрушения целлюлозы. Нами предложен экспрессный способ определения крахмала в целлюлозе методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения.



Для проведения эксперимента готовились образцы целлюлозы с точно известным содержанием крахмала. Использовалась белёная и небелёная целлюлоза. Для однородности композицию размалывали до состояния порошка. Для записи спектров использовался ИК-спектрометр Vertex 70 (Bruker, Germany) с приставкой однократного НРВО GladiATR (Pike Tech., USA). В качестве фона использован атмосферный воздух. Диапазон записи спектров 4000-400 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1} .

Для выбора аналитической длины волны использовалось разработанное программное

Рисунок – Зависимость относительной оптической плотности от концентрации крахмала

обеспечение для поиска корреляций соотношения интенсивности полос с содержанием определяемого вещества. Наилучшая корреляция наблюдается для соотношения оптических плотностей при 1072 и 1159 см^{-1} (рисунок), отражающих различия в спектрах поглощения α - и β -глюкозы.

Показано, что результаты определения крахмала по предложенной методике не зависят от типа целлюлозного материала. Метрологическая оценка полученных результатов показывает, что погрешность определения составляет не более 10%.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова).

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ ОСОБО ЧИСТЫХ
ОКСИДОВ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ФТОРИРОВАНИИ
ПРОБЫ В АВТОКЛАВЕ

Евдокимов И.И., Липатова М.М., Пименов В.Г.

*ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии
наук, Нижний Новгород, pim@ihps.nnov.ru*

Оксиды германия (IV), молибдена (VI), теллура (IV) и вольфрама (VI) являются прекурсорами функциональных материалов (активные и пассивные элементы волоконно-оптических линий связи, сцинтилляторы и др.), на свойства которых существенное влияние оказывают разнообразные примеси, содержащиеся даже в незначительных количествах. Этим определяется необходимость контроля чистоты рассматриваемых оксидов.

Для определения широкого круга примесей в указанных выше объектах предложена унифицированная методика атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой с предварительным концентрированием примесей отгонкой матрицы после химического превращения в летучие фториды. Фторирование граммовых аналитических навесок проводили в парах дифторида ксенона при повышенных температуре и давлении в автоклаве. Аналитические навески предварительно размещали в виалах из ПФА (сополимер тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами) («Savilex», США) объемом 1,5 мл. После завершения процесса фторирования и отгонки летучих фторидов матричных элементов, концентраты примесей разбавляли особо чистой водой до объема 0,1 или 1 мл. Растворы концентратов примесей анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP6300 Duo («Thermo Electron Corporation», США). Для распыления растворов концентратов объемом 0,1 и 1 мл использовали распылители SeaSpray («Glass Expansion», Австралия) на 0,2 и 2 мл/мин соответственно. Градуировочные растворы готовили с использованием стандартных растворов солей определяемых элементов («High-Purity Standards», США).

Предложенный способ пробоподготовки характеризуется низкими значениями поправки холостого опыта и малым остаточным количеством матрицы, не оказывающим значимого влияния на результаты анализа. Правильность результатов анализа подтверждена методами добавок и «введено-найдено», варьированием аналитической навески, сопоставлением с результатами прямого дугового атомно-эмиссионного анализа и с данными, полученными в других лабораториях различными методами. Установлены частичные или полные потери примесей As, Mo, W, Te, Ge, Si, Cr, V, Sb, образующих в условиях концентрирования летучие соединения.

Предел обнаружения примесей (3 σ -критерий) Al, Fe, Mg, Mn, Pb, Bi, Ni, Co, Ag, Cu, Ca, Cd, Ti, Pt, Au и др. из аналитической навески массой 1 г составил 10⁻⁶-10⁻⁹ % мас. при анализе раствора концентрата примесей объемом 1 мл и 10⁻⁷-10⁻¹⁰ % мас. при анализе раствора концентрата примесей объемом 0,1 мл. Относительное стандартное отклонение результатов анализа $\leq 0,2$.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МП-АЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Pb, Zn И Cu
В СЛАБОСОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЧВ

*Рогова О. Б.**, *Проскурнин М. А.***, *Иванов И. А.***

**-Почвенный ин-т им. В.В.Докучаева, **- МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва,
olga_rogova@inbox.ru*

Изучение адсорбционных процессов важно для понимания процессов, контролирующей подвижность тяжелых металлов (ТМ) в почвах. Исследования проводят путем построения сорбционных изотерм в отношении изучаемого элемента на фоне 0,02М р-ра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Рабочий диапазон концентраций исследуемых элементов определяется исходя из общего содержания элемента в почве и содержания его в слабосолевых вытяжках. Далее определяются: концентрации исходных, равновесных растворов, количество элемента, сорбированного почвой. Значительные трудности представляет определение низких равновесных концентраций ТМ в области активной сорбции.

В цели работы входит разработка методики обнаружения ТМ в почвенных растворах с применением атомно - эмиссионной спектроскопии с микроволновой индуцированной плазмой и определение показателей сорбционной способности почв по отношению к ТМ. Определения проводили на Agilent MP-AES 4100, имеющем ряд преимуществ над ПААС и ИСП-АЭС. В отличие от ПААС, используют не взрывоопасные газы, применение азота воздуха в качестве рабочего газа делает работу безопаснее, значительно уменьшает стоимость. Низкая температура азотной плазмы (6000°C) дает более простой эмиссионный спектр. При этом Agilent 4100 превосходит ПААС по чувствительности, линейности диапазона до пяти порядков, пределам обнаружения и быстродействию.

Калибровка спектрометра для определения Pb, Cu и Zn проводилась по стандартным растворам. Получали линейную зависимость интенсивности сигнала от концентрации.

Для каждого металла измерение проводилось по двум длинам волн. Значения концентраций по разным длинам волн отличаются. Предпочтение отдавалось результатам, на которые оказывал наименьшее влияние фоновый сигнал, функциональная зависимость интенсивности сигнала от длины волны имела наиболее правильную форму, коэффициент корреляции имел наибольшее значение.

В соответствии с этими критериями для свинца рекомендуется использовать длину волны 405,781 нм, для Zn - 481,053нм. В случае с медью форма функциональной зависимости интенсивности от длины волны одинаковая для 324,759 и 327,395 нм, калибровочные коэффициенты корреляции отличаются незначительно, полученные значения концентраций хорошо коррелируют между собой: результаты, полученные при 324,754 нм, незначительно выше результатов при 327,395 нм..

МП-АЭС, в отличие от ПААС, новый метод исследования геологических объектов и требует разработки новых методик определения микроэлементов в геологических объектах, в частности в почвах. Для определения количеств микроэлементов в сложных почвенных системах требуется тщательная подборка длины волны измерений, для поддержания стабильности плазмы и предотвращения влияния матрицы, в которую в случае с почвенными растворами входят органические вещества, требуется разбавлять растворы. В нашем случае концентрация разбавленных анализируемых растворов не превышала 0,13 мМ/л (разбавляли растворы в 10 раз). МП-АЭС имеет низкие пределы обнаружения и позволяет работать в области низких концентраций в начальной зоне изотерм, чего нельзя было достичь с помощью ПААС.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ
С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ МАТРИЦЫ*Пименов В.Г.**ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук, Нижний Новгород, pim@ihps.nnov.ru*

Влияние примесей на свойства кристаллов германия и кремния заметно сказываются даже при их содержании ниже 10^{-7} - 10^{-8} %. Рассмотрены возможности методик атомно-эмиссионного (АЭС), атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) и масс-спектрального (МС) методов анализа с концентрированием примесей отгонкой матрицы. В ряде примеров в сочетании с методами АЭС и МС анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП) пределы обнаружения примесей распространенных элементов ограничены уровнем 10^{-5} - 10^{-6} %. Это связано с загрязнениями на стадиях пробоподготовки. Представлены варианты пробоподготовки с концентрированием примесей из германия и кремния отгонкой после химического превращения макрокомпонента в летучие соединения с уровнем загрязнений менее 10^{-9} - 10^{-11} г/г пробы.

Необходимой и важной стадией методики анализа является очистка поверхности аналитических навесок твердых проб и устройств для концентрирования примесей. Использование свежеприготовленных особочистых реактивов, специальных приспособлений для травления и финишной обработки поверхности позволило снизить уровень поверхностных загрязнений до величин не превышающих 10^{-11} - 10^{-12} г/см² для примесей распространенных элементов и меньших 10^{-12} - 10^{-13} г/см² для других примесей.

Реализованы способы концентрирования нелетучих примесей отгонкой матрицы, характеризующиеся низким значением поправки холостого опыта: непосредственно в графитовых электродах с насадками для дугового атомно-эмиссионного анализа без использования коллектора примесей; в виалах из ПФА (сополимер тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами) с получением концентрата примесей в небольшом объеме жидкости для анализа методами АЭС-ИСП, МС-ИСП, ААС-ЭТА; на поверхности анализируемой пробы для лазерной МС. Концентрирование выполняли отгонкой после химических превращений матрицы в летучие соединения в условиях парофазного автоклавного вскрытия пробы дифторидом ксенона или смесью кислот. Поправка контрольного опыта по распространенным примесям не превышает 10^{-9} - 10^{-10} г/г аналитической навески, при концентрировании примесей на поверхности анализируемой пробы – 10^{-10} - 10^{-12} г/г. Используемые способы подготовки позволили реализовать в сочетании с АЭС-ИСП, АЭС-дуга, ААС-ЭТА и лазерным МС методами пределы обнаружения примесей 10^{-6} - 10^{-12} %.

№ 370

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СТРУКТУРЕ УЧЕБНЫХ ДИСЦИПЛИН ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Разяпов А.З., Разумов В.А.

ФГУП «ИРЕА», г.Москва, anvarazyapov@yandex.ru

Современная экологическая наука и связанные с ней прикладные научно-технические направления приобретают в настоящее время особую актуальность и значимость в связи глобальными кризисными явлениями, обусловленными постоянным ростом уровня и масштабов загрязнений жизненно важных компонентов природных экосистем и биосферы в целом. Очевидно, что и учебные дисциплины экологической направленности должны в полной мере отражать эти проблемы, включая характеристику основных источников экологических угроз, моделирование негативных процессов, оценку возможных сценариев развития экологической ситуации и принятия обоснованных управленческих решений.

В программах обучения особое внимание в этой связи должно уделяться содержанию тех разделов, которые касаются всестороннего исследования состояния окружающей среды, создания условий, обеспечивающих экологическую безопасность, высокое качество жизни населения и рациональную систему природопользования. В этих разделах важное место должны занимать методы наблюдения и контроля многочисленных параметров и характеристик окружающей среды.

В докладе изложен многолетний опыт авторов по преподаванию методов аналитической химии применительно к экологии и рациональному природопользованию, которые составляет основу многоуровневых систем экологического мониторинга и контроля [1,2]. Показано, что в действующих системах мониторинга загрязнений атмосферного воздуха, объектов водной среды и почв широко используется богатейший арсенал современных физико-химических методов и аппаратурно-технических средств. В курсе лекций по этим дисциплинам приводится классификация методов контроля с изложением теоретических основ и потенциальных их возможностей. Дано определение ключевых понятий и терминов, используемых в области экологических измерений, контроля и мониторинга.

В программу обучения включена большая группа лабораторных методов анализа загрязнений, экспрессные методы и мобильные системы, а также методы и средства дистанционного зондирования. Кроме того, рассматриваются специальные методы и средства контроля такие, как биоиндикация и биотестирование, радиоэкологические методы, методы контроля физических факторов воздействия (шумы, электромагнитные излучения и др.). В структуре учебной дисциплины значительное место отведено проблемам промышленной экологии, методам и средствам контроля выбросов и сбросов загрязнений предприятиями энергетики, металлургии, химических и нефтехимических производств, мусоросжигательных заводов. Приведены перечни загрязняющих веществ, подлежащих обязательному контролю. Методические рекомендации по дисциплинам включают краткое изложение лекционного курса и семинарских занятий. Приведен список основной и дополнительной литературы, перечень тем курсовых работ и вопросы к экзаменационным билетам.

Литература

1. Разяпов А.З., Методы контроля и системы мониторинга загрязнений окружающей среды, М, Изд-во НИТУ «МИСиС», 2011.
2. Разумов В.А., Экология, Учебное пособие, М, ИНФРА-М, 2012.

ОРГАНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА
В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

¹Жданович О.А., ¹Разяпов А.З., ²Воронич С.С., ¹Пищиков Д.И., ²Пахомов Д.Е.

¹ФГУП «ИРЕА», г.Москва, anvarazyapov@yandex.ru

²Департамент природопользования и охраны окружающей среды г.Москвы, г. Москва

Научно-технические технологии, связанные с получением веществ и материалов высокой чистоты и обработки, требуют опережающего развития методов исследования компонентно-концентрационного состава примесей практически на всех стадиях процесса получения конечного продукта.

Методология создания системы эколого-аналитического мониторинга в технологии производства химических реактивов и высокочистых веществ, как и любых информационно-измерительных систем вообще, базируется на известных положениях системного анализа. Кроме того, важными являются принципы информационной совместимости, обеспечивающие единство информационного пространства, структурных связей между подсистемами и их функционирования, а также принцип комплексности и инвариантности, состоящие в том, что компоненты, элементы и звенья системы в целом и подсистем должны быть связанными и универсальными и др.

В докладе представлены исследования и разработки института ФГУП «ИРЕА» в области аналитического контроля, направленные на решение как технологических задач, так и экологических проблем. Институт выполняет работы в рамках Федеральных целевых программ по следующим важным направлениям: разработка и создание методов, освоение производства новых материалов и реактивов для здравоохранения и микробиологии; химия и технология новых промышленных соединений; экология и безопасность химических технологий и производств; химическая энергетика и ресурсосбережение; экологический мониторинг химической продукции.

Аппаратурно-методическая база института, таким образом, должна обеспечивать как технологический, так и экологический контроль производственных процессов. Основной задачей подсистемы экологического контроля (мониторинга) является исследование загрязняющих веществ, поступающих в природную среду производственными выбросами и сбросами, изучение уровня фонового загрязнения объектов окружающей среды.

Пробы природной среды могут содержать широкий спектр органических и неорганических веществ и характеризуются следующими свойствами: сложным и крайне неоднородным общим составом; отсутствием в большинстве случаев априорной информации об исходном вещественном составе; определенным «временем жизни», свойством «старения» и последующего видоизменения.

При изучении столь сложных объектов существенно возрастают объем и уровень исследований и экспериментов, причем при определении микропримесей токсичных и особо токсичных веществ значительно более жесткие требования предъявляются к аппаратурно-методической базе контроля в отношении выбора методов детектирования, разработки рациональных схем и алгоритмов обработки и анализа проб. Первостепенное значение приобретают вопросы пробоотбора и метрологического обеспечения измерений.

В настоящее время первая очередь аппаратурно-методического обеспечения подсистемы экологического контроля реализуется на опытном заводе ФГУП «ИРЕА» (г. Новомосковск, Тульской области).

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Кравец И.А., Герасимова Е.Л., Матерн А.И., Иванова А.В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
e.l.gerasimova@ustu.ru*

В настоящее время все большее внимание уделяется исследованиям в области антиоксидантных свойств различных объектов: пищевых продуктов, медицинских сред, лекарственных препаратов и др. В связи с этим создание доступных и информативных методов исследования антиоксидантной активности является весьма актуальной задачей. Целесообразным является использование электрохимических методов, как наиболее полно отвечающих природе явлений, происходящих в организме при возникновении окислительного стресса. Также помимо простоты, электрохимические методы выгодно отличаются невысокой стоимостью оборудования и реактивов.

Предложен потенциометрический метод определения антиоксидантной активности, основанный на использовании в качестве окислительной модели окисленной формы металла в составе комплексного соединения. За счет избытка окислителя в системе после прохождения химической реакции с антиоксидантами устанавливается равновесие между окисленной формой металла в комплексном соединении и образовавшейся восстановленной формой комплекса металла. Предложены два способа выполнения измерений: введение двукратной добавки анализируемого образца, и введение однократной добавки анализируемого вещества и последующей добавки реагента.

В исследованиях использовали роданид железа (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, т.к. данный комплекс достаточно хорошо растворим как в воде, так и во многих органических растворителях, что делает его потенциальным универсальным реагентом. Окислительно-восстановительные свойства данного комплекса исследованы методом циклической вольтамперометрии.

Правильность предложенного подхода подтверждена исследованиями модельных растворов антиоксидантов фенольной и тиоловой природы в водных средах (глутатион, цистеин, гидрохинон, аскорбиновая кислота и др.). Также проведены исследования растворов α -токоферола в хлороформе.

Таким образом, разработанный метод позволяет проводить анализ в различных средах, т.к. расширяет круг используемых реагентов и исследуемых объектов. Метод является достаточно перспективным для исследования антиоксидантных свойств различных объектов гидрофильной и липофильной природы.

«Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ»

Голуб А.Я., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург*

Aleksey.Golub@usu.ru

Определение следовых количеств платиновых металлов затруднено недостаточной чувствительностью большинства методов химического анализа. Это обуславливает необходимость предварительного концентрирования платиноидов. Одновременно с этим многокомпонентность состава аналитов требует отделения микрокомпонентов от сопутствующих металлов, а также разделения близких по свойствам благородных металлов.

В качестве сорбента для извлечения платины и палладия из растворов предложен впервые синтезированный «золь-гель»-методом в Институте органического синтеза УрО РАН полисилоксан, химически модифицированный тиомочевинной. Химическая природа привитых групп определяет высокое сродство сорбента к «мягким» кислотам Льюиса, к которым относятся благородные металлы.

Установлено, что платина (IV) извлекается при комнатной температуре сорбентом из кислых растворов (рН 2), с высоким значением коэффициента распределения ($\lg D = 3$). Максимальное извлечение палладия (II) достигается при рН 6,5-7,0 ($\lg D = 3,3$). Палладий также сорбируется и из более кислых растворов: при рН 2 коэффициент распределения составляет 3 порядка. Очевидно, разделение этих платиноидов представляет определенную сложность.

Следует отметить, что в условиях эксперимента (при исходной концентрации металлов 10^{-4} моль/дм³) достигается количественная сорбция платины (IV), однако степень извлечения палладия (II) не превышает 42 %.

Платина (IV) при оптимальной кислотности среды находится в растворе в виде хлоридных комплексов, поэтому может сорбироваться за счет ионного обмена с протонированными анионообменными аминогруппами. В то же время палладий при рН 7 образует устойчивые катионные гидроксокомплексы, а при рН 2 существует в виде аквахлоридных координационных соединений. Аквахлоридные и гидроксокомплексы платиновых металлов отличаются высокой степенью кинетической инертности в реакциях внутрисферного замещения лигандов. Это объясняет недостаточную степень связывания с группами сорбента иона палладия, который, в отличие от платины, не способен взаимодействовать в кислой среде по ионообменному механизму.

Увеличение температуры сорбционной среды до 85 °С закономерно способствует возрастанию коэффициента извлечения металла практически до 100 % за счет повышения лабильности комплексных аквахлоридов.

Таким образом, платина (IV) может быть количественно сорбирована из растворов при комнатной температуре, при этом большая часть палладия будет оставаться в водной фазе и извлекаться при последующем нагревании реакционной среды.

В совокупности с регулированием кислотности среды контроль температуры раствора может обеспечить эффективность разделения близких по свойствам платиновых металлов, что даст возможность разработать методику сорбционно-спектроскопического определения платины и палладия в многокомпонентных объектах.

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ДИСПЕРСИИ ПРОБЫ
В ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОМ МЕТОДЕ ПО ЕДИНИЧНОМУ ПИКУ

Кузнецов В.В., Земятова С.В.

*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, Москва, kuzn@muctr.ru*

В проточно-инжекционном анализе (ПИА) большую роль играет коэффициент дисперсии пробы D , определяющий ее физическое разбавление в потоке носителя и оказывающий прямое влияние на параметры выходного пика и на эффективность всей проточной системы в целом [1, 2]. Основатели ПИА определили коэффициент дисперсии как меру физического разбавления пробы в потоке носителя:

$$D = c_0 / c_{\text{макс}},$$

где c_0 – концентрация компонента без эффекта разбавления его раствора носителем, $c_{\text{макс}}$ – концентрация компонента, отвечающая максимуму регистрируемого пика.

Для практического определения D необходимо выполнить два измерения в проточной системе – первое, отвечающее регистрации постоянного сигнала при прокачивании раствора какого-либо вещества через проточную систему, например, красителя при спектрофотометрическом детектировании сигнала, позволяющее оценить c_0 ; и второе, реализуемое при инъекции пробы определенного объема того же самого раствора в поток носителя, что приводит к величине $c_{\text{макс}}$ [3]. Подобная процедура приводит к увеличению расхода реагентов и времени. В то же время в самом зарегистрированном пике уже имеется необходимая для оценки D информация.

Площадь выходного пика F может быть определена как:

$$F = \int_0^t c dt,$$

где c – текущая концентрация.

Количество вещества, отвечающее площади выходного пика равно $F \cdot u$, где u – объемная скорость потока носителя. С другой стороны, прямоугольная функция ввода пробы позволяет определить количество введенного в систему вещества X как $n(X)$:

$$n(X) = c_0 V_S,$$

где V_S – объем инжестируемой пробы.

Из равенства $u \cdot F = n(X)$ и определения D следует:

$$D = \frac{c_0}{c_{\text{макс}}} = \frac{u \int_0^t c dt}{V_S c_{\text{макс}}} = \frac{u \int_0^t h dt}{V_S h_{\text{макс}}},$$

где t – полное время регистрации пика, h – регистрируемый аналитический сигнал, $h_{\text{макс}}$ – сигнал отвечающий максимуму пика.

Величина F может быть найдена с использованием программного обеспечения прибора или обработкой соответствующего файла в пакете MathCad, что позволяет в совокупности с необходимыми экспериментальными данными оценить величину коэффициента дисперсии пробы по одному зарегистрированному пику.

1. Ruzicka J., Hansen E.H. Flow Injection Analysis. New York: Wiley-Interscience. 1981. P.33.
2. Advances in flow analysis. Ed. M.Troyanowicz. Weinheim. 2008. Wiley-VCH. P. 33.
3. Karlberg B., Pacey G.E. Flow injection analysis. A practical guide. Amsterdam, Oxford, New York, Tokio. Elsevier. 1989. P. 16.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-03-00340-а.

№ 377

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ В ВОДЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ
КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Каменцев М.Я, Москвин Л.Н., Якимова Н.М., Мамедова С.Н
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
moskvinln@yandex.ru

Определение микроконцентраций хлорид- и сульфат-ионов в воде высокой чистоты (ВВЧ) является актуальной задачей в первую очередь при контроле её качества на объектах атомной энергетики. Превышение нормируемых значений концентраций, таких анионов как Cl^- и SO_4^{2-} способствует локальным видам коррозии аустенитных сталей, являющихся на них основным конструкционным материалом. Основной технологией водоподготовки при получении ВВЧ является ионообменная деионизация. Она обеспечивает полноту извлечения ионных примесей, присутствующих в исходной воде, но при этом в конечном продукте появляются примеси сульфат- или хлорид-ионов, образующиеся в результате деструкции ионообменных смол. Сульфата - при деструкции функциональных групп катионитов, хлорида в результате гидролиза хлорметиленовых групп в матрицах анионитов.

В настоящее время для определения указанных аналитов преимущественно применяется метод ионной хроматографии (ИХ), предел обнаружения которого находится на уровне единиц мкг/л.

В качестве альтернативного метода определения микрограммовых концентраций хлорид- и сульфат-ионов в ВВЧ предлагается метод капиллярного электрофореза (КЭ), обладающего по сравнению с ИХ такими преимуществами как экспрессность и относительно низкая стоимости приборов.

Авторами доклада разработана методика определения микроконцентраций хлорид- и сульфат-ионов в воде высокой чистоты методом капиллярного электрофореза. Для косвенного фотометрического детектирования использован ведущий электролит на основе хромат-иона. Ввод пробы – электрокинетический. Для увеличения воспроизводимости использован метод внутреннего стандарта, оптимизированы условия ввода пробы с усилением поля с "водной пробкой". Методика протестирована на образцах дистиллированной, бидистиллированной и деионизованной воды. Правильность полученных при анализе результатов подтверждена методом "введено–найдено". Диапазон определяемых концентраций составляет 1-50 мкг/л для хлорида и сульфата, предел обнаружения 0,3 мкг/л. Время выполнения одного анализа составляет 4-5 минут.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ МАТРИЦ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫМ МАТЕРИАЛОМ,
ДЛЯ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ЖИДКОСТНОЙ АБСОРБЦИИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА

Бугайченко А.С., Родинков О.В., Москвин Л.Н..

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, г. Санкт-Петербург, e-mail: alexandrastepanjuk@gmail.com

При выделении из газовых сред реакционноспособных органических веществ наиболее предпочтительной является жидкостная хемосорбция аналитов с образованием их нелетучих производных в растворе при взаимодействии с реагентом. Наиболее эффективным способом осуществления массообменных процессов в системе жидкость – газ является хроматомембранный, реализуемый в бипористой матрице из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Макропоры, в качестве которых выступают зазоры между гранулами ПТФЭ, заполняются абсорбирующим раствором. Гранулы содержат открытые микропоры, по которым перемещается анализируемый воздух, который подается в матрицу и выводится из нее через микропористые мембраны. После пропускания определенного объема анализируемого воздуха жидкий абсорбент с выделенными аналитами вытесняется их хроматомембранной ячейки (ХМЯ) новой порцией абсорбирующего раствора и анализируется.

С целью оценки влияния адсорбции на эффективность хемосорбционного выделения сорбатов была изучена абсорбция из потока азота ацетона и метилэтилкетона водным раствором NaHSO_3 в идентичных хроматомембранных ячейках с немодифицированной и композиционной матрицей, содержащей 5 % (масс.) активного угля БАУ. Было установлено, что введение в матрицу адсорбента действительно приводит к значительному увеличению объемов до проскока сорбатов. Причем это увеличение для метилэтилкетона в несколько раз больше, чем для более слабо абсорбируемого ацетона. В случае немодифицированной матрицы менее растворимый в воде метилэтилкетон, у которого коэффициент распределения между жидкой и газовой фазой меньше, чем у ацетона, удерживается слабее последнего.

Как показали результаты проведенных нами исследований, объем раствора NaHSO_3 , необходимый для количественной десорбции незначительно различается в случае элюирования сорбированного ацетона водным раствором бисульфита из композиционной матрицы и матрицы, не модифицированной активным углем. Это можно объяснить тем, что реакция между ацетоном и бисульфитом протекает в растворе, который находится в макропорах матрицы, в то время как активный уголь находится в микропорах и практически не контактирует с раствором.

Хроматомембранная абсорбция на композиционной матрице легла в основу разработанной схемы определения микроконцентраций ацетона в воздухе, основанной на фотометрировании продукта взаимодействия ацетона с салициловым альдегидом в щелочной среде. Методика позволяет определять содержание ацетона в атмосферном воздухе, начиная с концентрации $0,1 \text{ мг/м}^3$, что составляет $0,3 \text{ ПДК}$, с относительной погрешностью менее 25 % при продолжительности стадии абсорбционного выделения 10 мин с расходом анализируемого воздуха $0,5 \text{ л/мин}$.

Таким образом, композиционные поверхностно-слоистые сорбенты и хроматомембранные матрицы позволяют существенно расширить функциональные возможности сорбционного и хроматомембранного выделения и концентрирования летучих органических веществ при анализе газовых сред.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00655а).

ПОИСК СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАБОЛИТОВ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Разважная О.В., Чепелянский Д.А., Бурмыкин Д.А., Ревельский А.И., Ревельский И.А.
Химический факультет Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова, Москва, razvazhnaya@gmail.com*

В настоящее время активно ведутся работы по исследованию метаболома человека. Информация о метаболитах позволяет сформировать более целостное представление о процессах, происходящих в организме. Полученные данные могут быть использованы для ранней диагностики и мониторинга течения различных заболеваний. Одним из методов определения метаболитов является газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС). В состав метаболитов часто входит одна или несколько полярных групп, поэтому при их определении методом ГХ/МС необходима стадия дериватизации. Дериватирующие реагенты оказывают неблагоприятное воздействие на ГХ/МС систему, поэтому обычно в хроматограф вводят разбавленную пробу с делением потока, что приводит к снижению чувствительности.

В связи с этим задача удаления избытка дериватирующего реагента после проведения реакции, а также концентрирования и отделения полученных производных для их последующей регистрации и идентификации методом ГХ/МС является актуальной. Для решения поставленной задачи предложено использовать замену растворителя: в токе инертного газа удаляли избыток дериватирующего реагента, к сухому остатку добавляли инертный легколетучий растворитель — метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Возможности применения замены растворителя рассматривали на примере производных нуклеозидов. Показано, что все полученные производные стабильны в МТБЭ не менее часа, а производные уридина — как минимум в течение недели. При замене растворителя минимизируется негативное воздействие дериватирующей смеси на ГХ/МС систему, возможен ввод без деления потока, а также ввод больших по объему проб, что позволяет снизить предел обнаружения. Однако при замене растворителя необходимо проверять стабильность полученных производных в МТБЭ, возможны потери производных, близких по летучести к дериватирующему реагенту. Этих недостатков лишен другой предложенный подход — применение хромадистилляции для отделения и концентрирования производных. Хромадистилляция — метод разделения веществ в результате многократных актов перераспределения разделяемых компонентов между насыщенным паром и пленкой конденсированной жидкости при испарении этой жидкости потоком газа-носителя. Для исследования хромадистилляционного поведения дериватирующих смесей перед капиллярной колонкой газового хроматографа установили хромадистилляционную колонку (полый капилляр без неподвижной фазы, 2 м×0.25 мм). Сигнал дериватирующего реагента детектируется в виде ступени. Производные, менее летучие, чем дериватирующий реагент, переходят в хроматографическую колонку узкой зоной только после полного испарения реагента из капилляра. Изучено поведение и подобраны условия для нескольких дериватирующих смесей, показана принципиальная возможность удаления дериватирующего реагента и концентрирования производных методом хромадистилляции. Предложено несколько подходов для подобного концентрирования вне ГХ системы.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЦЕФАЛЕКСИНА И АМОКСИЦИЛЛИНА С МЕДЬ-СЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Никифорова И.А.¹, Сметанина Н.Ю.², Логинова Е.В.¹

¹*Омский государственный педагогический университет, г. Омск*

²*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск*

E-mail: i_nikiforova@mail.ru

Разработка методов определения антибиотиков в составе лекарственных и биологических образцов входит в число актуальных аналитических задач. Современный метод количественного определения β -лактамных антибиотиков – высокоэффективная жидкостная хроматография. В то же время существует потребность в более простых, доступных и экспрессных методах, один из которых – потенциометрия. Для определения антибиотиков рядом авторов предложены ИСЭ, мембраны которых обычно содержат определяемый антибиотик; электроды такого типа не выпускаются серийно и имеют ограниченный срок службы. При этом не до конца реализованы аналитические возможности традиционных катион-селективных электродов с кристаллическими мембранами и мембранами на основе халькогенидных стекол, которые могут быть применимы для титрования антибиотиков при условии комплексообразования с потенциал-определяющим катионом.

В настоящей работе потенциометрическое титрование с медь-селективными индикаторными электродами использовали для количественного определения β -лактамных антибиотиков – цефалексина и амоксициллина. Растворы антибиотиков в среде буферного раствора титровали стандартным раствором нитрата меди(II). Подобраны условия получения кривых титрования типичной сигмоидной формы, с одним выраженным скачком, соответствующим стехиометрическому соотношению металл:лиганд.

Методами потенциометрического титрования и спектрофотометрии установлено образование комплексов с катионами меди(II) состава ML_2 в случае цефалексина при pH 9 и состава ML для амоксициллина при pH 6, определены константы устойчивости комплексов.

Найденное по результатам потенциометрического титрования содержание антибиотика согласуется с введенным его количеством и результатами определения йодометрическим и спектрофотометрическим методами. Титрование с относительной погрешностью, не превышающей 3%, возможно при концентрации цефалексина $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$ М, амоксициллина – $2 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$ М. Метод может быть использован при определении цефалексина и амоксициллина в составе различных лекарственных форм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ И ФИТОПРЕПАРАТОВ МЕТОДОМ РФА ПВО

*Моногарова О.В.*¹, *Осколок К.В.*¹, *Чапленко А.А.*², *Захаренкова С.А.*²
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
¹химический факультет и ²факультет фундаментальной медицины, г. Москва
E-mail: a.a.chaplenko@yandex.ru; o.monogarova@mail.ru

В последнее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к лечебным свойствам растений. Биологически активные вещества содержатся в растительном сырье в естественных комплексах, прошедших длительный биологический фильтр сбалансирования, и не являются чужеродными для человеческого организма. Именно в этом и заключается их лечебная ценность и эффективность. Высокой биохимической активностью обладают микроэлементы. Они оказывают существенное влияние на обмен веществ в организме и являются главными катализаторами внутриклеточных процессов. Некоторые лекарственные растения содержат значительные количества микроэлементов, что позволяет целенаправленно применять их для профилактики и лечения различных заболеваний. Кроме того, их широко используют в так называемых биологически активных добавках (БАД). При этом очень важно, чтобы содержания микроэлементов в БАД не превышали предельно допустимые концентрации (ПДК) [1]. Однако достоверная информация о полном микроэлементном составе как лекарственного растительного сырья, так и БАД практически отсутствует, поскольку значения ПДК микроэлементов в этих объектах не регламентированы Государственной Фармакопеей XI. Поэтому определение микроэлементного состава растительных сборов и фитопрепаратов является весьма актуальной задачей.

Для её решения используют высокочувствительные, селективные и экспрессные методы одновременного многоэлементного анализа. В этой области по совокупности аналитических возможностей лидерство удерживают методы оптической атомной спектроскопии и масс-спектральные методы. К сожалению, их применение невозможно без весьма трудоёмкой и длительной пробоподготовки, что неизбежно увеличивает погрешность результатов, продолжительность и стоимость анализа. Отдельную проблему представляет собой изготовление адекватных образцов сравнения.

В качестве альтернативы перечисленным методам в настоящей работе предложено использовать метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). К преимуществам этого метода при определении микроэлементного состава растительного лекарственного сырья и фитопрепаратов следует отнести высокую чувствительность, широкий диапазон определяемых содержаний, возможность выполнения одновременного многоэлементного анализа как жидких, так и твёрдых проб малого объёма способом внутреннего стандарта без использования образцов сравнения. Измерения проводили на спектрометре РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия). При проведении эколого-фармакогностических исследований показана возможность эффективного применения метода РФА ПВО для определения содержания микроэлементов (Cd, Co, Mn, Cu, Zn, As, Se, Sr, Pb, Cr) в различных лекарственных формах (настои, отвары, экстракты, настойки), изготовленных из растительного сырья.

1. СанПиН 2.3.2.1078-01 от 06.11.2001. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Москвы

ОЦЕНИВАНИЕ И КОНТРОЛЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Пономарева О.Б., Кропанев А.Ю., Степанов А.С., Шпаков С.В., Тоболкина Н.В.
ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург, ponomareva@uniim.ru

Одной из основных задач, стоящих перед разработчиками методик измерений и их пользователями, является обеспечение точности результатов измерений, получаемых в соответствии с процедурами измерений, регламентированными нормативными документами на методики измерений.

В соответствии с Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» методика измерений это совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

Методики количественного химического анализа (КХА) являются разновидностью методик измерений, представляя собой их частный случай - методики аналитических измерений.

В общем случае методики КХА включают в себя стадии подготовки пробы к анализу, измерений аналитических сигналов (промежуточных измерений) и их обработки, построение градуировочной зависимости, вычисления результата анализа, функционально связанного с результатами измерений аналитических сигналов. Каждая из этих стадий имеет свой вклад в показатель точности. Для помощи разработчикам методик и метрологам, проводящим установление показателей точности методик КХА, с учетом возможности их оценивания и представления в виде характеристики погрешности или показателя неопределенности (в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений») специалистами ФГУП «УНИИМ» были пересмотрены РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». В настоящее время взамен их действуют РМГ 61-2010.

Задачей, стоящей перед пользователями методик КХА, является подтверждение соответствия получаемых результатов измерений установленным требованиям, в том числе требованиям к точности измерений, то есть установленным при разработке и аттестации методик КХА значениям показателя точности. Эта задача решается в процессе контроля точности результатов рабочих измерений. Подспорьем аналитикам для решения поставленного вопроса является РМГ 76-2004 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». В настоящее время документ пересматривается, разработана окончательная редакция рекомендаций. Задачами пересмотра документа являются:

- внедрение концепции неопределенности при контроле показателей качества результатов анализа;
- внесение изменений в изложение документа и конкретные алгоритмы контроля качества результатов КХА с учетом вновь введенных стандартов, пересмотренных рекомендаций РМГ 61–2010 и опыта применения РМГ 76–2004.

В докладе будут отражены алгоритмы оценки и контроля показателей точности, приведенные в пересмотренных РМГ 61 и РМГ 76.

№ 384

ЭТААС ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ Fe₃O₄

Мартынов Л.Ю., Кощеева И.Я., Кубракова И.В.
ГЕОХИ РАН, Москва, kubrakova@geokhi.ru, nmlab@geokhi.ru

Перспективной возможностью совершенствования аналитических схем определения следов элементов, включающих сорбционное концентрирование, является развитие твердофазной экстракции и как одного из ее вариантов – магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ). В работе [1] описано получение магнитного сорбционного материала на основе высокодисперсного магнетита (Fe₃O₄), модифицированного 3-меркаптопропионовой кислотой (МПК), изучены его физико-химические свойства и оценены сорбционные возможности.

Синтезированный сорбент (Fe₃O₄-МПК) в сочетании с ЭТААС применен для определения следовых количеств свинца в природных водах. Установлено, что Pb(II) с концентрацией на уровне 2-10 мкг/л количественно извлекается в течение 10 мин в диапазоне рН от 3.0 до 8.0 из объема 50-1000 мл при навеске сорбента 30-50 мг. Коэффициент распределения свинца K_d равен $1 \cdot 10^7$ мл/г ($V/m=10000$), что выше соответствующих значений для аналогичных ТФЭ.

С целью получения жидкого концентрата исследована природа элюирующего раствора, температура и время элюирования. В качестве оптимального элюента выбрана 0.05M HNO₃, которая позволяет в течение 10 мин количественно десорбировать аналит в объем 5-7 мл. При этом получаемый элюат, содержащий свинец, практически свободен от примесей макрокомпонентов, что существенно расширяет возможности выбора метода определения аналитов.

Методом ЭТААС оценена возможность аналитического использования сорбента для анализа вод с различной минерализацией. Установлено, что в выбранных условиях солесодержание от 0.3 до 10 г/л не препятствует количественной сорбции-десорбции свинца, при этом обеспечивается определение свинца в воде значительно ниже уровня ПДК (30 мкг/л).

Таким образом, показано, что полученный сорбционный материал может быть использован для количественного концентрирования следов тяжелых металлов из водных сред сложного состава. Благодаря магнитным свойствам его применение резко повышает эффективность статического режима сорбции, облегчая и ускоряя отделение сорбента от раствора, и может служить основой для создания новых экспрессных схем аналитического контроля состава водных объектов.

Работа выполнена при поддержке программы №9 президиума РАН

1. И.В. Кубракова, И.Я.Кощеева, Д.В.Пряжников, Л.Ю.Мартынов, М.С.Киселева, О.А.Тютюнник. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журн. аналит. химии. 2013 (в печати).

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Горбатенко А.А., Ревина Е.И.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва,
gorby@laser.chem.msu.ru*

Интерес к чувствительным методам определения редкоземельных элементов (РЗЭ) в последнее время значительно увеличился в связи с их возросшим научным и технологическим значением. Области их применения включают электронику, оптоэлектронику, производство сверхпроводников, сверхпроводящих магнитов, кристаллофосфоров, лазеров, перезаряжаемых гидридных батарей, искусственных алмазов, стекол и керамик. В клинической диагностике комплексы ионов лантаноидов используются в качестве люминесцентных меток в иммунофлуоресцентном анализе. Поэтому актуальность разработки чувствительных и селективных методов определения РЗЭ несомненна.

В представленном докладе рассмотрены современные инструментальные методы определения РЗЭ, наиболее успешно используемые в аналитической практике. Проведено сравнение аналитических и метрологических характеристик различных методов анализа, среди которых выделяются атомно-абсорбционная, эмиссионная и рентгеновская флуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, нейтронно-активационный анализ.

Следует отметить, что вклад различных методов, применяемых у нас в стране и за рубежом, неодинаков. Это связано, по-видимому, с исторической традицией, а также с неодинаковым финансовым обеспечением аналитических лабораторий.

Предпринята попытка прогноза перспектив различных инструментальных методов в данной области химического анализа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
НА РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ПОСЛОЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ЛАМПЕ
ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ИСТОЧНИКОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Химюк Я.Я., Насакина Е.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, engaer@rambler.ru

Значительный эффект на искажение результатов анализа может оказывать качество поверхности раздела анализируемого образца и покрытия. Особенно это касается исследований взаимодиффузии компонентов матрицы и покрытия. Отсутствие учёта шероховатости подложки может привести к неправильным выводам. Поэтому важно учитывать этот фактор как при определении профиля концентрации в тонких пленках, так и при определении толщины покрытия.

В работе исследовано влияние шероховатости поверхности на форму аналитических кривых при количественном послойном анализе с помощью высокочастотного источника переменного тока.

Для исследования были использованы образцы легированной стали, шероховатость поверхности которых специально задавалась при помощи различных классов шкурки (80 – 1200 ед.) и алмазной пасты с размером абразивных частиц 3 и 1 мкм. Перед нанесением на образцы титанового покрытия, их шероховатость была измерена на лазерном профилографе и оценена по ГОСТ 2789-73 "Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики". Для количественной оценки шероховатости была использована высота неровностей профиля по десяти точкам R_z – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины:

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 |H_{i\max}| + \sum_{i=1}^5 |H_{i\min}| \right) \quad (1)$$

После измерения шероховатости на стальные образцы методом магнитронного напыления на многофункциональной вакуумной установке для нанесения покрытий физическими газофазными методами TORR International DYKY multitool было нанесено покрытие титана и проведён количественный послойный анализ на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A с высокочастотным источником переменного тока. В результате исследований был получен график зависимости коэффициента шероховатости F от высоты неровности профиля R_z , позволяющий оценивать шероховатость поверхности подложки по результатам количественного послойного анализа.

Проведённые исследования показали наличие линейной зависимости коэффициента шероховатости F от высоты неровности профиля R_z . Показано, что при соблюдении оптимальных условий контроля плазмы тлеющего разряда метод позволяет оценить шероховатость поверхности раздела «покрытие-матрица» и сделать выводы о возможной взаимной диффузии покрытия в подложку.

№ 387

НАТИВНЫЕ ПОЧВЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ КАК СРЕДСТВО ВНУТРЕННЕГО АУДИТА И ВНЕШНИХ ПРОВЕРОК В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Кураמיшина О. И., Макаева С.А.
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск,
trub12@mail.ru

Одним из важнейших компонентов экологической среды являются почвы. Контроль качества почв осуществляют экоаналитические и агрохимические лаборатории (АЛ). Качество анализа объектов окружающей среды характеризуется точностью полученных результатов. Повышение и достижение требуемой точности результатов невозможно без стандартных образцов состава и свойства веществ и материалов, которые являются основным средством обеспечения единства измерений. Однако лаборатории не всегда имеют возможность приобретения стандартного образца, поэтому разрешено использовать в качестве образца для контроля специально созданные образцы. В качестве образцов для контроля почв различного генезиса используют естественные почвенные матрицы, так называемые нативные образцы.

Нативные почвенные образцы выступают средством внутреннего аудита в ходе проведения работ по установлению показателей качества методик измерений при реализации их в АЛ, при реализации алгоритмов оперативного контроля качества получаемых результатов; внешних проверок – при проведении межлабораторных сравнительных испытаний.

В ходе выполнения работы созданы нативные почвенные образцы, часть которых метрологически аттестована на содержание тяжелых металлов (меди, кадмия, цинка и свинца) и основных агрохимических показателей, другая часть – применена для оценивания метрологических характеристики методик измерений. В качестве примера в таблице приведены значения некоторых установленных показателей качества (таблица).

Таблица

Показатели качества МИ содержаний подвижных соединений марганца и хлорид-ионов при реализации методик в лаборатории

Определяемый компонент (НД на МИ)	Диапазон определения	Показатель воспроизводимости, %		Показатель точности, %	
		$\sigma_{R(\text{прак})}$	$\sigma_{R(\text{МИ})}$	$\pm\delta_{\text{прак}}$	$\pm\delta_{\text{МИ}}$
Подвижные соединения марганца (ГОСТ Р 50682)	(20 - 100) мг/кг почвы	24	40	18	20
	св. 100 мг/кг почвы	15	30	13	15
Хлорид-ионы (ГОСТ 26425)	(0,5 – 2,0) ммоль/100г почвы	25	30	14	15
	св.(2 – 50) ммоль/100г почвы	8	10	4	5

Таким образом, отобрано, подготовлено и исследовано 10 почвенных образцов: 3 – по алгоритму оценивания метрологических характеристик методик измерений, 7 – аттестованы по основным агрохимическим показателям (рН солевой и водной вытяжек, содержание гумуса, подвижных соединений фосфора, марганца, содержание сульфат-, хлорид-ионов, ионов магния, кальция) и содержанию подвижных форм тяжелых металлов подвижных форм свинца, меди, цинка, кадмия).

ЧЕЛОВЕЧЕСКИЙ ФАКТОР И ЧЕЛОВЕЧЕСКИЕ ОШИБКИ
В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Карпов Ю.А.¹, Барановская В.Б.¹, Кусельман И.И.²

¹ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва,

karпов@giredmet.ru, bara@giredmet.ru

²Национальная физическая лаборатория Израиля, г. Иерусалим,

ilya.kuselman@economy.gov.il

Значение и масштабы химического анализа веществ и материалов непрерывно растут. Неотъемлемой частью этого роста является применение новых методов, приборов, автоматизация и информатизация аналитических работ. Лейтмотивом в этом процессе становится замена человеческого труда современными компьютеризированными приборами и лабораторными информационными системами. Те же тенденции наблюдаются и в других наукоемких областях современной науки и производства.

Несмотря на огромный прогресс в деле создания новой техники и технологий наблюдаются различного рода срывы, ошибки, аварии, а иногда и катастрофы. Исследование источников аварий и катастроф показывает, что их причиной обычно становится сочетание целого ряда технических, природных и сопутствующих факторов, но доминирующим чаще всего объявляют человеческий. Все эти проблемы относятся и к химическому анализу с очень широким спектром последствий получения неправильных результатов.

Часто при переводе с английского языка слова «человеческие ошибки» (“human errors”) заменяют словами «человеческий фактор». С нашей точки зрения, эти слова не полностью тождественны – человеческий фактор – это очень широкое понятие, а ошибки являются лишь его составной частью.

Поэтому, в данном докладе предложено человеческим фактором считать глобальный аспект этого понятия, охватывающего все этапы жизненного цикла химического анализа и человеческую (субъективную) составляющую этих этапов, включающий формулирование требований к составу исследуемого вещества, к метрологическим характеристикам метода анализа, его экспрессности, селективности, универсальности, стоимости, к наличию методик анализа, к инфраструктуре лаборатории.

В этом случае человеческий фактор может быть как положительным явлением (если все перечисленное выше сделано хорошо), так и отрицательным (если отдельные требования к процессу анализа не выполняются).

Таким образом, рассмотрение проблемы человеческого фактора в аналитической химии можно провести в двух ракурсах – глобальном, с учетом всех стадий аналитического контроля от постановки задачи и пробоотбора до конечного результата, уровня образования и способностей участников работы, качества аппаратуры и методического обеспечения; и частном, типовом, с учетом индивидуальных ошибок исполнителя за счет отклонений от регламентируемых процедур анализа.

№ 389
ЭКСТРАКЦИОННЫЙ СПОСОБ ПРОБОПОДГОТОВКИ
ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕД ИХ ЭЛЕМЕНТНЫМ АНАЛИЗОМ

Марютина Т.А.¹, Мусина Н.С.^{1,2}

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,*

t_maryutina@mail.ru

²*ООО «РН-ЦИР», Москва*

Известно, что в результате переработки нефти большая часть металлов, входящих в ее состав, скапливается в высоковязких фракциях, так называемых тяжелых нефтяных остатках (ТНО). Таким образом, ТНО могут рассматриваться как потенциальное сырье для получения таких металлов, как никель, медь, ванадий.

В настоящей работе авторами предложен и апробирован способ пробоподготовки тяжелых нефтяных остатков (ТНО), характеризующихся высокой вязкостью (более 700 мм²/с при 100⁰С), для изучения его элементного состава. Показана принципиальная возможность определения в ТНО металлов, являющихся каталитическими ядами, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) при введении в прибор раствора анализируемого образца в органическом растворителе. Выбраны оптимальные параметры работы АЭС-ИСП, органический растворитель и способ растворения ТНО для их последующего элементного анализа. При пробоподготовке прямым растворением образца ТНО в растворителях с последующим анализом раствора методом АЭС-ИСП в отличие от автоклавного разложения не удалось определить Сг и РЬ, что связано с недостаточной чувствительностью определения метода и высокой степенью разбавления ТНО.

Возможности экстракционного выделения металлов из нефти были показаны при использовании вращающихся спиральных колонок (ВСК). Применение на стадии пробоподготовки ВСК позволяет осуществлять концентрирование элементов из нефти в водную фазу, что позволяет решить проблему определения Сг и РЬ в ТНО. Проведен сравнительный элементный анализ тяжелых нефтяных остатков Черниговской, Шпаковской и Самарской нефти методом АЭС-ИСП с использованием для пробоподготовки автоклавного разложения, разбавления органическим растворителем и ВСК.

Полученная информация об элементном составе ТНО, образующихся на различных стадиях нефтепереработки, и возможность экстракционной очистки ТНО от металлов позволит определить рациональные пути переработки ТНО и перевести их из разряда отходов в сырье для производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-03-00856-а.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛАТОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЕРМОДЕСОРБЦИЕЙ

Покрышкин С.А., Боголицын К.Г., Косяков Д.С.
Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В.Ломоносова, Архангельск
serge.physchem@yandex.ru

Эфиры ортофталевой кислоты применяются в целлюлозно-бумажной промышленности как пластификаторы при проклейке, а также как компоненты лакокрасочных и полимерных покрытий. Известно, что фталаты характеризуются высокой токсичностью и способны вызывать сбои в работе эндокринной системы у детей. В связи с этим, в настоящее время содержание фталатов в бумаге и картоне жестко нормируется и актуальной является проблема создания надежных аналитических методов контроля данных токсикантов.

Основная проблема определения фталатов в их высоком содержании в лабораторных растворителях, пластмассовой посуде и даже воздухе лаборатории. Поэтому основным ограничением чувствительности методов определения является фоновое содержание фталатов, а не чувствительность аппаратуры. В связи с этим наиболее перспективными являются методики определения фталатов, основанные на минимальной пробоподготовке.

Нами предложен метод газовой хромато-масс-спектрометрии с термической десорбцией для непосредственного определения фталатов в картоне без проведения предварительной экстракции. Показано, что градуировочные зависимости для основных фталатов описываются уравнением вида $y = ax^2 + bx$. Коэффициенты уравнений, относительная погрешность и пределы обнаружения семи важнейших фталатов в упаковочной бумаге приведены в таблице.

Соединение	Диапазон содержаний, мг/кг	Коэффициенты		Погрешность, %	Предел обнаружения, мкг/кг
		a	b		
Dimethylphthalate	0.1-5	-51,3	26951,7	28	4
Diethylphthalate	0.1-5	12,1	30265,2	12	1
Di-n-butylphthalate	0.1-5	205,4	36221,4	21	1
Benzyl butyl phthalate	0.25-12.5	164,1	4774,9	42	119
Bis (2-ethylhexyladipate)	1.2-60	2,5	14284,8	22	37
Bis (2-ethylhexyl) phthalate	0.25-12.5	118,1	23049,5	21	4
Diocetyl phthalate	0.65-32.5	64,8	24269,0	37	9

Разработанный подход апробирован на реальных образцах целлюлозно-бумажной продукции.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова.

СВЯЗЬ СТЕПЕНИ АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАМЕНАХ
С ЭНЕРГИЕЙ ДИССОЦИАЦИИ ИХ МОНООКСИДОВ

Горбатенко А.А., Ревина Е.И.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва,
gorby@laser.chem.msu.ru*

Спектрометрия пламени давно используется для целей элементного анализа различных объектов. Это обусловлено рядом достоинств пламенных атомизаторов, к числу которых следует отнести высокие экспрессность и воспроизводимость, простоту конструкции и низкую стоимость обслуживания. Одним из основных недостатков пламенной спектрометрии, существенно ограничивающим аналитические возможности метода, следует признать относительно низкую температуру атомизаторов, при которой формируется аналитический сигнал. В этих условиях ряд так называемых трудноатомизируемых элементов образует в пламенах устойчивые молекулы, что в значительной мере снижает концентрацию свободных атомов и препятствует определению этих элементов.

Наиболее надежным способом теоретической оценки степени атомизации элементов в пламенах является термодинамический расчет, однако для многих элементов термодинамические данные неполны или отсутствуют. Поэтому для такой оценки предложено использовать величину энергии диссоциации D_0^0 , при этом мы полагаем, что с ее ростом степень атомизации должна уменьшаться. Для подтверждения этой гипотезы рассмотрена зависимость предела обнаружения ряда элементов различными методами спектроскопии пламени в виде атомов от D_0^0 молекул их монооксидов.

В целом, существует тенденция к росту предела обнаружения с увеличением энергии диссоциации. Показано, что определение элементов в пламени пропан-бутан-воздух будет эффективно, если энергия диссоциации соответствующего монооксида не превышает величину 5,8 эВ. При образовании более устойчивых монооксидов следует использовать более высокотемпературные пламена.

Рассмотрена связь между D_0^0 и константой равновесия «монооксид - атом» для различных типов пламен, даны рекомендации по выбору пламени для атомизации различных элементов.

№ 392
СОВРЕМЕННЫЙ ЭТАП В РАЗВИТИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
РЕДКИХ И ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Барановская В.Б.

*ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, bara@giredmet.ru*

Значение и масштабы применения редких и драгоценных металлов в жизни человечества постоянно возрастают. Новейшие технологии, обеспечивающие научно-технический прогресс, опираются на уникальные механические, физико-химические и другие свойства редких и драгоценных металлов. Многообразие редких и драгоценных металлов, их соединений и сплавов, с одной стороны, обеспечивает возможность достижения самых разных и необычных свойств, а с другой стороны требует столь же многообразных и всеобъемлющих методов исследования. Технологические процессы включают в себя переработку минерального и вторичного сырья, получение полупродуктов, концентратов, лигатур, производство сотен видов конечной продукции. И на каждом переделе при выпуске любого вида продукции необходимо определять все регламентируемые компоненты химического состава (матричные, легирующие, сопутствующие, примесные). Таким образом, можно констатировать факт, что для исследования и производства материалов на основе редких и драгоценных металлов, исходных продуктов для их получения необходим комплекс аналитических методов, позволяющих определить в указанных материалах практически все элементы Периодической системы при их содержаниях от нанопримесей до макросодержаний.

Широкое развитие методов аналитической химии редких и драгоценных металлов пришлось на 50- 80-е годы прошлого века. К концу этого периода был создан комплекс аналитических методов и стандартов на методы анализа. Особенностью этих разработок было вытеснение химических методов физическими - атомно-эмиссионными, атомно-абсорбционными, ядерно-физическими и применением методов математической статистики в оценке метрологических характеристик. Эти методы сыграли огромную роль в развитии редкометаллической промышленности и промышленности драгоценных металлов. Они использовались для аналитического сопровождения технологических процессов и контроля качества готовой продукции.

Однако к началу 21 века возникла необходимость в новом этапе развития аналитической химии редких и благородных металлов. Такая потребность обусловлена следующими предпосылками: значительное расширение сферы применения редких, драгоценных металлов и номенклатуры материалов на их основе, кардинальное изменение требований к их химическому составу, экспоненциальный рост возможностей аналитических приборов и методов.

Комплекс исследований, составляющих современный этап аналитической химии редких и драгоценных металлов, имеет два основных направления- рассмотрение особенностей объектов исследования, требований к их составу и методам контроля и изучение возможностей современных методов анализа и путей их реализации применительно к поставленной задаче.

Данный доклад посвящен методологическому подходу к решению ряда проблем, связанных с обеспечением универсальности создаваемого комплекса методов, их совместному и взаимодополняющему применению, особенностям их метрологического обеспечения. Показана практическая реализация такого подхода при химико-диагностическом обеспечении исследований, разработок и производства редких и драгоценных металлов на современном этапе промышленного развития.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований
Грант РФФИ 13-03-00440

№ 393

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИДЕПРЕССАНТОВ МОНОАМИНООКСИДАЗНЫМИ БИОСЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ГРАФИТОВЫХ ПЕЧАТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Брусницын Д.В., Медянцева Э.П., Варламова Р.М., Байбатарова М.А., Фаттахова А.Н.^(),
Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.
Бутлерова, ^(*) Институт фундаментальной медицины и биологии, г.Казань,
brussman@mail.ru*

Один из современных подходов при определении лекарственных препаратов, связан с использованием биосенсорных технологий и наноструктурированных материалов. В полной мере это относится к методам определения антидепрессантов (АД). К числу таких материалов относится сочетание многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с наночастицами золота (НЧ Au) и биомолекулами (хитозан). Использование бионаноструктурированных материалов приводит к созданию биосенсоров с улучшенными аналитическими характеристиками.

Предложены новые амперометрические биосенсоры для определения АД (имипрамин, афобазол) на основе модифицированных МУНТ и НЧ Au печатных графитовых электродов (3×1) и иммобилизованной моноаминооксидазы (МАО).

По сравнению с биосенсорами на основе немодифицированных первичных преобразователей наилучшие аналитические характеристики наблюдаются для биосенсоров на основе наноструктурированного материала МУНТ/НЧ Au. Линейная зависимость между величиной тока и концентрацией АД при использовании в качестве субстратов адреналина и дофамина наблюдается в области концентраций 1×10^{-4} - 1×10^{-9} моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний (c_n), на уровне $n \times 10^{-10}$ моль/л. Такие ферментные электроды можно использовать для определения субстратов МАО в проточно-инжекционном анализе в области концентраций от 10^{-3} до $10^{-7(-8)}$ моль/л. Использование композита МУНТ(хитозан)/НЧ Au позволяет расширить диапазон определяемых концентраций, снизить c_n , улучшить коэффициенты корреляции по сравнению с биосенсорами на основе немодифицированных аналогов.

Установлено, что для всех биосенсоров в исследуемых фермент – субстрат – АД системах наблюдается эффект ингибирования. Согласно значениям кинетических параметров (константы Михаэлиса и максимальной скорости ферментативной реакции), для фермент – субстратных систем: МАО – дофамин, МАО – адреналин, реализуется двухпараметрически рассогласованное (бесконкурентное) ингибирование.

Предлагаемые биосенсоры могут быть использованы не только для определения основного вещества в лекарственных формах, но и их остаточных количеств в биологических жидкостях. Показана возможность определения афобазола в растворе моделирующем состав урины и натуральной урине. Установлено, что линейная зависимость между концентрацией «Афобазола» и величиной аналитического сигнала на фоне модельного раствора урины и самой урины наблюдается в той же области концентраций, что и на фоне фосфатного буферного раствора (рН 7.1), при c_n на уровне $(3.1-3.7) \times 10^{-10}$ моль/л, отличаясь незначительно только по коэффициенту чувствительности (0.074-0.104 мкА/моль×л⁻¹). Следовательно, при определении остаточных количеств лекарственных препаратов можно использовать градуировочный график, полученный в любом из этих трех растворов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-9703-р_поволжье_а)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТОВ НА
ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТАХ

Осколок К.В., Моногарова О.В.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, e-mail: o_monogarova@mail.ru*

В последние десятилетия для определения тяжёлых металлов в воде широко используют гибридные сорбционно-спектроскопические методы. При этом наиболее перспективно сочетание предварительного группового концентрирования ионов металлов с их последующим одновременным высокоселективным определением непосредственно в фазе сорбента. Примером столь удачного сочетания является гибридный сорбционно-рентгенофлуоресцентный (РФ) метод. Концентрирование целесообразно проводить на пенополиуретановых (ППУ) сорбентах. К достоинствам ППУ-сорбентов следует отнести низкую стоимость, универсальность, высокую механическую и химическую устойчивость и, самое главное, высокие коэффициенты распределения ионов металлов в виде комплексных соединений в системе «ППУ – вода» (до 10^4 - 10^5). Однако возможность использования таких гибридных методик существенно ограничена недостаточно высокой чувствительностью РФ-метода [1, 2].

В работе выполнен теоретический расчёт градуировочных зависимостей для прямого РФ-определения ряда тяжёлых металлов непосредственно в фазе ППУ-сорбента. При вычислении аналитического и нехарактеристического фонового сигнала принимали в расчёт неоднородный спектр испускания рентгеновской трубки, плотность и толщину слоя сорбента, характер распределения аналита в фазе сорбента, особенности геометрии кюветы, профиль изотермы сорбции комплексных соединений металлов на ППУ. Расчёт выполнен для обычно используемых способов подготовки сорбента к проведению РФ-измерений (1, 2), а также способа, предложенного нами (3):

1. нанесение сдавленной массивной ППУ-таблетки с загустителем (клеем ПВА) на тефлоновую подложку;
2. сжатие массивной ППУ-таблетки между двумя майларовыми плёнками;
3. помещение всего количества сорбата в тонком слое несжатой ППУ-таблетки в специальной слаборассеивающей кювете под пучок зондирующего излучения маломощной острофокусной рентгеновской трубки.

Результаты теоретической оценки нижней границы и диапазона определяемых содержаний хорошо согласуются с экспериментальными данными [1-4]. Показано, что оптимизация условий измерения аналитического сигнала позволяет расширить диапазон линейности градуировочной зависимости примерно на порядок и повысить чувствительность определения на 1-2 порядка.

2. Chow A., Yamashita G.T., Hamon R.F. X-ray fluorescence determination of cobalt on polyurethane foam. // Talanta. 1981. 28. N 7A. P. 437.
3. Ferreira E.M.M., L'Amour R.J.A., Carmo J.M.N., Mantovano J.L. and Carvalho M.S. Determination of Hg from Cu concentrates by X-ray fluorescence through preconcentration on polyurethane foam. // Microchem. J. 2004. 78. N 1. P. 1.
4. Осколок К.В., Моногарова О.В. Рентгенофлуоресцентное и атомно-эмиссионное определение кобальта в воде с использованием пенополиуретановых сорбентов. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 3. С. 214-219.
5. Осколок К.В., Моногарова О.В., Девяткина Е.Д. Прямое рентгенофлуоресцентное определение ртути на пенополиуретановом сорбенте. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. № 2. С. 115-118.

Киселева М.С., Никулин А.В., Кубракова И.В.

Институт геохимии и аналитической химии РАН, г. Москва, kubrakova@geokhi.ru

Основными направлениями в развитии микроволновой техники являются совершенствование способов подачи энергии излучения к реакционной смеси, повышение точности контроля температуры, совершенствование конструкции сосудов и дополнительных принадлежностей, а также новые приемы и способы выполнения аналитических операций в условиях микроволнового нагрева.

Рассмотрены возможности сосудов для разложения при температуре выше 300 °С, обеспечивающей растворение трудновскрываемых геологических и технологических объектов. Экспериментально подтверждена перспективность применения в анализе объектов с органической матрицей (почв, растительных и животных тканей, медицинских препаратов) сосудов с частичным удалением газовой фазы, которое приводит к смещению равновесия реакции путем контролируемого удаления газообразных продуктов без потерь легколетучих компонентов [1].

Существенным шагом в повышении качества анализа объектов сложного состава при серийной подготовке проб является создание идентичных температурных условий в различных реакционных сосудах, подвергающихся одновременной обработке. Эта возможность, реализуемая в условиях «двойного» контроля температуры реакционной смеси с помощью ИК и оптоволоконных датчиков, апробирована при анализе объектов различного состава, различной массы или с использованием отличающихся объемов реагентов. Установлено, что «двойной» контроль обеспечивает высокую стабильность заданной температуры во всех сосудах и идентичность условий разложения при варьировании условий подготовки в широких пределах. На примере ЭТААС анализа почв, растительных материалов и морепродуктов различного состава на содержание следов свинца, кадмия и меди оценены метрологические характеристики определения тяжелых металлов для различающихся условий подготовки.

1. О.А. Тютюнник, М.Л. Гецина, Е.С. Торопченнова, И.В.Кубракова, Микроволновая пробоподготовка природных объектов к атомно-абсорбционному определению ртути и других токсичных элементов // Ж. аналит. химии, 2013, №5, с.420-429

Щербакова Я.И., Варцабюк Н.В., Фабелинский Ю.И.

*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,
yana.igorevna@list.ru*

На основе электронных и оптических компонентов нового поколения разработан минифотометр, предназначенный для определения элементов в форме окрашенных комплексных соединений с органическими реагентами методом спектроскопии диффузного отражения. Прибор реализован в виде лабораторного макета [1].

Конструктивно минифотометр представляет собой усеченный конус, с узкой стороны продолженный цилиндрической частью. Диаметр основания конуса 60 мм; диаметр цилиндрической части 45 мм; длина устройства 95 мм. В качестве источников излучения использованы светодиоды с длинами волн (нм): 407; 454; 503; 512; 570; 590; 629; 660 и 700. В минифотометре отсутствуют светофильтры, не требуется механических перемещений; он характеризуется надежностью, стабильностью, простотой в работе и высокой чувствительностью. Сбор рассеянного излучения осуществляется с большого телесного угла, обеспечивая высокое соотношение сигнал/шум, что позволяет измерять излучение даже от слабоотражающих объектов и определять малые различия в форме спектров испытуемых объектов.

Один из важных недостатков портативных приборов с излучающими устройствами на светодиодах - существенное различие (до порядка величины и более) интенсивности излучения в разных спектральных диапазонах, что может искажать относительные оптические характеристики комплексных соединений, нанесенных на сорбенты, по сравнению с относительными характеристиками, полученными при тех же длинах волн на традиционных спектрофотометрах. Для решения этой проблемы сбор данных и обработка результатов измерений в разработанном минифотометре выполняется с использованием специализированных алгоритмов. Показано, что применение предложенного способа проведения расчетов позволяет устранить недостатки такого рода и, в сочетании с разработанными процедурами пробоподготовки, обеспечивает высокую точность определения ионов металлов методом диффузного отражения.

В работе приведены результаты определения ионов меди, кальция и железа с использованием традиционных для спектрофотометрии органических реагентов, в частности, дитизона и фенантролина. Используются известные приемы иммобилизации органических реагентов, опробованы различные схемы комплексообразования на твердой фазе и регистрации сигнала на минифотометре. Показано, что разработанный минифотометр позволяет определять содержания элементов с пределами обнаружения до 12 нг/мл, характеризуется высокой воспроизводимостью результатов (стандартное отклонение менее 5%) и высокой скоростью анализа.

1. Фабелинский Ю.И., Михайлова А.В., Щербакова Я.И. Фотометр диффузного отражения. Положительное решение по заявке на полезную модель № 2012136254 от 24.08.2012.

РАЗРАБОТКА АЭС-ИСП МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЗЭ И ФОСФОРА
ПРИ СОРБЦИОННОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ВЫДЕЛЕНИИ РЗЭ
ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Седых Э.М., Груздева А.Н., Громяк И.Н., Хамизов Р. Х.
ГЕОХИ РАН, г.Москва, sedykh@geokhi.ru

РЗЭ и соединения на их основе обладают уникальными свойствами, делающими их незаменимыми во многих отраслях техники. Основная доля промышленных запасов РЗЭ России заключена в апатитовых рудах месторождений Хибинского массива. Получаемая при переработке апатитового концентрата по сернокислотной технологии экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) содержит около 1,2-1,3 г/л РЗЭ. Объемы производства ЭФК позволяют получать достаточное количество редкоземельной продукции. Предложен и апробирован новый подход [1] к извлечению микропримесей металлов из фосфорной кислоты, который заключается в сорбционном разделении концентрированных электролитов на ионитах с использованием метода «удерживания кислоты» с применением эффекта изотермического перенасыщения в сорбционных слоях.

Аналитическое обеспечение каждого этапа сорбционного концентрирования и выделения РЗЭ из ЭФК осуществлялось методом АЭС-ИСП. Определение Се, La, Nd, Y и P проводилось на полихроматоре ICAP-9000 (Thermo Jarrell-Ash) (2), модернизированном с помощью твердотельных детекторов излучения на основе многоэлементных линеек фотодиодов, предназначенных для измерения интенсивности спектральных линий (МАЭС). Система полностью управляется программным пакетом «Атом-3», работающим в среде Windows-2000/XP; спектральный диапазон 340-660нм [2]. Для построения сорбционных выходных кривых выполнен большой объем аналитических работ. Особенностью данной работы является чрезвычайно переменный состав анализируемых проб по содержанию РЗЭ и P. В результате проведенных исследований выбраны аналитические линии, свободные от наложения при определении как низких (0,01 мг/л), так и высоких содержаний (>10мг/л) Се, La, Nd, Y. Интервал определения P составляет два порядка. Правильность определения РЗЭ методом АЭС-ИСП подтверждается совпадением выходных кривых для нескольких циклов сорбционного концентрирования в разное время. Получена хорошая сходимость результатов определения P с данными метода титрования. В результате проведенных исследований и выбора оптимальных условий определения РЗЭ и P в плазме получены экспериментальные данные, которые позволили оптимизировать сорбционный процесс концентрирования и выделения РЗЭ из ЭФК. Получены образцы первичных и очищенных продуктов –РЗЭ.

1. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Болотоков А.А., Хамизов С.Х., Смирнов А.Н., Жигулева Т.И. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, Вып.1, с 29 – 39"

2. Старшинова Н.П., Седых Э.М. Использование многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС для расширения аналитических возможностей плазменного спектрометра ICAP-9000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т.73.С. 61-63.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ РЕГИСТРАЦИИ
СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

*Лобко К.В., Шишкин М.А., Волков Д.С., Пеливанов И.М., Проскурнин М.А.
Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова, Москва, kristina.lobko@gmail.com*

Одной из основных задач аналитической химии является расширение диапазона определяемых содержаний. В настоящее время существует проблема грамотного исследования высококонцентрированных объектов, которая относится к числу нестандартных, где опыт использования традиционных аналитических методов показывает большой спектр нерешенных вопросов, прежде всего методологических.

Одним из методов для таких анализов является молекулярная абсорбционная спектроскопия, но традиционный её вариант, спектрофотометрия, имеет большое число инструментальных ограничений. Эта проблема может быть решена путём использования оптико-акустического (ОА) способа регистрации светопоглощения [1].

В работе исследуются модельные системы посредством ОА-метода анализа в области высококонцентрированных растворов, проверяется правильность и воспроизводимость, обеспечиваемая данным методом, измеряется молярный коэффициент поглощения, оценивается значение растворимости. Полученные на данный момент результаты для фотометрических систем – фуксин и феноловый красный – позволяют считать метод пригодным для определения веществ в растворах и выявить некоторые его ограничения.

Выполнение основного закона светопоглощения и уравнения, связывающего величину ОА-сигнала с концентрацией определяемого компонента [2], позволяет определять непрерывный диапазон оптических плотностей от 0,4 до 100 (3 порядка), линейный динамический диапазон ОА-установки составил более 2-х порядков.

В целом, современная спектрофотометрия позволяет проводить химический анализ для оптических плотностей от 0,001 до 2,5–10; использование ОА-установки может позволить анализировать растворы с оптическими плотностями от 2 до 500 и выше. Таким образом, совместное применение этих методов может расширить линейный динамический диапазон определяемых концентраций до 5 порядков и более.

Литература

1. C. Haisch. Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements // Measurement Science and Technology. 2012. V. 23. N. 1. P. 012001
2. V.E. Gusev, A.A. Karabutov. Laser optoacoustics // American institute of Physics. 1993. P.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОБЪЕКТЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Булатицкий К.К., Красильщик В.З., Ретивов В.М., Глушко А.Н., Санду Р.А.
«Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических
веществ» (ФГУП «ИРЕА»), г. Москва, E-mail: metrologb@yandex.ru.*

Для борьбы с зимней скользкостью на объектах дорожного хозяйства широкое распространение получил химический метод, основанный на применении противогололедных реагентов (ПГР) для плавления снега и льда. Эти реагенты представляют собой либо индивидуальные химические соединения (NaCl; CaCl₂; MgCl₂ и др), либо многокомпонентные смеси на их основе. Внесение ПГР на объекты обработки приводит к неизбежному загрязнению окружающей среды как основными компонентами, так и примесями, содержащимися в ПГР.

В связи с этим необходимо использование методов аналитического контроля ПГР, обеспечивающих высокую чувствительность определения лимитируемых примесей в ПГР.

В настоящее время для многокомпонентного анализа различных объектов применяются методы атомной спектроскопии - атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и масс-спектрометрии (МС), использующие в качестве источника возбуждения или ионизации индуктивно-связанную плазму. Обладая высокими характеристиками по чувствительности, точности, воспроизводимости, оба эти метода имеют и ряд ограничений, связанных с влиянием матричного состава на результаты анализа. В АЭС это связано с наложением мешающих спектральных линий на аналитические линии определяемых элементов, а в МС - с влиянием полиатомных ионов с участием матричного элемента на аналитические пики.

Это требует адаптации методов АЭС – и МС –спектроскопии при их использовании в анализе проб ПГР.

При разработке методов анализа ПГР на содержание лимитируемых экологических примесей (Hg, As, Co, Cd, Ni, Cr, Se, Zn, Ni, Cu, Pb, Mo) был проведен комплекс исследований по оценке влияния концентрации основных компонентов (Na, Ca, Mg) на интенсивность аналитических пиков. На этой основе были выбраны: оптимальные условия проведения измерений, способы учета матричных и спектральных влияний, схемы калибровки.

Показано, что оба варианта анализа обеспечивают возможность одновременного многоэлементного определения лимитируемых примесных элементов. Пределы обнаружения для различных элементов находятся в интервале (0,01 - 0,001) мг/кг (мг/дм³) в твердой или жидкой пробах. Анализ полученных данных по содержанию лимитируемых примесей в закупаемых столичным мегаполисом ПГР показывает, что эти примеси практически не приводят к дополнительной экологической нагрузке на объекты окружающей среды.

Экологическое влияние при применении ПГР оказывают основные компоненты - NaCl, CaCl₂ и др.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ
ПОСТАДИЙНОГО КОНТРОЛЯ ЕЕ СОДЕРЖАНИЯ
В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИНПОЛИПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ
И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Лосева Е.А., Подмарева О.Н., Лебедева Л.А.

«Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»), г. Москва, E-mail: metrologb@yandex.ru.

Акриловая кислота используется в качестве исходного реагента для получения комплексонов в ряду содержащих β -пропионовые группы аминопроизводных, а также комплексов металлов с подобными лигандами в условиях темплатного синтеза.

Комплексоны в ряду полиаминполипропионовых кислот могут быть синтезированы реакцией классического карбоксиалкилирования аминов α -(β -) монохлорпропионовой кислотой (МХП). Жесткие условия реакции карбоксиалкилирования (рН 9-10, 60-70°C) наряду с основным взаимодействием могут инициировать процессы гидролиза α -(β -) МХП до α -(β -) оксипропионовой кислоты и их элиминирования до акриловой кислоты.

Возможность контроля степени конверсии используемой в темплатном синтезе в качестве исходного реагента акриловой кислоты и протекания побочного процесса элиминирования МХП позволяет оптимизировать технологический процесс синтеза практически ценных полиаминполипропионовых кислот и их металлокомплексов с целью увеличения выхода целевых продуктов. Количественная оценка содержания акриловой кислоты, образующейся из исходной МХП, позволит разделить два параллельно протекающих процесса - элиминирования и гидролиза.

Разработана аналитическая методика определения содержания акриловой кислоты в водных растворах сложного композиционного состава, соответствующего качественному составу исследуемых реакционных масс, на основе метода бромирования. Найден оптимальные условия проведения анализа и его ограничения, проведена оценка возможности использования методики применительно к технологическим процессам.

Установлено, что для достоверного определения количества акриловой кислоты при ее содержании в пробе (0.08-0.10) г достаточно использовать 20 см³ бромид-броматной смеси, оптимальная продолжительность выдержки анализируемой пробы составляет 90 минут.

Показано, что присутствие катионов Zn(II), Ni(II), Co(II), щелочных и щелочно-земельных металлов, органических соединений (исходных реагентов реакции N-карбоксиалкилирования аминов α -(β -) МХП или темплатного синтеза, продуктов побочных реакций, целевых полиаминполипропионовых кислот) и/или высокопрочных комплексонатов 3d-переходных металлов, в том числе Cu(II), Fe(II, III) и VO(IV) не оказывает влияния на достоверность определения содержания акриловой кислоты в модельных водных растворах, соответствующих качественному составу реакционной массы.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ЭТИЛМЕТИЛГИДРОКСИПИРИДИНА СУКЦИНАТА
В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО - ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Брежнева Ю.С., Бахметьев Р.Г., Хомушку Г.М.
ИАТЭ НИЯУ МИФИ, г. Обнинск, khomushku@yandex.ru

Этилметилгидроксипиридина сукцинат (3-окси-6-метил-2-этилпиридина сукцинат) – М - широко используется в качестве лекарственного средства (ЛС) ввиду большого спектра действия (антигипоксического, антиоксидантного и т.д.). Одним из самых распространенных методов контроля качества ЛС ввиду высокой эффективности, возможности разделения и одновременного анализа соединений различных классов, высокой чувствительности и воспроизводимости результатов является обращенно-фазовая (ОБФ) ВЭЖХ. В то же время вопросы механизма и, как следствие, эффективности и селективности анализа ионогенных сорбатов в ОБФ ВЭЖХ остаются до конца не ясными вследствие многообразия и сложности межмолекулярных взаимодействий между компонентами хроматографических систем, обусловленных, в том числе, и гетерогенностью поверхности используемых сорбентов. Исследование изотерм сорбции ионогенных соединений позволяет накопить базу экспериментальных и расчетных характеристик, отражающих сорбционные процессы (число и тип сорбционных центров, константы сорбционного равновесия, оценить влияние природы ПФ и НПФ на физико-химические константы сорбции). Эти характеристики могут быть использованы как при разработке хроматографических методик анализа ЛС, так и при синтезе сорбентов.

В настоящей работе изучено хроматографическое поведение М в условиях ОБФ ВЭЖХ с использованием традиционных ОБФ сорбентов и ОБФ сорбентов с полярным эндкепингом. На основании анализа изотерм сорбции установлено, что в большинстве случаев наилучшим приближением для описания процессов сорбции является модель поли-Ленгмюра. При этом сорбция, по-видимому, происходит на нескольких активных центрах, что связано с неоднородностью поверхности сорбента – наличием силанольных, эндкепированных и алкильных групп. Оценены максимальная сорбционная емкость этих центров и константы сорбционного равновесия. Установлено, что увеличение концентрации дигидрофосфат-ионов увеличивает максимальную сорбционную емкость большинства центров. При этом природа сорбционных центров (характеризуемая величиной константы сорбционного равновесия) меняется, вероятно вследствие динамического модифицирования поверхности сорбента. Энергетическая неоднородность центров уменьшается. Симметрия хроматографического пика при этом несколько улучшается, а время удерживания увеличивается. Константа сорбционного равновесия для наиболее высокоэнергетических центров с увеличением концентрации дигидрофосфат-ионов уменьшается на порядок. Полярный эндкеппинг поверхности сорбента сопровождается увеличением энергетической неоднородности поверхности – увеличивается число центров и различия в величинах их констант сорбционного равновесия.

Из хроматографических данных при малых заполнениях поверхности сорбента для различного содержания органического модификатора рассчитаны значения энтропии и энтальпии сорбции М. Рассчитанные значения теплоты адсорбции соответствуют величинам, характерным для физической адсорбции.

Волков Д.С., Проскурнин М.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3.

e-mail: dmsvolkov@gmail.com

Детонационные наноалмазы (НА) благодаря своим уникальным свойствам представляют собой новый перспективный объект для биомедицинских, медицинских и иных высокотехнологичных приложений. Однако их свойства (размер, поверхностные группы, оптические и коллоидные характеристики и т.д.) зависят от технологии синтеза, выделения и очистки. В частности, важно знать примесный состав НА, состоящий из металлов и неметаллов, сорбированных на поверхности, т.к. некоторые из них могут быть опасными даже в малых дозах, особенно в ультрадисперсном состоянии. Кроме того, некоторые технологически значимые характеристики НА, такие как термическая стойкость и каталитические свойства, зависят от их элементного состава.

В настоящее время одним из важнейших шагов улучшения технологии производства НА является разработка аналитических методов контроля их качества и, в частности, методов элементного анализа. Для этого необходимо применять многоэлементные и чувствительные методы, т.к. примеси на поверхности НА имеют различную природу (наночастицы оксидов металлов, карбиды, хлориды, оксид кремния и т.д.) и их содержание варьируется в широком диапазоне. На сегодняшний день проблема количественного многоэлементного анализа НА изучена недостаточно.

Мы считаем, что для элементного анализа НА можно использовать ИСП-АЭС спектроскопию, т.к. она является универсальным, высокочувствительным и широко распространенным методом. На основе исследования 20 различных образцов наноалмазов от 8 ведущих производителей из разных стран мы разработали методику количественного многоэлементного анализа НА при помощи ИСП-АЭС с распылением водной суспензии НА без предварительного разложения. Градуировочные зависимости строили по водным растворам элементов, матричное влияние учитывали при помощи внутреннего стандарта. Правильность полученных данных подтверждали анализом растворов, полученных после сжигания НА и растворения полученной золы в автоклавах с микроволновым нагревом. В результате обнаружено, что большинство исследованных образцов НА содержит достаточно высокие количества Fe, Na, Si; Cu, B, Ni, Al (>100 ppm), а также более низкое, но значимое количество Pb, Zn, K, Mn, V, Cr, Mg, Mo, Sn, W, Ba, Sb, Co, Sr. При этом конкретный состав от образца к образцу варьировался в очень широких пределах. В результате показана возможность и чувствительного, экспрессного и многоэлементного анализа НА без пробоподготовки.

Благодарности. Работа выполнена в партнерской лаборатории Agilent Technologies с Аналитическим центром Химического факультета МГУ и поддержана грантами РФФИ № 12-03-00653-а, 12-03-31569-мол_а, Государственным контрактом № 16.740.11.0471.

ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ СКРИНИНГА
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ*Тананайко О.Ю.**Кафедра аналитической химии, Киевский национальный университет
имени Тараса Шевченко, Киев, Украина, nadzhafova@univ.kiev.ua*

Разработка селективных, экспрессных, простых методик анализа сложных по составу объектов, в частности, биологических и пищевых продуктов, является важной задачей современного химического анализа. Оптические и амперометрические сенсоры позволяют решить поставленные задачи. Актуальной является проблема разработки чувствительных элементов таких сенсоров. Пленочные покрытия на основе диоксида кремния, полученные методом золь-гель синтеза, находят признание как чувствительные элементы химических и биохимических сенсоров. Они характеризуются химической и механической стойкостью, быстрым массообменом, возможностью направленно регулировать селективность путем модифицирования органическими реагентами или биомолекулами.

В настоящей работе рассмотрены особенности получения гибридных пленок на основе диоксида кремния и органических полиэлектролитов и дальнейшее их использование в оптических и амперометрических методах анализа. Введение поливинил- и полистиролсульфокислот в золь оксида кремния позволяет получать гибридные органо-минеральные покрытия с катионообменными свойствами. Использование в качестве структурирующих темплатов молекул неионогенных ПАВ (triton-100 или tween20) и триблоксополимера плуроник F127 дает возможность влиять на пористость и количество доступных для молекул аналита реакционных групп на поверхности пленочных покрытий.

На основе гибридных пленок, модифицированных европием(III), разработана методика сорбционно-люминесцентного определения тетрациклиновых антибиотиков. Введение в исследуемый раствор цитрата натрия приводит к трехкратному увеличению люминесценции комплекса европия с тетрациклином на поверхности гибридных пленок. Методика была успешно апробирована при анализе добавок тетрациклина в пробах молока. На основе угольных электродов, модифицированных гибридными пленками, разработана методика вольтамперометрического определения микроколичеств пуриновых оснований – аденина и гуанина, которая превышает по чувствительности и воспроизводимости методику с использованием немодифицированных электродов. Методика была успешно апробирована при анализе фармацевтических препаратов и гидролизата ДНК.

Разработан простой способ получения биокондитных пленочных покрытий на основе диоксида кремния и ферментов класса оксидаз на поверхности угольных и золотых электродов, а также планарных печатных электродов. На примере гемоглобина, глюкозооксидазы, холиноксидазы показано, что иммобилизованные в пленке белки сохраняют свою каталитическую активность. Стабильность и устойчивость иммобилизованных ферментов к действию внешних факторов значительно увеличивается по сравнению с их растворами. На основе печатного золотого электрода, модифицированного биокондитной пленкой диоксида кремния и холиноксидазы разработана простая и селективная методика амперометрического определения холина, которая была успешно апробирована при анализе детских молочных смесей.

Гибридные пленки на основе диоксида кремния являются перспективными чувствительными материалами химических и биохимических сенсоров.

Бородков А.С., Щербакова Я.И., Гречников А.А.

*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,
yana.igorevna@list.ru*

Дитизон относится к числу наиболее известных органических реагентов и широко используется в аналитической практике для определения переходных металлов. Большинство комплексных соединений металлов с дитизоном имеют высокие коэффициенты поглощения в видимом диапазоне, поэтому обычно анализ основывается на применении спектрофотометрических методов. Эти методы обеспечивают пределы обнаружения определяемых элементов не ниже 40 нг/мл и не всегда применимы для анализа проб сложного состава. Альтернативным подходом может стать использование масс-спектрометрических методов.

В работе приведены результаты исследований, целью которых было применение метода поверхностно активированной лазерной десорбции-ионизации для определения дитизонатов ряда металлов. Анализируемый раствор наносили на подложку, выполненную из нанокристаллического кремния, и помещали в ионный источник времяпролетного масс-спектрометра. Для лазерной десорбции-ионизации использовали излучение третьей и четвертой гармоник Nd YAG-лазера (длины волн 355 и 266 нм, частота следования импульсов 300 Гц). Плотность энергии излучения регулировали в диапазоне 5-40 мДж/см² с помощью аттенюатора. Для увеличения облучаемой площади использовали сканирование поверхности лазерным лучом. Исследование проводили в режиме регистрации как отрицательных, так и положительных ионов.

Комплексные соединения с дитизоном получали по известным методикам, включающим добавление раствора дитизона в хлороформе к водным растворам, содержащим ионы металлов при рН, необходимом для протекания реакции комплексообразования. Затем органическую часть, содержащую комплексное соединение, отделяли в делительной воронке. Содержание металлов в растворах до и после проведения реакции комплексообразования контролировали методом ИСП-АЭС. Изучены дитизонаты Cu, Hg, Ag, Au, Pd, Zn, Pb, Ni, Co.

Для всех исследованных соединений получены масс-спектры, на основе анализа которых установлены составы комплексов. Найдены зависимости величины выхода ионов от плотности энергии излучения для двух использованных длин волн. Установлено, что эффективность ионизации определяется природой комплексообразующего металла. Изучены аналитические параметры метода. Показано, что предел обнаружения для дитизонатов Ag и Pd не превышает 0,1 пг вещества, введенного в прибор. Концентрационные характеристики остаются линейными в диапазоне по крайней мере трех порядков величины.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 12-03-31792.

№ 405

ОБНАРУЖЕНИЕ F-, Cl-, Br- И S-СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ НА УРОВНЕ СЛЕДОВ, ОСНОВАННОЕ НА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ И АНАЛИЗЕ ВСЕГО АБСОРБАТА ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Чиварзин М.Е., Никошина А.В., Ревельский И.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, revelsky@environment.chem.msu.ru*

Состав примесей, присутствующих в лекарственных средствах, (особенно F-, Cl-, Br- и S-содержащих) в большинстве случаев не известен и не может быть установлен методами ВЭЖХ (УФ) либо ВЭЖХ (МС), применяемыми при анализе лекарственных средств. Говоря о лекарственных средствах, мы имеем ввиду как фармсубстанции и фармпрепараты, так и лекарственные травы. Рассматриваемые элементоорганические соединения относятся к опасным органическим веществам и они могут быть привнесены как в процессе получения препарата, так и извне (в случае лекарственных трав).

Целью настоящей работы являлась разработка способа быстрого обнаружения в лекарственных средствах всех (летучих, среднелетучих и нелетучих) известных и неизвестных органических примесей, содержащих в молекуле F, Cl, Br, S, и присутствующих в этих средствах на уровне следов.

Предложенный подход включал высокотемпературную окислительную конверсию в потоке кислорода, поглощение продуктов конверсии, соответствующих определяемым элементам деионизованной водой и анализ всего абсорбата методом ионной хроматографии. Работу проводили при использовании ионного хроматографа модели «881 Compact IC pro» фирмы «Metrohm» (Швейцария).

Разделение соответствующих анионов проводили на колонке «Metrosep A Supp 5», (Metrohm, Швейцария) (50 × 4.0 мм), в качестве элюента использовали 10mM раствор NaHCO₃.

В результате проведенных исследований были достигнуты пределы детектирования для F, Cl, Br и S $1,5 \times 10^{-11}$ г, $1,8 \times 10^{-11}$ г, $5,4 \times 10^{-11}$ г и $4,5 \times 10^{-11}$ г соответственно. Пределы обнаружения по концентрации с учетом фона (при навеске фармпрепарата в 1 мг) составили 9×10^{-6} %, $6,1 \times 10^{-6}$ %, $<5 \times 10^{-6}$ % и $<4,5 \times 10^{-6}$ %, соответственно. Проанализирован ряд фармпрепаратов и лекарственных трав. Показано, что содержание фтора, хлора, брома и серы в исследуемых субстанциях составляло $7,5 \times 10^{-5}$ – $8,5 \times 10^{-4}$ %, $3,6 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ %, $<5,0 \times 10^{-6}$ % и $<4,5 \times 10^{-6}$ %, а в лекарственных травах $<9,0 \times 10^{-6}$ %, $1,5 \times 10^{-4}$ – $2,7 \times 10^{-2}$ %, $<5,0 \times 10^{-6}$ %, $<4,5 \times 10^{-6}$ %.

ПРЯМОЙ ЭКСПРЕССНЫЙ АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ИСТОЧНИКА СПЛОШНОГО СПЕКТРА
И ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

*Захаров Ю.А.**, *Ирисов Д.С.*, *Мусин Р.Х. **, *Хасанова С.И.*, *Хайбуллин Р.Р.*

**Казанский федеральный университет, г. Казань, yuri.zakharov@kpfu.ru*

ООО Атзонд, г. Казань, idsrus@yandex.ru

Анализ пищевых продуктов на содержание токсичных элементов Cd, Pb, As, Cu, Fe, Zn, Sn является актуальной повседневной задачей для большого числа аналитических лабораторий. Однако его производительность и точность существенно лимитируется стадией предварительной минерализации сжиганием, кислотной обработкой или автоклавированием, которая длится несколько часов и требует многочисленных ручных манипуляций с использованием хим. посуды, фильтров и реагентов. Полученный минерализат, как правило, содержит повышенное количество мешающих солей для непосредственного ввода в спектрометр и требует разбавления, а также применения матричных модификаторов индивидуально для каждого из элементов. Все это усугубляется широким разбросом значений ПДК элементов и чувствительности спектральных линий.

В докладе сообщается об оригинальной комбинации спектрометра CONTRAA-700 (Analytik Jena, Германия) и приставки к нему АТЗОНД-1 (ООО Атзонд, Россия), позволяющей проводить прямой анализ жидких пищевых продуктов (молоко, соки, алкоголь), растворимых продуктов (какао, кофе, молочные смеси, соль, сахар), мелкодисперсных продуктов (мука, крахмал и т.п.). Другие продукты так же анализируются после механического измельчения и приготовления из них водной суспензии.

Спектрометр серии CONTRAA, обладая универсальным для всех элементов ксеноновым источником спектра, не требует затрат времени на перестройку ламп. Уникальный многопиксельный детектор со спектральным разрешением освобождает от необходимости разбавлять пробу под рабочий диапазон градуировочного графика. Для этого задействуются менее чувствительные пиксели на крыльях спектральной линии поглощения. Эффективная система коррекции фона надежно компенсирует остаточное после фракционирования на зонде неселективное поглощение.

Приставка АТЗОНД-1 позволяет осуществить минерализацию и фракционное отделение определяемых элементов от матрицы непосредственно в графитовой печи спектрометра за несколько секунд в условиях полной «химической стерильности».

Метрология анализа заметно улучшена за счет исключения стадии традиционной ручной пробоподготовки.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОВ

Лакиза Н.В., Тиссен О.И., Лукинских В.А., Неудачина Л.К., Пестов А.В.(1)

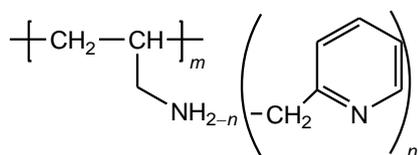
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Natalya.Lakiza@mail.ru

(1) Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

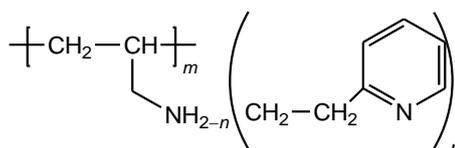
В последнее время широко применяются сорбционные методы с использованием хелатообразующих сорбентов, обеспечивающих высокую эффективность действия при концентрировании микроколичеств элементов из растворов сложного состава. Многообразие матриц и мономерных лигандов, используемых при синтезе хелатных смол, позволяет целенаправленно получать материалы с заданными свойствами и применять их как для группового, так и для селективного извлечения ионов металлов. Кислотно-основные свойства хелатообразующих сорбентов являются их важной характеристикой и в значительной мере определяют селективность полимеров.

Протолитические свойства новых хелатных сорбентов на основе полиаллиламина, содержащих пиридилалкильные функционально-аналитические группы (ФАГ), исследованы потенциометрическим титрованием отдельных навесок.

Структура пиридилметилированного (ПМПАА) и пиридилэтилированного (ПЭПАА) полиаллиламина может быть представлена формулами:



ПМПАА



ПЭПАА

где n – степень функционализации.

Значения констант основной ионизации функциональных групп исследуемых полимерных сорбентов, рассчитанных по уравнению Гендерсона–Гассельбаха, представлены в таблице.

Таблица – Константы основной ионизации функционализированных полиаллиламинов

Сорбент (n)	ПМПАА-1 (0,30)	ПМПАА-2 (0,95)	ПЭПАА-1 (0,40)	ПЭПАА-2 (0,88)
pK_b	8,22	8,13	7,22	7,13

Сравнение констант ионизации ФАГ сорбентов с аналогичной величиной для мономерного аналога ($pK_b(\text{пиридина}) = 8,82$) позволяет сделать вывод, что введение алкильных заместителей в пиридиновое кольцо увеличивает его основность вследствие положительного индуктивного эффекта алкильного радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5745.2013.3.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НУКЛЕОТИДОВ И АМИНОКИСЛОТ С УЧАСТИЕМ ДЕНДРИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Потолицына В.Е., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
bessonova.elena.a@gmail.com, kartsova@gmail.com

Ранее в наших исследованиях выявлена возможность использования новых сверхразветвленных полимеров (СРП) – водорастворимых олигосахаридных производных полиэтиленimina (PEI-Mal) в составе ведущего электролита, различающихся степенью функционализации, при электрофоретическом определении водорастворимых витаминов и белков.

Благодаря наличию большого числа терминальных групп, внутримолекулярных полостей СРП способны взаимодействовать с аналитами различной природы (электростатические, гидрофобные взаимодействия, образование комплексов включения типа «гость-хозяин»), что приводит к изменению их электрофоретических подвижностей и селективности разделения. Показано, что сверхразветвленные полимеры могут выполнять функцию как *псевдостационарной* фазы в электрокинетической хроматографии (ЭКХ), так и модификаторов внутренних стенок кварцевого капилляра, предотвращая адсорбцию положительно заряженных белков, увеличивая воспроизводимость параметров миграции аналитов и эффективность в 2-5 раз.

Исследовано влияние дендритных полимеров PEI-Mal в качестве *псевдостационарных фаз* в ЭКХ и стационарных фаз в КЭХ (PLOT-колонки с пористым слоем PEI-Mal) на миграционные характеристики и эффективность аминокислот и нуклеотидов (аденозинмонофосфат, аденозиндифосфат, аденозинтрифосфат).

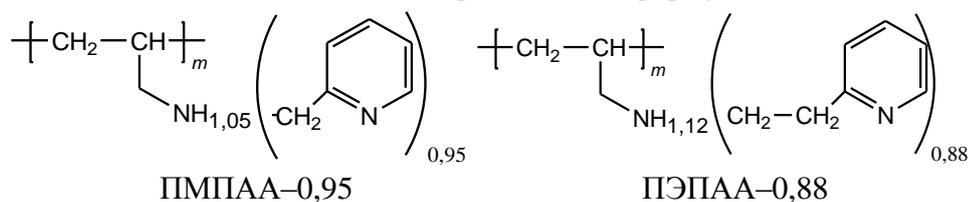
Предложены варианты *on-line* концентрирования с использованием дендритных колонок. Значения факторов концентрирования для нуклеотидов и аминокислот в 100 раз.

Лакиза Н.В., Тиссен О.И., Лукинских В.А., Неудачина Л.К., Пестов А.В. (1)
 Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Natalya.Lakiza@mail.ru
 (1) Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

В настоящее время проблема синтеза и исследования свойств сорбентов, обладающих высокой селективностью по отношению к отдельным ионам тяжелых металлов, остается актуальной.

Данная работа направлена на изучение сорбционных свойств нового класса сорбционных материалов – пиридилметилированных полиаллиламинов – по отношению к ионам тяжелым металлов.

Структура пиридилметилированного (ПМПАА–0,95) и пиридилэтилированного (ПЭПАА–0,88) полиаллиламинов может быть представлена формулами:



Степень функционализации (0,95 и 0,88) определена по результатам ЯМР ¹H-спектроскопии.

Зависимость степени извлечения ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) от кислотности аммиачно-ацетатной буферной системы изучена при совместном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе. Из рисунка следует, что наибольшим сродством к поверхности функционализированных полиаллиламинов обладают ионы меди (II).

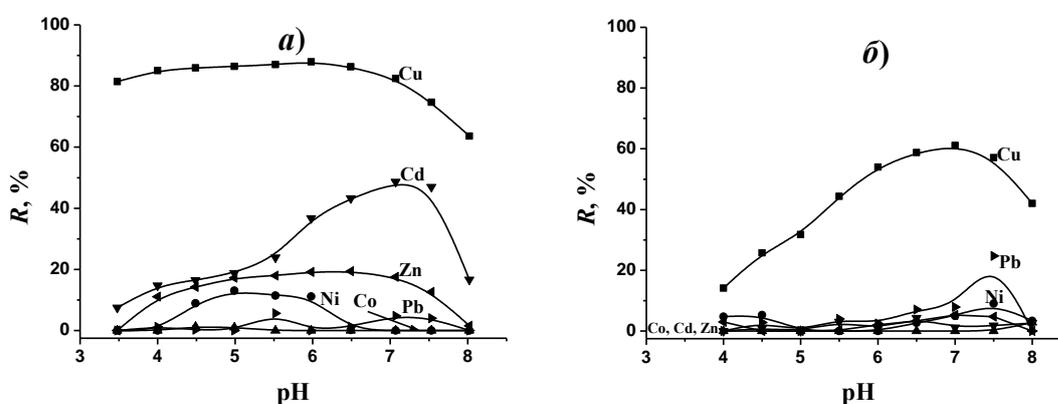


Рисунок – Зависимости степени извлечения ионов переходных металлов от кислотности раствора: а) ПМПАА–0,95; б) ПЭПАА–0,88. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. $C_{\text{нач}}(\text{Me}) = 0,1 \text{ ммоль/дм}^3$. $m_{\text{сорб.}} = 0,025 \text{ г}$.

Наиболее селективное извлечение наблюдается для ПЭПАА, однако степень извлечения не превышает 60 %. Больше извлечение меди (85 %) наблюдается для ПМПАА, увеличение селективности для данного сорбента может быть достигнуто увеличением времени контакта фаз. Т.о., исследуемые аминополимеры являются перспективными материалами для извлечения ионов меди (II) из растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5745.2013.3.

СПЕЦИФИКА ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ СТУДЕНТАМ ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ РАЗЛИЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ПОДГОТОВКИ

Кучменко Т.А., Загорюлько Е.А., Суханов П.Т.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж,
tak1907@mail.ru*

Возможность подготовки специалистов традиционно классического направления по фундаментальным наукам, в том числе химии, в технических вузах, с выраженной прикладной направленностью научных исследований, методологии обучения, позволяют получить, так называемый «стыковой», вариант специалистов нового формата. Пожалуй, само время диктует необходимость появления на рынке труда специалистов компетентными в области фундаментальных наук и в тоже время с 1 курса адаптированных к решению конкретных производственных задач. Преимущества классического университетского образования бесспорны, однако, даже лучшим выпускникам для адаптации на производстве, понимании основных проблем, концепции и психологии работы в заводских цехах, лабораториях, производственных коллективах требуется много времени.

Подготовка специалистов по направлению 020201 – Фундаментальная и прикладная химия (специализация – аналитическая химия) в одном из старейших и стабильных технических вузов Черноземья – Воронежском государственном университете инженерных технологий ведется с 2010 года. Нами разработана ООП в соответствии с ФГОС и с рекомендациями УМО по классическому университетскому образованию. Однако в рабочих программах (РП) отражены и принципиальные отличия, обусловленные ориентированием выпускников на решение научно-практических задач. Особое внимание уделено на формирование уровней освоения ООП в части «уметь» и «владеть». Например, все дисциплины химического профиля включают курсовые работы, в которых перед студентами ставятся конкретные практические задачи, решаемые с применением приобретенных фундаментальных знаний. Дисциплины профессионального цикла, в т.ч. вариативной части, включают обширный лабораторный практикум, учитывающий специфику и возможности технического вуза, в т.ч. с привлечением лабораторной и учебно-экспериментальной базы промышленных предприятий. Обучение ведется в малочисленных группах (до 10 человек), тем самым создаются условия в реализации индивидуальной траектории обучения будущих специалистов. С другой стороны, при обучении в таких группах возникают проблемы при формировании некоторых общекультурных компетенций.

Присутствие классических университетских специальностей в техническом вузе позволяет поддерживать соответствующий тонус преподавателями фундаментальных дисциплин, которые с одной стороны балансируют на грани «необходимого и достаточного» при наполнении рабочих программ обучения для инженерных направлений, с другой стороны, могут более полно реализовать себя в более глубоком обучении предмету. Опыт работы со студентами инженерных направлений подготовки, владение методологией составления заданий с прикладной направленностью позволяет преподавателям ориентировать обучающихся уже на младших курсах на решение производственных задач конкретных предприятий. При этом студенты адаптированы в выборе специализаций научных кружков, могут принимать участие в формировании курсов по выбору и баз практик, тем курсовых и выпускных квалификационных работ.

Возможность использовать десятками лет сформированные площадки практик на крупных предприятиях пищевого, химического профиля, центров экологического мониторинга позволит выпускникам технического вуза по специальности 020201 представлять наполняемость и особенности предстоящей трудовой деятельности.

МЕТОД МИКРОПЛАЗМЕННОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СТЕПЕНИ ЗАЖИВЛЕНИЯ ВИЗУАЛЬНО НЕДОСТУПНЫХ
РАНЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

*Жирков А.А., Ягов В.В., *Власова А.А., Зуев Б.К*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

**Центральная клиническая больница РАН №1*

vdomah@gmail.com

Определение степени заживления труднодоступных для визуального наблюдения травмированных поверхностей является сложной задачей. Для ее решения обычно используют общий анализ крови, клинический анализ мочи и качественную оценку выделений из систем дренажа. Первые два метода позволяют оценить общее состояние больного, но дают мало информации о собственно процессе заживления. Третий способ является в значительной мере субъективным и зависит от клинического опыта персонала.

В настоящей работе предложен метод определения степени заживления эпителиальных тканей и слизистых оболочек по минеральному составу выделяемого экссудата. Изменение минерального состава раневого экссудата в процессе заживления отражает состояние поврежденной поверхности. Возможность оперативно отслеживать минеральный состав экссудата позволяет контролировать протекание процессов заживления. Для этого в настоящей работе используется соотношение молярных концентраций калия и кальция.

Предложен новый экспрессный метод медицинской диагностики, основанный на определении калия и кальция в раневом экссудате при помощи микроплазменной атомно-эмиссионной спектроскопии, сокращающий время анализа до минут. Это делает метод пригодным для экспресс-диагностики состояния больного, что позволяет оперативно принимать решения по выбору схемы лечения. Источником атомизации и возбуждения служит капельно-искровой разряд, возникающий при сближении разноименно заряженных менисков жидкости. Концентрацию калия и кальция определяли по интенсивности линий 768 и 423 нм, соответственно, в эмиссионном спектре разряда. Использовали метод добавок. Пробу наносили в виде капли объемом 10-20 мкл на предметный столик из проводящего материала. Процедура нанесения новой и удаления предыдущей капли занимала около 30 секунд. Метод позволяет анализировать пробы сложного фазового состава, поэтому пробоподготовка ограничивается подкислением и, при необходимости, разбавлением экссудата дистиллированной водой до оптимального диапазона концентраций определяемого элемента (в 5-50 раз). Важным преимуществом микроплазменного варианта АЭС, помимо высокой чувствительности и экспрессности, является легкость миниатюризации и отсутствие газовых коммуникаций, существенно упрощающие создание сенсоров для использования в медицинской лабораторной диагностике.

Установлено, что повышение концентрации кальция при одновременном значительном снижении концентрации калия свидетельствует о благоприятном протекании процесса заживления, а снижение количества выделяемого экссудата является дополнительным признаком благоприятного завершения процесса заживления.

1. Ягов В.В., Зуев Б.К., Коротков А.С. Электрический разряд в межэлектродном промежутке: перспективы создания атомно-эмиссионного сенсора. // Доклады РАН. 1998. Т.359. №2. С.208

№ 412
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАМИДА
В РЕЦЕПТУРАХ НЕКОТОРЫХ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ

Белусь С.К., Ретивов В.М., Певцова Л.А., Жданович О.А.
«Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»)
Россия, 107076, г. Москва, ул. Богородский вал, д.3,
E-mail: vasilii_retivov@mail.ru

Определение карбамида в составе многокомпонентных противогололедных реагентов, в частности реагента НКММ по ТУ 2149-001-18031395-03 проводят методами «мокрой химии». Подобные методики отличаются значительной трудоемкостью и длительностью выполнения, а в случае наличия нитритов приводят к ошибкам определения.

Нами был предложен способ определения карбамида в составе противогололедных реагентов, основанный на сжигании пробы в токе кислорода, разделении газовой смеси на хроматографической колонке и регистрации сигнала с помощью детектора по теплопроводности.

Данный метод позволяет уменьшить время проведения анализа и повысить достоверность определения карбамида в связи с тем, что массовую долю карбамида находят не по разности между суммой амидного и аммонийного и аммиачного азота как в ТУ 2149-001-18031395-03, а по содержанию общего углерода, который содержится только в карбамиде.

С использованием прибора для элементного CHNS анализа EuroVector серии EuroEA3000 проведено исследование большого массива образцов противогололедных реагентов и модельных систем, содержащих мочевины. Показано, что метод позволяет достоверно определять концентрации карбамида в рецептурах противогололедных реагентов типа НКММ в диапазоне от 1,0 до 99,5%.

При использовании данного метода также возможно дополнительно контролировать содержание нитратов в образце путем определения содержания общего азота. Это дает возможность оперативного выявления некачественной продукции, в которой нитраты заменены на другие соли.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ
В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРЕ КАПЕЛЬНО-ИСКРОВОГО РАЗРЯДА*Ягов В.В., Журков А.А., *Ягова И.В**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН***Московский государственный медико-стоматологический университет**vlady@rambler.ru*

Капельно-искровой разряд (КИР) возникает после пробоя воздушного промежутка между разноименно заряженными менисками электролита. Далее в течение долей секунды между менисками горит аномальный тлеющий разряд, что при надлежащем составе раствора и параметрах электрической цепи сопровождается распылением католита в плазму и появлением линий металлов в спектре эмиссии. КИР является удобным источником для определения металлов, которые характеризуются достаточно легкой атомизацией и возбуждением [1].

Оптимальным фоновым электролитом для возбуждения КИР до сих пор полагали 0.4 М HNO_3 . Основными компонентами фона в эмиссионном спектре КИР с азотнокислым катодом являются полосы гидроксидов и атомные линии водорода. Спектры КИР бедны, для большинства металлов измеримую интенсивность имеют одна-две атомные линии. Нередко эти линии накладываются на области интенсивного излучения гидроксидов, например, Mg 285.2 нм, Cu 324.8 нм и Ag 328.1 нм. При работе с пробами биологического происхождения мы обнаружили многократное снижение фона в области 280-285 нм и 307-330 нм. Попытки с модельными растворами показали, что эффект связан с присутствием натрия и калия при концентрации более 10 мМ. Природа щелочного металла не играет существенной роли. Показано, что 30-60 мМ NaCl в пробе снижает интенсивность линий Mg 285.2, нм и Cu 324.8 нм не более чем на 20%, при этом интенсивность фона падает примерно в 3 раза, что позволяет существенно снизить предел обнаружения. При дальнейшем (>100 мМ) повышении концентрации щелочного металла условия становятся менее благоприятными: падение фона прекращается, а интенсивность линий металлов, как было показано в [2], продолжает снижаться. Интенсивность линий атомарного водорода также падает с повышением содержания соли, что, впрочем, не столь существенно в практическом отношении. По-видимому, большая концентрация атомов щелочного металла в факеле КИР снижает электронную температуру плазмы и препятствует возбуждению компонентов фона.

В практическом отношении из сказанного следует, что, во-первых, для определения металлов, линии которых расположены в области полосы гидроксидов, целесообразно вводить в фоновый электролит соль щелочного металла, во-вторых, в пробах со значительным содержанием необходимо измерять фон рядом с линией, поскольку фон для бессолевого электролита (0.4 М HNO_3) может быть гораздо интенсивнее.

1. Ягов В.В., Зуев Б.К., Коротков А.С. Доклады РАН 1998. Т.359. N 2. С. 208.
2. Ягов В.В., Гецина М.Л. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 1. С. 1.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ
СПОСОБОМ «ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ»

Гармай А. В., Осолок К. В.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва; e-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

При проведении количественного анализа различными инструментальными методами часто используют способ внутреннего стандарта для нивелирования влияния на аналитический сигнал экспериментальных факторов, неконтролируемым образом меняющихся от одного измерения (или образца) к другому. Этот же принцип измерения «относительного» аналитического сигнала широко применяют в рентгенофлуоресцентном (РФ) методе для нивелирования изменения абсорбционных свойств матрицы в серии однотипных образцов с переменным содержанием лёгких элементов [1] или для компенсации селективного поглощения и дополнительного возбуждения флуоресцентного излучения в присутствии мешающих элементов при построении градуировочных зависимостей [2]. Цель настоящего исследования – развитие идей, предложенных в работах Н.П. Ильина, посвящённых так называемому «альтернативному РФА», и создание способа нестандартного количественного анализа многоэлементных образцов сложной формы.

В настоящей работе зависимости отношения интенсивностей аналитических РФ-линий определяемых элементов от отношения их содержания в образце вычислены теоретически с учётом матричных эффектов. Каковы преимущества относительной «теоретической градуировочной зависимости»? Во-первых, она квазилинейна в интервале, по крайней мере, нескольких порядков. Во-вторых, для нахождения её параметров не нужны адекватные образцы сравнения. Для повышения правильности результатов определения параметры модели можно легко скорректировать с учётом коэффициентов относительной аппаратной чувствительности используемого РФ-спектрометра, которые можно найти либо эмпирически (с помощью универсальных реперных образцов), либо теоретически. В-третьих, параметры модели слабо зависят от морфологии анализируемого образца, а также от изменения со временем спектра испускания, интенсивности излучения рентгеновской трубки используемого РФ-спектрометра и эффективности детектирования. Для возможности оперативной коррекции параметров модели в работе изучены зависимости этих параметров от разницы атомных номеров определяемых элементов, от концентрации мешающих элементов, от материала анода и рабочего напряжения рентгеновской трубки.

Процедура количественного РФА способом «теоретических градуировочных зависимостей» состоит из следующих основных этапов. **1.** Оценка примерного состава пробы путём сравнения интенсивностей РФ-линий, нормированных на интенсивность характеристического излучения анода рентгеновской трубки, рассеянного пробой, с нормированной интенсивностью РФ-линий виртуальных образцов, состоящих из чистых элементов. **2.** Расчёт параметров градуировочных зависимостей для разных пар определяемых элементов. **3.** Решение переопределённой системы линейных уравнений и уточнение элементного состава. **4.** Коррекция параметров модели по двум, а чаще по одной точке (одному виртуальному образцу) и т.д. Адекватность предложенного алгоритма апробирована при анализе стандартных образцов высоколегированной стали. Развитый подход может быть использован в дальнейшем для повышения правильности нестандартного РФ-определения лёгких элементов.

1. А.В. Бахтиаров. // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75. №9. С. 3.
2. Н.П. Ильин. // Заводская лаборатория. 2004. Т. 70. №6. С.3.

№ 415

ПРЯМОЙ ЭКСПРЕССНЫЙ АНАЛИЗ Cd, Pb и As В ПИТЬЕВЫХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА МГА-915МД И ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

*Захаров Ю.А.**, *Ирисов Д.С.*, *Кокорина О.Б.**, *Хасанова С.И.*, *Хайбуллин Р.Р.*

*Казанский федеральный университет, г. Казань, yuri.zakharov@kpfu.ru

ООО Атзонд, г. Казань, idsrus@yandex.ru

Определение токсичных элементов Cd, Pb и As в молочных продуктах на уровне ПДК является повседневной задачей для большого числа аналитических пищевых лабораторий. Так по российским нормам в молоке и других молочных продуктах для детского питания ПДК составляют 20 мкг/кг для Cd и 50 мкг/кг для Pb и As. Имеющийся запас по чувствительности атомно-абсорбционного метода дает возможность использовать различные способы пробоподготовки (минерализация сжиганием, автоклавирование и т.п.), сопровождаемые неизбежным многократным разбавлением молочных продуктов, чтобы контролировать указанные ПДК. Однако Европейское ведомство по безопасности пищевых продуктов (EFSA), основываясь на последних санитарно-токсикологических исследованиях, стремится уменьшить попадание этих элементов в организм людей, особенно детей, и рассматривает вопрос о снижении ПДК. В этой связи был проведен международный межлабораторный эксперимент, с целью оценить способность 35 специальных и 67 рядовых пищевых лабораторий контролировать более низкие ПДК, чем существующие на сегодняшний день. Результаты этого эксперимента опубликованы в подробных отчетах [1,2]. В качестве зашифрованной пробы использовали порошковое соевое молоко для детского питания с содержанием Cd 11 мкг/кг и Pb 6.5 мкг/кг. Из него по условиям эксперимента участникам требовалось приготовить жидкий молочный продукт разбавлением этого порошка деионизованной водой в 8 раз и так же подвергнуть отдельному анализу. Жидкий образец молока соответственно содержал 1.47 мкг/кг Cd и 0.81 мкг/кг Pb. ЭТААС использовалась в 15-ти специальных и в 22-х рядовых лабораториях. Вывод комиссии, обобщившей результаты межлабораторного эксперимента, гласил, что ЭТААС не обеспечивает необходимых ПО, а многочисленные завышенные результаты анализов, особенно по Pb, обусловлены, скорее всего, загрязнением проб, внесенными в процессе пробоподготовки. Таким образом, пищевые лаборатории в общей массе не готовы к работе на таком низком уровне концентрации токсичных элементов, который оказался в жидкой пробе и ожидаемый EFSA.

В докладе сообщается о комбинации спектрометра МГА-915МД (Люмэкс, Россия) и приставки АТЗОНД-1 (ООО Атзонд, Россия), позволяющей проводить прямой анализ питьевых молочных продуктов (молоко, сливки, детские молочные смеси). Указанный тандем осуществляет минерализацию и фракционное отделение определяемых элементов от матрицы непосредственно в графитовой печи спектрометра за несколько секунд в условиях полной «химической стерильности» и удовлетворяет требования EFSA.

1. IMEP-33: Total cadmium and lead in baby food. Interlaboratory Comparison Report. European Commission Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements, December 2011

2. IMEP-113: Total cadmium and lead in baby food. Interlaboratory Comparison Report. European Commission Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements, December 2011

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
L-ЦИСТЕИНДЕСУЛЬФИДРАЗЫ ИЗ ГОМОГЕНАТОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕПРЕССАНТОВ

Брусницын Д.В., Медянцева Э.П., Варламова Р.М., Байбатарова М.А., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, brussman@mail.ru

Современное развитие способов определения лекарственных препаратов в настоящее время часто связывают с использованием биосенсорных технологий и наноструктурированных углеродных материалов. Одним из таких материалов являются углеродные нанотрубки. Их применение приводит к созданию бионаноструктурированных материалов, обладающих специфическими свойствами. Поскольку число людей принимающих антидепрессанты (АД) во всем мире постоянно растет в связи с увеличением стрессовых ситуаций, а такие лекарственные препараты относятся к лекарственным соединениям строго учета, разработка способов определения именно этих лекарственных препаратов является актуальной задачей.

Для определения АД (моклобемид, имипрамин) предложены амперометрические биосенсоры на основе модифицированных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) печатных графитовых электродов (3×1) и иммобилизованного фермента L-цистеиндесульфгидразы (ЦДГ), полученного из проростков пшеницы или листьев огурца.

Формирование аналитического сигнала основано на сочетании биокаталитической реакции превращения L - цистеина до пируват-иона, аммиака и сероводорода в присутствии иммобилизованного фермента и электрохимического окисления субстрата (цистеина не повергшегося ферментативному превращению) до дисульфида при потенциале 0.65 В. Максимальный и хорошо выраженный аналитический сигнал наблюдается в системе ЦДГ – цистеин в боратном буферном растворе с pH 9.05±0.2 при концентрации субстрата 1×10⁻³ моль/л. Установлено, что в исследуемых системах фермент – субстрат – АД наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала, т.е. эффект ингибирования каталитической активности фермента. В рассматриваемых условиях в присутствии имипрамина и моклобемида реализуется двухпараметрически согласованное (смешанное) ингибирование.

Наилучшие аналитические характеристики наблюдаются для биосенсора модифицированного МУНТ и ЦДГ из проростков пшеницы по сравнению с биосенсорами на основе немодифицированных углеродными нанотрубками электродов. Линейная зависимость между величиной тока и концентрацией АД наблюдается в области концентраций 1×10⁻⁴-1×10⁻⁹ моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний (с_n), на уровне 6×10⁻¹⁰ моль/л и 9×10⁻¹⁰ моль/л для моклобемида и имипрамина соответственно. Предлагаемые биосенсоры на основе МУНТ/ЦДГ позволяют расширить диапазон определяемых концентраций, снизить с_n, улучшить коэффициенты корреляции по сравнению с биосенсорами на основе немодифицированных аналогов.

Разработаны методики определения активного компонента в лекарственных препаратах с антидепрессивным действием: «Мелипрамин» (Имипрамин) и «Аурорикс» с Sr не более 0.04-0.06.

Предлагаемые биосенсоры могут быть использованы не только для определения основного вещества в лекарственных формах, но и их остаточных количеств в биологических жидкостях, особенно при скрининговых исследованиях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01101-а)

№ 417
ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ
И МИКРОПРИМЕСЕЙ В ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТАХ
МЕТОДОМ АЭС ИСП

Волков П.А., Ретивов В.М., Булатицкий К.К., Глушко А.Н., Санду Р.А.
«Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических
веществ» (ФГУП «ИРЕА»)
Россия, 107076, г. Москва, ул. Богородский вал, д.3,
E-mail: vasilii_retivov@mail.ru

В настоящее время на рынке присутствует большой ассортимент противогололедных реагентов (ПГР) на основе солей металлов и органических соединений.

Определение основных компонентов, таких как соли кальция и магния в составе многокомпонентных ПГР в настоящий момент проводят методами «мокрой химии» по ГОСТ 450-77 комплексонометрическим титрованием, а натрия и калия расчетным методом по суммарному содержанию хлоридов. Подобные методики отличаются значительной трудоемкостью и длительностью выполнения. Также актуальным является определение таких микропримесей, как цинк, свинец, никель, медь, ртуть, молибден, кобальт, кадмий, хром, селен и мышьяк.

Нами был предложен способ одновременного определения как основных компонентов, так и микропримесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с радиальным и аксиальным наблюдением плазмы. Данный метод позволяет с приемлемой точностью определять как высокие концентрации основных компонентов в режиме радиального обзора плазмы, так и с высокой чувствительностью низкие содержания микропримесей в режиме аксиального обзора плазмы (на уровне 10^{-3} - 10^{-7} %).

Известно, что при снижении концентрации микроэлемента возрастает погрешность его определения, этого недостатка не лишен и метод АЭС ИСП. Однако, путем изменения способа калибровки нам удалось значительно понизить погрешность определения микропримесей, а, следовательно, увеличить точность анализа. Так как в большинстве противогололедных реагентов в качестве одного из основных компонентов используют соли щелочных или щелочноземельных элементов, нами было предложено использовать метод калибровки по «относительным интенсивностям», который был опробован на примере такого ПГР как ХКНМ. Сутью этого метода является калибровка не по абсолютным интенсивностям линий определяемых элементов, а по их отношению к линиям основного компонента, при использовании его фактически в качестве внутреннего стандарта. Таким образом, мы получаем одновременно как низкие пределы обнаружения, так и низкие погрешности определения микропримесей.

Работа выполнена при поддержке ГК №16.552.11.7054 от 12.07.2012

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВАХ Mo-W

Мансурова Е.Р., Григорович К.В., Казенас Е.К., Волченкова В.А., Смирнова В.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) Москва
katrina.ssh@gmail.com

Сплавы на основе молибдена занимают второе место, после вольфрама, по прочностным свойствам.

Поскольку физико-химические свойства конечных изделий во многом определяются чистотой исходного материала, необходимо осуществлять надежный аналитический контроль его состава. На сегодняшний день атомная эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) является одним из наиболее высокочувствительных методов многоэлементного анализа, получившим широкое распространение. Однако из-за большого числа интенсивных эмиссионных линий молибдена в диапазоне от 188 до 750 нм атомно-эмиссионное определение большинства элементов в молибдене затруднено. В то же время атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) зарекомендовала себя как надежный метод для определения низких содержаний элементов. Эти методы анализа требуют переведения анализируемых образцов в раствор.

Молибден и его сплавы растворяется в HNO_3 , $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ (царской водке), смеси $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$. Металлический W и его сплавы чаще всего растворяют в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Растворы молибдена 1000 ppm устойчивы в 1N HCl. Для получения устойчивых растворов высоких концентраций вольфрама проще всего использовать фторид ионы. Растворы вольфрама также устойчивы в смеси 1N HCl и 0,04 M H_3PO_4 .

Использование метода ААС показало значительное влияние W на определение ряда элементов. Аналитический сигнал кобальта изменяется в зависимости от соотношения элементов Co:W. Было обнаружено занижение результатов по кобальту (более чем на 20%) при соотношении Co:W = 1:10.

Для исследования примесных элементов методом ИСП-АЭС выбраны оптимальные аналитические длины волн, изучено влияние матричного состава проб и взаимное влияние элементов на определение примесей.

С использованием методов ИСП-АЭС и ААС были разработаны методики определения примесей (Ag, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Nb, Ni, Pb, Sb, Ta, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr) в сплавах Mo-W без предварительного отделения основы. Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с результатами полученными методом ИСП-МС. Использование атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой фирмы «JOBIN YVON HORIBA», модель «УЛЬТИМА 2» и атомно-абсорбционного спектрометра iCE 3000 Thermo Scientific позволило осуществлять надёжный экспрессный химический контроль содержания примесных элементов в материалах на основе молибдена, используя ограниченные навески образцов (от 1 мг) и определять в них примеси, начиная от $1 \cdot 10^{-3}\%$ с хорошими метрологическими характеристиками ($S_r < 0,15$).

ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО АНАЛИЗА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Ретивов В.М., Котов Д.В., Волков П.А., Певцова Л.А., Красильщик В.З.
«Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»)
Россия, 107076, г. Москва, ул. Богородский вал, д.3,
E-mail: vasilii_retivov@mail.ru

Неорганические вещества особой чистоты применяются во всех высокотехнологичных наукоёмких направлениях современной техники, таких как микро и оптоэлектроника, оптическое и волоконно-оптическое стекловарение, наноструктурированные системы, конструкционная и функциональная керамика. Разработка экономически выгодных технологий производства ОСЧ веществ связана с освоением новых сырьевых источников, которые ранее не использовали. Это сырье имеет другой примесной состав и требует других технологических и аналитических подходов.

В действующей российской нормативно-технической документации (НТД) (ГОСТы и ТУ) на химические реактивы и особо чистые химические вещества для количественного определения примесей катионов и анионов используются, как правило, методы «мокрой химии».

Методы ICP-MS и ICP-OES и ионной хроматографии нашли широкое применение в мире и в нашей стране для количественного определения примесного состава различных объектов. Работ посвященных анализу микропримесей в химических реактивах достаточно много, однако они носят разрозненный характер и посвящены, как правило, лишь одному методу и объекту. Использованию метода ионной хроматографии для анализа химических реактивов и, в частности, концентрированных кислот, посвящено лишь небольшое количество работ, а методики заявляемые производителями оборудования содержат неточности и разночтения.

Нами было проведено исследования по применимости методов ICP-MS и ICP-OES для определения примесей катионов металлов, а также метода ионной хроматографии для определения примесей анионов в широком круге химических реактивов и веществ особой чистоты, таких как кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HF , H_3PO_4 , основания: $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, NaOH , KOH , соли: KNO_3 , NaCl и оксиды: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 особой чистоты. Была показана высокая эффективность данных методов для аналитического контроля примесей в подобных объектах. Для каждого объекта определены влияния и факторы мешающие определению, а также способы их устранения.

Работа выполнена при поддержке ГК №16.552.11.7054 от 12.07.2012

№ 420

СОРБЕНТЫ КРЕМНЕЗЕМ – БЕЛОК, ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ЭКДИСТЕНОМ, ДЛЯ ВЭЖХ-МС АНАЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ НА ФИТОСТЕРОИДЫ

Полянина Д.А., Беклемишев М.К.

Химический факультет МГУ, mkb@analyt.chem.msu.ru

Фитостероиды – класс растительных стероидов, включающий, в частности экдистероиды – производные экдизона (около 300 соединений с различным числом углеродных атомов в боковых радикалах и разными заместителями). Эти вещества обладают иммуностимулирующим и антимикробным действием, поэтому важно их индивидуальное и групповое определение в растительном сырье. Оптимальный метод детектирования таких соединений – ВЭЖХ-МС, однако из-за низкого содержания данных веществ в анализируемых объектах необходимо концентрирование и отделение матрицы.

Повышение селективности определения аналитов и их групповое концентрирование может быть достигнуто при использовании метода молекулярного импринтинга. При этом в качестве темплата может быть выбран всего один представитель класса фитостероидов.

В данной работе предложены и реализованы методики создания сорбентов на основе кремнезема с привитым белком (БСА) с молекулярными отпечатками экдистена, одного из представителей класса фитостероидов. Содержание экдистена в растворах при изучении сорбции определяли методом обращеннофазовой ВЭЖХ-МС. За основу для получения сорбентов был взят кремнезем «Диасорб-ИДК-250» (100–200 мкм) с привитыми группами иминодиуксусной кислоты. Ковалентную пришивку белка проводили в среде ДМСО при использовании N-гидроксисукцинимиды и N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимида. Предварительно в раствор белка добавляли темплат (экдистен) для получения его комплекса с белком. Для нековалентного закрепления белка поверхность SiO₂-ИДК сначала модифицировали полиаллиламином (ПААГХ), затем слоем белка и затем снова ПААГХ. Экдистен в качестве темплата вводили в раствор и белка, и ПААГХ.

Получали сорбенты на основе нативного и денатурированного БСА (после восстановления дисульфидных связей с последующим метилированием по сере). Показали, что разрушение дисульфидных мостиков в структуре БСА не влияет на сорбционные свойства получаемых сорбентов.

Сорбенты, получаемые путем нековалентного закрепления белка, сильнее сорбируют экдистен, чем при использовании ковалентной пришивки белка к поверхности SiO₂.

Образцы импринтированных сорбентов удерживают большее количество экдистена по сравнению с аналогичными сорбентами без молекулярных отпечатков (при их синтезе экдистен в белку/ПААГХ не добавляли), причем отличие в сорбции заметнее при использовании нековалентного закрепления белка на кремнеземе.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (проект № 13-03-00441-а).

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПРЕССНОСТИ, ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ТОЧНОСТИ
МЕТОДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО МИКРОАНАЛИЗА

*Буяновская А.Г., Таказова Р.У., Кабаева Н.М., Попова И.В., Дзвонковский С.Л.,
Гумилева Л.В., Левинская О.А., Каранди И.В., Чуранова Н.С.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН), Москва,
analyst@ineos.ac.ru*

Одним из наиболее распространенных вариантов повышения экспрессности многих аналитических методов является определение нескольких элементов из одной навески. Продолжена разработка целесообразных вариантов определения нескольких элементов из 1 навески, сокращающих общее время анализа и расход образца без снижения точности определения.

Методом экспресс-гравиметрии (ЭГ) проведено определение 5 элементов – С, Н, В, Р, Со в новых трудносжигаемых фосфокарбарах с использованием Pt-лодочек, дробленого кварца, добавок РbО к навеске. Соответствие результатов определения С, Н, а также золуобразующих элементов (В, Р, Со) исходя из зольного остатка состава $8\text{В}_2\text{О}_3 \cdot 1/2\text{Р}_2\text{О}_5 \cdot 1/3\text{Со}_3\text{О}_4$ теоретическим указывает на то, что Со в условиях данной методики не переходит в другую аналитическую форму отличную от $\text{Со}_3\text{О}_4$. Суммарное содержание определяемых из 1 навески элементов в данных образцах составляло 100%, что также позволило подтвердить правильность полученных результатов.

Гораздо более длительным и трудоемким является определение гетероэлементов, состоящее их 2-х стадий – минерализации и конечного измерения. Простейшим способом минерализации ЭОС является сжигание образца в колбе с O_2 по Шенигеру. Для конечного определения фтора в поглотительном растворе используется высокочувствительный спектрофотометрический (СФ) метод. При анализе высокофторированных соединений берутся небольшие навески (около 2 мг) и определение фторид-иона проводится из отдельных аликопт, в результате чего значительная часть поглотительного раствора остается неиспользованной. Рассмотрены новые варианты определения фтора и второго гетероэлемента после минерализации образцов по Шенигеру. Разработана экспрессная методика СФ-определения из 1 навески фтора и фосфора в ЭОС, основанная на сжигании образца в колбе с O_2 по Шенигеру (поглотитель – вода), позволяющая сократить общее время анализа на 2 элемента, а также расход образца в 2.5-3 раза. В веществах с высоким содержанием фтора ($\geq 30\%$) и небольшим содержанием фосфора ($\leq 10\%$) с целью повышения точности определения используется сочетание дифференциального варианта СФ для определения фтора с методом добавок для определения фосфора. Рассмотрена возможность аналогичного определения F и S, позволяющая принципиально сократить не только общее время анализа, но и расход образца, заменив стандартное титриметрическое определение сульфат-иона в поглотительном растворе на более чувствительное турбидиметрическое. Для количественного перевода серы в SO_4^{2-} в поглотительный раствор необходимо добавлять перекись водорода и кипятить. Этот вариант определения фтора и серы из одной навески полезен при анализе образцов содержащих трифторметансульфонильную группу $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (синтезируемые в ИНЭОС ионные жидкости и др.).

Использование автоматических CHN- и CHNS- анализаторов кардинально повышает не только экспрессность, но также чувствительность и точность методов элементного анализа. На автоматическом CHNS- анализаторе Vario Microcube успешно проведен элементный анализ образцов, в которых стандартное определение серы по Шенигеру затруднено по тем или иным причинам (Pd/гидроксинанотрубки с L- и D-метионином, содержащие $\leq 0,5\%$ S; частицы CdS в полимерной оболочке, содержащие 60-70% Cd и др.). Определен элементный состав F, Br-производных фуллерена C_{70} .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ПОЛИМЕРАХ

*Буяновская А.Г., Каранди И.В., Смирнова Н.Н., Дзвонковский С.Л., Таланова В.Н.,
Бараковская И.Г.*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН),
Москва, analyst@ineos.ac.ru*

Определение кобальта из одной навески с углеродом и водородом методом экспресс-гравиметрии (ЭГ) является классическим вариантом элементного анализа органических веществ простого состава на С, Н и Со. В отличие от большинства металлов кобальт образует в зольном остатке смешанный оксид Co_3O_4 , являющийся его устойчивой аналитической формой. При этом для получения достоверных результатов по С, Н и Со необходима достаточная величина навески.

Определение чистоты трудно синтезируемых и дорогостоящих веществ по данным элементного анализа нередко приходится проводить исходя из минимального количества пробы. В таких случаях оптимальным является сочетание автоматического СНН-анализа с высокочувствительными методами определения гетероэлемента из отдельной пробы. При необходимости работы с малыми навесками наиболее удобным является метод спектрофотометрического (СФ) определения гетероэлемента в растворе после минерализации вещества.

Предложена методика СФ-определения кобальта в органических объектах с использованием нитрозо-Р-соли (динатриевая соль α -нитрозо- β -нафтол-3,6-дисульфокислоты). Благодаря наличию сульфогрупп в молекуле НРС, как свободный реагент, так и его комплекс с кобальтом хорошо растворимы в воде, что позволяет проводить СФ-определение Со в водных растворах. В кислых растворах реагент окрашен в желтый, а комплекс - в красный цвет. При взаимодействии с НРС Со(II) окисляется до Со(III), образуя устойчивый комплекс с тремя молекулами реагента. Реакция образования комплекса протекает при нагревании до кипения в слабокислых ацетатных буферных растворах. Оптимальные значения рН лежат в пределах от 5 до 6. Оптическую плотность окрашенных растворов можно измерять как при 415 нм ($\epsilon=3,5 \cdot 10^4$), так и при 500 нм ($\epsilon=1,5 \cdot 10^4$). Последний вариант более предпочтителен, так как можно пренебречь крайне малым поглощением свободного реагента.

Исследуемые образцы органических соединений предварительно разлагали кипячением с серной и добавками хлорной кислот в колбах Кьельдаля. Полученные минерализаты переносили в мерные колбы емкостью 50-100 мл. Затем отбирали и анализировали соответствующие аликвоты на содержание Со после нейтрализации по рН-метру раствором КОН до рН 4.5-5.5 в среде ацетатного буфера (рН 5.6). В качестве стандартных, а также растворов сравнения использовали подкисленные растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Оптимизированы условия минерализации ЭОС и полимеров, методика образования и конечного определения комплекса. Измеряя оптическую плотность комплекса при 450 нм относительно раствора реагента, возможно осуществить ультрамикроопределение кобальта из навесок менее 1 мг. Показано, что стадию кипячения для образования комплекса можно исключить. Проведено СФ-определение кобальта в комплексах Co^{2+} с органическими лигандами простого состава и фосфокарборанах состава С, Н, В, Р, Со. Разработана методика определения Со и Na из одной навески в полиорганометаллосилоксанах методами СФ и АЭС. Сопоставлены результаты определения кобальта различными методами.

№ 423

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА – ВСЕГДА ЛИ ПОМОЩНИКИ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ?

*Комарова Н.В., Головацкая Л.В., Левченко Е.Н.
Группа компаний Люмэкс, г. Санкт-Петербург, knv@lumex.ru*

Развитие аналитической химии в значительной степени определяется запросами практики. В настоящее время в РФ работают порядка 20 тыс. аккредитованных испытательных лабораторий в области химического анализа тех или иных объектов. Законы РФ и международные документы (в частности правила ISO) требуют, чтобы эти лаборатории были признаны компетентными в соответствующей области. В аттестате аккредитации указаны все «разрешенные» объекты анализа, определяемые компоненты, диапазоны концентраций и соответствующие методики определения. Являясь крупнейшим российским производителем аналитических приборов и методического обеспечения, мы уделяем большое внимание собственному профессиональному тестированию, подтверждая компетентность нашей лаборатории на отечественном и международном уровне. При этом мы решаем вопросы оценки качества разработанных нами методик и сопоставления результатов, полученных разными методами, а также обеспечения прослеживаемости результатов, что в итоге помогает нам и пользователям наших приборов повысить качество измерений.

Одним из инструментов в ходе выполнения таких работ являются стандартные образцы (СО), которые принято использовать при:

градуировке средств измерений и их поверке,
аттестации методик и их валидации,
контроле качества результатов измерений,
межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ).

Как показывает наш многолетний опыт работы, на любой из этих стадий аналитика могут поджидать неприятные сюрпризы, связанные с ненадлежащим качеством некоторых отечественных СО. Наиболее проблемными аналитическими задачами являются определение нефтепродуктов в водах и почвах гравиметрическим, флуориметрическим, инфракрасным, газохроматографическим методами и определение ртути методом ААС с пиролизным разложением пробы. В первом случае мешает универсальность СО при использовании разных принципов измерений, во втором – снятие с производства отечественных СО без введения аналогов. Также ряд хроматографических ГСО (вомитоксин) для одного соединения дают 2 значимых по площади пика, поэтому вопросы точности построения градуировочной зависимости и достоверности конечного результата встают в полный рост. Одним из спорных вопросов при анализе почв до сих пор остается определение подвижных форм элементов при использовании ацетатно-аммиачного буферного раствора с рН 4,8 (крайне низкая воспроизводимость данных). К сожалению, проблемы СО становятся проблемами аккредитованных лабораторий их использующих и которым назначают корректирующие мероприятия длиною в год из-за недостоверно представленных результатов.

Хуже всего, когда лаборатории не имеют возможности контролировать свою деятельность ввиду отсутствия отечественных СО. Можно рекомендовать к использованию международные стандартные образцы (SRM) и участие в отечественных и международных МСИ, что, безусловно, очень накладно и иногда растянуто во времени, не позволяя лаборатории оперативно проконтролировать текущую аналитическую деятельность.

На наш взгляд, сегодня, как никогда, необходимо расширение перечня отечественных СО состава как по матрицам, так и по определяемым компонентам.

№ 425

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА МЕТОДАМИ ВЭТСХ И КЭ НА ПРИМЕРЕ РАЗДЕЛЕНИЯ АНАЛИТОВ ГИДРОФИЛЬНОЙ ПРИРОДЫ

Д.В. Дзёма, Л.А. Карцова

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,

dasha.dzema@gmail.com

Интерес к сверхразветвленным полимерам (СРП) как к агентам для целевой доставки лекарств в организме обусловлен их уникальными физико-химическими характеристиками: термической стабильностью, не зависящей от внешней среды мицеллоподобной структурой, способностью к образованию комплексов включений, регулирующей растворимостью и т.д.

Методами ВЭТСХ и КЭ выявлено влияние массы дендритного ядра (5 и 25 кДа), природы терминальных групп (мальтоза, лактоза, мальтотриоза) и степени функционализации (77, 32, 16%) сверхразветвленных (СРП) полиэтилениминов на эффективность и миграционные характеристики аминокислот и водорастворимых витаминов: увеличение сорбции рибофлавин-5-фосфата натрия и пиридоксина на стационарных фазах, модифицированных полимером с меньшим содержанием (16 и 32%) олигосахаридных терминальных групп свидетельствует о взаимодействии этих аналитов с ядром полимера; снижение факторов удерживания и эффективности пиридоксина в 2 раза указывает на максимальное влияние мальтотриозной оболочки (по сравнению с мальтозной и лактозной) на процессы комплексообразования в системе «*полимер - пиридоксин*». В режиме капиллярного электрофореза обнаружен факт модификации стенок кварцевого капилляра при введении СРП с меньшей концентрацией олигосахаридов в оболочке в состав рабочего электролита (боратный буферный раствор pH 10,2), что приводит к снижению электроосмотического потока и может быть использовано при оптимизации процедуры разделения положительно заряженных аналитов. Выявленный рост эффективности в 2-5 раз для аминокислот (лизина, триптофана, глутаминовой кислоты) и рибофлавин-5-фосфата натрия может быть использован при концентрировании этих аналитов в реальных объектах в условиях ВЭТСХ.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
АМИНОКИСЛОТ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ
НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЛЕНКОЙ ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТА РУТЕНИЯ

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Жалдак Э.Р., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань,
[*e.hafizova@gmail.com*](mailto:e.hafizova@gmail.com)

Определение серосодержащих аминокислот является важной задачей медицины, фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. Поэтому проблема разработки универсальных методов анализа этих соединений остается до сих пор актуальной. Для этих целей широко применяют электрохимические методы анализа. Использование вольтамперометрии с химически модифицированными электродами (ХМЭ), функционирующими на основе принципов электрокатализа, позволяет значительно повысить чувствительность и селективность определения широкого круга органических соединений.

Изучены электрокаталитические свойства полимерной неорганической пленки из гексахлороплатината рутения (RuPtCl_6), электроосажденной на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ), при окислении цистеина, метионина и цистина с целью разработки высокочувствительного и селективного вольтамперометрического способа их определения при совместном присутствии.

Цистеин окисляется на СУ необратимо и с перенапряжением, например, на фоне 0.1 М H_2SO_4 при $E +0.85$ В, при этом вольтамперограмма не воспроизводится, что значительно затрудняет использование такого электрода для вольтамперометрического определения цистеина. Метионин и цистин в этих условиях не окисляются. Установлено, что пленка RuPtCl_6 проявляет каталитическую активность по отношению к цистеину, метионину и цистину. Каталитический эффект выражается в многократном увеличении каталитического тока окисления субстрата ($I_{\text{кат}}$) по отношению к току окисления медиатора $I_{\text{мед}}$ ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}} = 31.7, 32.2$ и 23.3 для цистина, метионина и цистина соответственно), а также в уменьшении перенапряжения по сравнению с немодифицированным СУ. Благодаря способности пленки RuPtCl_6 к электрохимическому генерированию нескольких каталитических центров, электроокисление цистеина, метионина и цистина происходит при разных потенциалах: при $E +0.70, +0.95$ и $+1.25$ В соответственно, что позволило разработать способ селективного определения этих аминокислот при совместном присутствии.

Выявлены оптимальные условия получения пленки RuPtCl_6 , при которых регистрируется наибольший каталитический эффект. Зависимость каталитического тока от концентрации субстратов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний цистеина и метионина составляет 5×10^{-6} М, а цистина – 1×10^{-5} М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5.0 %.

Показана возможность использования ХМЭ с пленкой RuPtCl_6 для амперометрического детектирования серосодержащих аминокислот в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Определены гидродинамические и электрохимические параметры регистрации ПИА-сигнала. Использование каталитического отклика ХМЭ в условиях ПИА позволило автоматизировать процесс анализа, увеличить его производительность, воспроизводимость и на порядок уменьшить предел обнаружения аналитов по сравнению со стационарными условиями: до 5×10^{-7} М для цистеина и метионина и до 5×10^{-6} М для цистина.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031-р_поволжье_а).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРОВ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ РОССИИ И ВЬЕТНАМА
НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКОТОКСИНОВ

*Май Тхи Тхань Х., Медянцева Э.П., Варламова Р.М., Николаева О.В.,
Будников Г.К.*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г.Казань, elvina.medyantseva@kpfu.ru*

В настоящее время микотоксины составляют одну из наиболее опасных групп токсичных соединений, представляющих угрозу здоровью населения. Поскольку эти соединения могут находиться во многих продуктах питания, обоснован интерес к разработке современных способов их определения. Развитие способов определения микотоксинов с помощью биосенсоров связано с использованием для их модификации наноструктурированных углеродных материалов. Наиболее распространенные материалы - однослойные (ОУНТ) и многослойные (МУНТ) углеродные нанотрубки.

Предложены новые амперометрические биосенсоры для определения микотоксинов на основе модифицированных ОУНТ и МУНТ планарных платиновых электродов и иммобилизованных ферментов: холинэстеразы (ХЭ), щелочной фосфатазы (ЩФ), цистеиндесульфгидразы (ЦДГ) и тирозиназы (ТЗ). В качестве источника ферментных препаратов использовали гомогенаты проростков пшеницы или огурца (ЦДГ) и грибов шампиньонов или бананов (ТЗ). Модификация поверхности электродов для биосенсоров позволяет расширить диапазон определяемых концентраций, снизить нижнюю границу определяемых содержаний (c_n), увеличить коэффициент чувствительности, улучшить коэффициент корреляции, получить более воспроизводимые результаты.

Впервые установлено, что микотоксины проявляют свойства обратимых ингибиторов: афлатоксин В1 (АФВ1) и патулин - ЩФ, зеараленон (ЗЕА) – ТЗ, что позволяет проводить их определение с помощью соответствующих модифицированных МУНТ биосенсоров в концентрационном диапазоне от $1 \times 10^{-5(-6)}$ до $1 \times 10^{-9(-11)}$ моль/л.

Предлагаемые ферментные электроды позволяют определять микотоксины с c_n : АФВ1 с помощью ХЭ-биосенсора - 8×10^{-11} , ЦДГ- биосенсора - 4×10^{-10} , ЩФ-биосенсора – 1×10^{-11} моль/л. Определение патулина ЩФ-биосенсором возможно с c_n 5×10^{-11} моль/л. Аналитические характеристики биосенсоров на основе ТЗ, модифицированных МУНТ и ОУНТ для определения ЗЕА: МУНТ- от 1×10^{-5} до 8×10^{-12} моль/л, $c_n = 5 \times 10^{-12}$ моль/л; ОУНТ - 5×10^{-6} до 1×10^{-11} моль/л, $c_n = 8 \times 10^{-12}$ моль/л.

Кинетические параметры реакций ферментативного превращения субстратов в присутствии модифицированных ферментных сенсоров и микотоксинов в соответствующих концентрационных интервалах для большинства случаев соответствуют процессам двухпараметрически рассогласованного (бесконкурентного) ингибирования.

Разработаны методики определения ЗЕА с помощью предлагаемых ферментных электродов на основе ТЗ в зерновых культурах (пшеница, ячмень, кукуруза) и кормовых культурах (из отрубей зерновых культур) России и Вьетнама, позволяющие определять микотоксин на уровне и ниже ПДК с s_r не более 0.072. Модифицированные ферментные сенсоры на основе ЩФ и ХЭ использованы для разработки методик определения АФВ1 и патулина в арахисе, яблоке и яблочных соках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01101-а).

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРООБЪЕМОВ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Болотоков А.А., Груздева А.Н. , Хамизов Р.Х.* , Кумахов М.А.*

ООО "Институт рентгеновской оптики", г. Москва. E-mail: optics@yandex.ru;

**Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,
г. Москва. E-mail: alexgruzdeva@yandex.ru*

Рентгенофлуоресцентный микроанализ, основанный на фотонном возбуждении внутренних электронных оболочек атомов, занимает лидирующее положение среди других методов неразрушающего локального анализа. Данный метод выгодно отличается от других инструментальных методов высокой экспрессностью, точностью, возможностью одновременного многоэлементного определения (от бериллия до урана), воспроизводимостью, относительно низкой стоимостью анализа и эксплуатации. Современные приборы для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа просты и доступны. Однако их существенным недостатком является невысокая чувствительность при анализе водных растворов. Для снижения пределов обнаружения используются комбинированные схемы анализа, включающие предварительное сорбционное концентрирование микроэлементов с последующим определением в фазе сорбента.

Применение фокусировки облучающего рентгеновского пучка при помощи рентгеновской оптики (поликапиллярных линз) делает возможным дальнейшее развитие сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода, позволяя, в частности, уменьшить объемы анализируемых проб и перейти к микроанализу растворов, а также дополнительно снизить пределы обнаружения и уменьшить время анализа.

Разработаны и предложены методики анализа одной капли природной питьевой воды объемом 1 мкл на единичных зернах сорбентов и создан прототип компактного высокочувствительного прибора с поликапиллярной рентгеновской оптикой. Схема анализа включает новый метод концентрирования, основанный на испарении капли анализируемого раствора на гидрофобной поверхности в присутствии микрогранулы гидрофильного сорбента. После испарения содержимое исходного раствора переносится на зерно сорбента, что позволяет применять рентгенофлуоресцентный микроанализ с фокусировкой первичного излучения поликапиллярной линзой на микрогранулу сорбента.

Предложенные прибор и схема анализа апробированы на единичных каплях модельных растворов на основе водопроводной воды, содержащих Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn в концентрациях 0.2 - 2 мг/л. Представлены основные метрологические характеристики метода.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДОВ
НА ЭЛЕКТРОДАХ С ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА
И ПЛАТИНЫ

*Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Дегтева М.А., Махмутова Г.Ф., Гедмина А.В.,
Медянцева Э.П., Будников Г.К.*

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань,
LarisaShaidarova@mail.ru*

Сульфаниламидные препараты широко используются при лечении различных инфекционных заболеваний. При длительном употреблении человеком сульфаниламидных препаратов, возрастает риск развития аллергических реакций, нарушения иммунитета, изменения микрофлоры кишечника. Поэтому разработка экспрессных и высокочувствительных методов определения содержания сульфаниламидов в биологических жидкостях и лекарственных средствах представляет несомненный интерес. Для определения сульфаниламидов используют различные методы, в том числе вольтамперометрию с химическими модифицированными электродами (ХМЭ). В качестве модификаторов, обладающих каталитическими свойствами, широко используют благородные металлы.

Сопоставлена каталитическая активность наночастиц золота и платины, электроосажденных на поверхности электрода из стеклоглерода (СУ), при окислении некоторых сульфаниламидов, таких как сульфаниламид, сульфацетамид, фталилсульфатиазол.

Сульфаниламид, сульфацетамид и фталилсульфатиазол окисляются на немодифицированном СУ с перенапряжением, в далекой области потенциалов. Установлена каталитическая активность осадков золота и платины по отношению к рассматриваемым сульфаниламидам. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления субстрата на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Подобраны оптимальные условия получения ХМЭ, условия регистрации наибольшего каталитического тока. Каталитический эффект зависит от природы модификатора и рН среды. Сопоставление каталитической активности электроосажденных частиц благородных металлов приводит к выводу о том, что в нейтральной среде частицы золота обладают большей каталитической активностью, чем частицы платины.

Разработаны способы вольтамперометрического определения сульфаниламидов на электродах, модифицированных благородными металлами. Использование электрокаталитического отклика ХМЭ по сравнению с немодифицированными электродами позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на один-два порядка. Установлена возможность использования модифицированных электродов в качестве амперометрического детектора в условиях проточно-инжекционного анализа, позволяющего проводить определения с пределом обнаружения на уровне наномоль.

Использование ферментных (L-цистеиндесульфгидразных) и иммуноферментных (с холинэстеразной меткой) сенсоров, основанных на аналогичных принципах модификации поверхности электродов, и реализующих механизм ингибирования каталитической активности ферментов, позволяет, с одной стороны, улучшить селективность определений за счет биоспецифических взаимодействий, а с другой, повысить чувствительность определений сульфаниламидов на один-два порядка.

ХМЭ с осадком золота, а также ферментные и иммуноферментные сенсоры были использованы при анализе некоторых фармпрепаратов. Присутствие матричных компонентов не мешает определению сульфаниламидов в фармпрепаратах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01101).

№ 430

СИНТЕЗ ВЫСОКОФТОРИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ВЫЯВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАК МОДИФИКАТОРОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

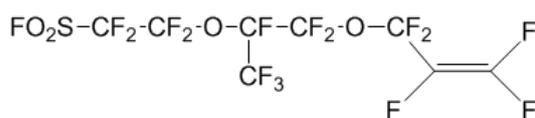
Найден С.В., Дзема Д.В., Емельянов Г.А., Карцова Л.А.

ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург,

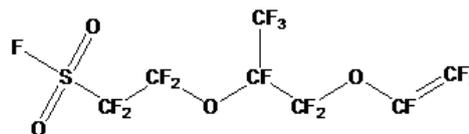
sv.nayden@gmail.com

Фторорганические вещества активно применяются как компоненты хроматографических и электрофоретических систем. Они могут выступать в роли стационарных фаз, а также в качестве модификаторов элюентов в ВЭЖХ и буферных электролитов в капиллярном электрофорезе.

В работе синтезированы два фторполимера. Сополимер перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (ФС-141) с этиленом является аналогом нафiona, материала зарекомендовавшего себя при создании ионпроводящих мембран для топливных элементов. Полимер на основе перфтор(3,6-диокса-4-метил-8-нонен)сульфонилфторида (АЭ ФС-101) отличается от первого присутствием дополнительной CF_2 -группы в основной цепи фтормономера. Эфирные группировки в макромолекулах способствуют их взаимодействиям с полярными растворителями, этиленовые фрагменты увеличивают сродство к органическим соединениям, не содержащим атомы фтора, а сульфокислотные группы в макромолекулах полимеров способствуют повышению растворимости полимеров в воде.



АЭ ФС-101



ФС-141

Установлено, что в условиях тонкослойной хроматографии введение обоих сополимеров в состав элюента сопровождается ростом эффективности при разделении смесей аминокислот (*триптофан, глутаминовая кислота, лизин, глицин*) и водорастворимых витаминов группы В (*тиамин, цианокобаламин, пиридоксин*).

При разделении модельных смесей аминокислот, катехоламинов, стероидных гормонов и жирорастворимых витаминов в режиме ВЭЖХ обнаружено, что введение фторполимеров в состав элюента способствует повышению эффективности для гидрофобных аналитов: для стероидных гормонов и жирорастворимых витаминов она возросла на 1500-2000 т.т.

Подобные результаты получены и при добавлении сополимера АЭ ФС-101 в ведущий электролит при разделении модельных смесей витаминов и стероидных гормонов методом капиллярного электрофореза. В этом случае эффективность для отрицательно заряженных витаминов повышалась на 40 тыс. т.т., а для стероидных гормонов, разделение которых проводилось в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии, рост этого параметра составил 300 000. т.т.

Таким образом, введение синтезированных фторполимеров в состав элюентов и ведущих электролитов способствует повышению эффективности при разделении биологически активных соединений и особенно сильно проявляется при работе с гидрофобными аналитами.

№ 431

АНАЛИЗ ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИСП-МС

В. К. Карандашев

*ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых
материалов РАН*

г. Черноголовка karan@iptm.ru

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) благодаря высокой чувствительности, широкому динамическому диапазону и возможности определения практически всех элементов Периодической таблицы в настоящее время занял одно из ведущих мест в элементном анализе различных объектов, в том числе чистых материалов. В докладе обсуждены основные проблемы метода при анализе чистых материалов (загрязнения на стадии пробоподготовки, матричный эффект, спектральные интерференции) и пути их решения. Приведены примеры анализа чистых материалов методом ИСП-МС после растворения анализируемых образцов, их прямого анализа (электротермическое испарение, ввод образца в виде суспензии, лазерная абляция), а также при использовании стадий концентрирования.

Яшкина Е.А., Агеева Ю.А., Мурашова Д.Н., Светлов Д.А., Яшкин С.Н.
Самарский государственный технический университет, Самара, physchem@mail.ru

Комплекс уникальных физико-химических и физиологических свойств каркасных углеводородов (цикланов) и их производных обусловил широкое применение представителей этой группы органических соединений в различных областях nanoиндустрии, фармакологии, полимерной химии и др. Газовая хроматография в сочетании с различными физико-химическими методами занимает лидирующее положение в идентификации и количественном определении соединений каркасного строения в смесях природного (нефть, газовые конденсаты и др.) и синтетического происхождения. Особенностью структуры цикланов является большое число близких по свойствам геометрических и пространственных изомеров, что значительно затрудняет задачу идентификации отдельных соединений в сложных по составу смесях. Настоящая работа продолжает цикл проводимых нами исследований по изучению интервала селективности различных газохроматографических сорбентов в отношении изомеров каркасных соединений.

В работе в рамках метода газо-адсорбционной хроматографии исследованы свойства различных сорбентов, чувствительных к молекулярной структуре производных каркасных углеводородов. Самыми высокими показателями селективности характеризуются углеродные адсорбенты на основе ГТС (полное разделение стереоизомеров адамантанового ряда достигается даже на микронасадочных колонках малой длины). На основе экспериментальных данных по удерживанию в сочетании с молекулярно-статистическими и квантово-химическими расчетами параметров адсорбции на базисной грани графита предложена методология групповой и индивидуальной идентификации отдельных изомеров цикланов. Заметим, что точность идентификации ряда соединений существенно превосходит ГХ/МС-метод, поскольку масс-спектры некоторых изомеров чрезвычайно близки. Нами также показано варьирование селективности ГАХ-системы с помощью различных модификаторов поверхности (циклодекстрины, краун-эфиры и другие макроциклические лиганды), способных селективно взаимодействовать с каркасным фрагментом соединений с образованием прочных комплексов по типу "гость-хозяин". Заметим, что использование в качестве модификатора сажи молекул $\alpha(\beta)$ -циклодекстринов в большинстве случаев позволяет добиться увеличения селективности в отношении отдельных пар энантиомеров (например оптических изомеров ремантадина – широко распространенного противовирусного препарата).

Применение традиционных ГЖХ-сорбентов на основе низко- и высокомолекулярных НФ позволяет добиться разделения представителей каркасных углеводородов благодаря высокой эффективности используемых капиллярных колонок. Вместе с тем, селективность таких сорбентов оказывается низкой. Нами показано, что селективность обычной НФ в отношении каркасных соединений резко увеличивается при её модификации перечисленными выше макроциклическими лигандами. Нами впервые определены константы устойчивости комплексов включения "циклан- $\alpha(\beta)$ -циклодекстрин", определены параметры их температурных зависимостей и сделан вывод о влиянии молекулярной структуры сорбата на стабильность образуемого супрамолекулярного ассоциата. Полученные данные использованы для разделения сложных синтетических смесей адамантилсодержащих соединений. Дано строгое термодинамическое обоснование эффекта "атермического комплексообразования" в системах "циклан- $\alpha(\beta)$ -циклодекстрин" и показано влияние "макроциклического эффекта" на селективность разделения производных каркасных соединений в условиях газожидкостной хроматографии. Предложен ряд высокоселективных методик ГХ-анализа функциональных производных адамантана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97002-р_поволжье_а)

№ 433

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОПОДОБНОГО АДсорбЕНТА В УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Яшкин С.Н.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», г. Самара,
e-mail: dasvetlov@mail.ru

В настоящее время в хроматографической практике широко применяются различные теоретические модели при описании хроматографического поведения молекул аналитов на сорбентах различной природы. Так в газовой хроматографии для моделирования хроматографического удерживания сорбатов на поверхности базисной грани графита и проведения нестандартной идентификации успешно используется полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции (ПМСТА), основанная на атом-атомном приближении при описании парных межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат-адсорбент. Однако применение ПМСТА для расчета характеристик удерживания в условиях жидкостной хроматографии на графитоподобных сорбентах сопряжено с рядом трудностей, связанных, прежде всего, с конкурирующей адсорбцией молекул элюента на поверхности сорбента.

В настоящей работе в условиях равновесной жидкостной хроматографии из среды бинарных элюентов метанол-вода и ацетонитрил-вода с различным содержанием органического модификатора на колонке с графитоподобным углеродным адсорбентом *Hypercarb*, являющимся аналогом графитированной термической сажи (ГТС) в ВЭЖХ были экспериментально определены термодинамические характеристики удерживания (ТХУ) большой группы производных анилина и адамантана в интервале температур от 313К до 333К. Также в работе теоретически в рамках ПМСТА с использованием известных атом-атомных потенциальных функций (ААП) были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) исследованных производных анилина из газовой фазы на поверхности базисной грани графита. Сравнение экспериментально определенных теплот адсорбции производных анилина из жидкой фазы и теоретически рассчитанных из газовой фазы показало, что вклады различных функциональных групп (CH_3 , NH_2 , NO_2 , OH , F , Cl , Br , I) в теплоты адсорбции из газовой фазы на сорбенте *Carbopack C HT* (ГТС) близки аналогичным величинам из среды метанол-вода (50%-50% об.) на сорбенте *Hypercarb*. В связи с этим в работе была определена корреляционная зависимость между $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (ПМСТА) и $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^\circ$ (ВЭЖХ элюент метанол-вода (50%-50% об.)), которая описывается уравнением: $\bar{q}_{\text{dif},1} = 1.09|\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^\circ| + 30.8$. В случае подвижной фазы ацетонитрил-вода экспериментальные теплоты адсорбции значительно хуже коррелируют с теоретически рассчитанными.

Таким образом, в работе показана возможность использования ПМСТА для моделирования хроматографического поведения различных производных анилина в условиях жидкостной хроматографии из среды бинарного элюента метанол-вода (50%-50% об.) на графитоподобном сорбенте *Hypercarb*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97002-р_поволжье_а)

АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ С ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМОЙ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Заксас Н.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,*

*Новосибирск
zak@niic.nsc.ru*

Двухструйная дуговая плазма (ДДП) высокой мощности (10 – 15 кВт), разработанная в середине 70-х годов Энгельштом и Жеенбаевым (Институт физики Киргизской АН) для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС), не имеет аналогов в мире и в настоящее время переживает новый этап своего развития. Плазматрон новой конструкции с системой питания на основе современной твердотельной элементной базы, системами регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы, управляемых с компьютера, начал выпускаться фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). Модернизация ДДП обеспечивает проведение анализа в более точных экспериментальных условиях, но существенного различия в аналитических возможностях нового и старого плазмотронов, а также эффективности испарения твердых проб не наблюдается.

Важным достоинством ДДП является возможность прямого анализа порошковых проб, что особенно важно для анализа труднорастворимых материалов. Наличие двух аналитических зон в ДДП, до и после слияния плазменных струй, позволяет варьировать условия анализа в зависимости от химической природы и количества анализируемой пробы. Зона после слияния плазменных струй традиционно используется для анализа геологических проб и требует достаточно большого количества пробы (200 – 300 мг); для анализа малого количества пробы (10 – 20 мг) наиболее подходящей является зона до слияния струй. В настоящей работе проведено сравнение двух аналитических зон ДДП и наиболее подробно представлены возможности зоны до слияния струй для анализа высокочистых веществ, биологических и экологических проб. Возможность прямого анализа проб с разными органическими и органо-минеральными матрицами без их предварительной минерализации является важным преимуществом ДДП перед другими источниками возбуждения. Разработаны ДДП-АЭС методики прямого определения основных эссенциальных элементов в цельной крови [1], микроэлементов в костной ткани [2] и органах животных [3] с использованием единых образцов сравнения на основе графитового порошка. Несмотря на унифицированный подход к анализу разных проб, каждый объект вносит свои коррективы в методику анализа. Эксперименты по изучению механизмов возбуждения в ДДП [4] позволяют понять разное влияние органической матрицы на поведение атомных и ионных линий элементов. Больцмановское распределение атомов и ионов по возбужденным уровням свидетельствует о возбуждении их электронным ударом. Варьирование концентрации аргона в зоне возбуждения показывает участие метастабильного аргона в процессе ионизации, что приводит к значительной разнице атомных и ионных температур возбуждения (2000 – 2500 К) в зоне до слияния струй.

1. Zaksas N.P., Gerasimov V.A., Nevinsky G.A. // *Talanta*. 2010.V. 80. P. 2187-2190
2. Zaksas N.P., Sultangazieva T.T., Gerasimov V.A. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 391. P.687-693.
3. Zaksas N.P., Nevinsky G.A // *Spectrochim. Acta B*. 2011.V.66. P.861-865
4. Zaksas N.P., Gerasimov V.A. // *Spectrochim. Acta B*. 2013 (в печати)

РАЗРАБОТКА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИДАЗ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Викулина А.С., Проскурнина Е.В., Алексеев А.В., Владимиров Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова; факультет
фундаментальной медицины, Москва, Vikulina.msu@gmail.com*

Несмотря на то, что на сегодняшний день разработано большое количество методик определения пероксидаз и пероксидазной активности, ни одна из них ранее не применялась к комплексу цитохрома *c* с кардиолипином, о пероксидазной функции которого стало известно совсем недавно. Между тем, исследования показали, что именно пероксидазное действие комплекса цитохром *c*/кардиолипин является ключевым звеном в развитии ряда патологий, таких как болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона, атеросклероз, астма и др. Таким образом, изучение свойств, механизма действия цитохрома *c* с кардиолипином, а также определение его активной формы в биологических системах представляет собой серьезную и важную задачу как для науки, так и для клинических исследований. В работе был изучен механизм пероксидазного действия комплекса цитохрома *c* с кардиолипином и разработана методика определения активной формы этого комплекса в биологических системах хемилюминесцентным методом.

Методом математического моделирования экспериментальной кинетики хемилюминесценции изучен механизм пероксидазной активности комплекса цитохрома *c* с кардиолипином. Предложена схема реакций окисления люминола комплексом цитохрома *c* с кардиолипином в присутствии пероксида водорода и оценены константы скорости. Константа скорости лимитирующей реакции для предложенной схемы равна $1,3 \cdot 10^2$ л/(моль·с). Из найденной схемы реакций следует, что комплекс цитохрома *c* с кардиолипином действует аналогично пероксидазе из корней хрена, но характеризуется примерно в 3000 раз меньшей активностью.

Обнаружено, что комплекс цитохрома *c* с кардиолипином проявляет липопероксидазную активность в системе «цитохром *c*/кардиолипин – линолевая или линоленовая кислота – кумарин С-525».

Разработана методика определения активной формы комплекса цитохрома *c* с кардиолипином хемилюминесцентным методом с пределом обнаружения $c_{min} 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

ПОРЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИПУРИНОВ
НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫМИ ОКСИДАМИ РУТЕНИЯ И
ИРИДИЯ

*Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Дегтева М.А., Махмутова Г.Ф., Гедмина А.В.,
Будников Г.К.*

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань,
Irina.Chelnokova@mail.ru*

В клинической диагностике важной задачей является определение гидроксипуринов, так как многие болезни связаны с изменениями их концентраций. Поэтому поиск приемов повышения чувствительности и селективности определения этих соединений в объектах биомедицины остается актуальной задачей. Для определения гидроксипуринов используют различные физико-химические методы, в том числе вольтамперометрию с химическими модифицированными электродами (ХМЭ). В качестве модификаторов применяют металлы $3d$ - и $4d$ -переходного ряда, а также их оксиды и комплексные соединения.

Изучены электрокаталитические свойства смешанновалентных оксидов рутения (RuO_x) и иридия (IrO_x), а также композитов на их основе ($\text{RuO}_x\text{-IrO}_x$ или $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$), электроосажденных на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУ), при окислении мочевой кислоты (МК), ксантина (Кс) и гипоксантина (ГКс) в стационарном режиме и в условиях потока.

В нейтральной среде МК и Кс окисляются на немодифицированном СУ с перенапряжением в далекой области потенциалов, а ГКс в рабочей области потенциалов не окисляется. Установлена каталитическая активность оксидов RuO_x и IrO_x , осажденных на поверхности СУ, по отношению к рассматриваемым гидроксипуринам. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления субстрата по сравнению с немодифицированным электродом. Установлено, что переход от металлоксидного электрода к композитам из двух смешанновалентных металлоксидов приводит к росту каталитического эффекта. Наибольшую каталитическую активность проявляет композит $\text{RuO}_x\text{-IrO}_x$. Каталитический отклик такого ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Разработаны способы амперометрического детектирования рассматриваемых гидроксипуринов на электроде, модифицированном композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$, в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) и порционно-инжекционного анализа. Изучено влияние гидродинамических и электрохимических параметров проточных систем на величину аналитического сигнала. Установлены рабочие условия регистрации аналитического сигнала в условиях потока на ХМЭ. Зависимость величины аналитического сигнала в условиях порционно-инжекционного анализа от концентрации гидроксипуринов линейна в интервале от 3×10^{-10} до 3×10^{-6} моль для МК и ГКс, от 1×10^{-11} до 1×10^{-6} моль для Кс. Оценена возможность использования этого ХМЭ для определения МК, ГКс и Кс в биологических жидкостях.

Анализ растворов в потоке обеспечивает высокую производительность, экспрессность и точность анализа, а в сочетании с амперометрическим детектированием на ХМЭ позволяет повысить чувствительность и селективность определений. Использование порционно-инжекционного анализа по сравнению с ПИА приводит к росту чувствительности, уменьшению расхода химических реагентов, упрощению проточной схемы и как следствие к снижению стоимости метода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031-р_поволжье_а).

№ 437

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГЛЮКОЗЫ НА ЭЛЕКТРОДЕ С ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫМИ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ КОБАЛЬТА (II) В УСЛОВИЯХ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО И ПОРЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

*Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Махмутова Г.Ф., Сергеева Т.П.,
Гедмина А.В., Будников Г.К.*

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, mahmutova_guzel@mail.ru*

Химически модифицированные электроды (ХМЭ) с каталитическими свойствами широко используются для вольтамперометрического определения органических соединений. Имобилизованные катализаторы способствуют повышению чувствительности, а иногда и селективности их определения. Сочетание гетерогенного электрокатализа с техникой проточного анализа позволяет значительно расширить аналитические возможности вольтамперометрических методов анализа. Поэтому поиск новых ХМЭ с каталитическими свойствами для амперометрического детектирования органических соединений в проточных условиях является актуальной задачей.

Изучена каталитическая активность неорганической пленки из гексацианоферрата кобальта (II) (ГЦФ Со), электроосажденной на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ), при окислении глюкозы в стационарном режиме и условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) и порционно-инжекционного анализа.

Неорганическая пленка ГЦФ Со, электроосажденная на СУ (ГЦФ Со-СУ), проявляет каталитическую активность при окислении глюкозы. Катализ проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстрата и увеличении тока окисления модификатора. Электродный процесс включает образование каталитически активных оксо- и гидроксо-частиц кобальта (III), которые окисляют глюкозу.

Разработаны способы амперометрического детектирования глюкозы на электроде ГЦФ Со-СУ в условиях ПИА и порционно-инжекционного анализа. Оценено влияние гидродинамических и электрохимических параметров проточной системы на величину аналитического сигнала. Установлены рабочие условия регистрации аналитического сигнала в условиях потока с различными проточными ячейками и рабочими электродами. Использование тонкослойной ячейки типа отражающей стенки с планарным электродом по сравнению с трубчатой ячейкой с объемным электродом в проточно-инжекционном анализе приводит к уменьшению расхода электролита, объема вводимой пробы, а также к повышению чувствительности, экспрессности и производительности анализа. Замена СУ на ХМЭ способствует росту величины аналитического сигнала и уменьшению накладываемого потенциала, что ведет к уменьшению уровня химических шумов и соответственно понижению предела обнаружения глюкозы. В порционно-инжекционном анализе по сравнению с ПИА уменьшается расход фонового электролита, отсутствует насос и коммуникации, растет чувствительность, экспрессность и соответственно производительность метода анализа.

Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации глюкозы линейна в интервале от 1×10^{-6} М до 5×10^{-2} М (время отклика 40 с и производительность 90 проб/ч) в условиях ПИА и от 5×10^{-6} М до 5×10^{-2} М (время отклика 20 с и производительность 180 проб/ч) в условиях порционно-инжекционного анализа. Следует отметить высокую стабильность и сходимость результатов анализа в проточной системе ($S_r < 2.0$ %). Разработанные способы использованы в анализе модельных систем биологических жидкостей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031-р_поволжье_а).

ТЕСТ-СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ
ДЛЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЭМИССИИ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Бердникова Е.В., Умарханов Р.У., Чернышев М.А.,
Найдыш А.Ю., Богдаев А.А., Кучменко Т.А.*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, E-mail: berd13nikova@rambler.ru*

Здоровье человека, а значит его трудоспособность, существенно зависят от безопасности жилья, которое определяется многими параметрами, в первую очередь гигиеническими характеристиками строительных материалов. В 70-х годах XX века ВОЗ впервые ввела термин "синдром больных зданий" (СБЗ), однако проблема загрязнения воздуха в закрытых помещениях не теряет своей остроты до настоящего времени.

В воздухе закрытых современных зданий выявляется до 300 летучих соединений химической природы, различные эндотоксины, клещи, более 40 разновидностей грибов, повышенные концентрации радона.

Стандартные методики определения летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе замкнутых помещений, а также в воздухе, отобранном для определения выделения ЛОС строительными материалами на основе полимеров включают многостадийную подготовку проб, трудоемкий анализ с использованием широкого набора реактивов и лабораторной посуды, требуют больших временных затрат и ограничение по содержанию определяемых веществ.

На сегодняшний день существует большое количество газоанализаторов, но многие из них либо узкого круга назначения, как алкотестеры, либо громоздки и сложны в эксплуатации, например, хроматографические системы. Поэтому актуальной аналитической задачей является разработка тест-систем для оценки состояния воздуха и уровня эмиссии ЛОС из строительных материалов «на месте».

Цель работы - оценка экологической безопасности бытовых изделий и строительных материалов на основе полимеров разной природы с применением мобильной тест-системы.

Для достижения поставленной цели необходимо обосновать выбора веществ-маркеров состояния воздуха в замкнутых помещениях и диффундирующих из полимеров; подобрать матрицы сенсоров для анализа равновесной газовой фазы над бытовыми изделиями на основе полимерных материалов; обучить мобильную тест-систему по стандартным индивидуальным веществам и их смесям; провести анализ реальных объектов (равновесной газовой фазы (РГФ) над строительными материалами, РГФ над полимерной и резиновой стружкой, воздуха замкнутых помещений); классифицировать изученные объекты по уровню экологической нагрузки на человека.

В качестве объектов исследования для оценки экологической безопасности изделий на основе различных полимерных материалов были выбраны 2 вида строительных и отделочных материалов, канцелярские принадлежности и изделия из пластика, воздух в жилых и офисных помещениях.

Исследовано состояние воздуха в жилых квартирах новостроек. Наибольшая эмиссия вредных веществ установлена для линолеума, пластиковых окон, а также для диванов из синтетической кожи и мебели из МДФ. Общий показатель загрязнения воздуха в новых квартирах в 3-4 раза превысил аналогичный показатель для «здоровых» помещений.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУТАТИОНА НА ЭЛЕКТРОДАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНАМИ

*Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Артамонова М.Л., Муртазина М.М.,
Челнокова И.А., Будников Г.К.*

*Казанский федеральный университет, Химический институт им.А.М. Бутлерова,
Казань, Anna.Gedmina@ksu.ru*

Одним из перспективных направлений современной электроаналитической химии является создание химически модифицированных электродов (ХМЭ) с включенными редокс-медиаторами, использование которых позволяет повысить чувствительность вольтамперометрического определения различных органических соединений. Среди широкого круга редокс-медиаторов металлофталоцианины (МРС), отличаются механической и химической стабильностью, высокой электро-каталитической активностью в электрохимических реакциях О-, S-содержащих органических соединений, в том числе и биологически активных.

Было изучено электрохимическое окисление трипептида – глутатиона, на электроде из стеклоглерода (СУ), модифицированного МРС. Имобилизацию металлокомплекса на поверхность электрода осуществляли разными способами: используя метод электрохимической полимеризации из комплексов тетрасульфопталоцианина никеля (II) с образованием электрогенерированных оксоформ никеля (II), используя методику формирования самоорганизующихся монослоев фталоцианинов железа (II), а также композитных полимерных пленок из полианилина с включенным тетрасульфопталоцианином железа (III).

Среди ряда рассматриваемых МРС, иммобилизованных разными способами, наибольший электрокаталитический эффект, выраженный в многократном приросте тока окисления медиатора в присутствии глутатиона, наблюдается на ХМЭ с самоорганизующимся монослоем фталоцианина железа (II) (FePC), образующимся вследствие аксиального взаимодействия макромолекулы с самоорганизующимся монослоем 4-меркаптопиридина на золотом покрытии, нанесенном электрохимически на СУ (FePC-MPyg-Au-SU).

Линейная форма зависимости тока пика (I) от квадратного корня из скорости наложения потенциала (v) и найденное значение коэффициента Семерано ($\Delta I_p / \Delta I_p v = 0.35$) свидетельствуют о кинетическом контроле электродного процесса. Рассчитаны кинетические параметры электрокаталитического окисления глутатиона на электроде FePC-MPyg-Au-SU. Установлены условия формирования самоорганизующегося монослоя FePC, при которых регистрируется максимальный каталитический эффект.

Разработан способ вольтамперометрического определения глутатиона на этом ХМЭ. Зависимость каталитического тока от концентрации глутатиона линейна в интервале от 5×10^{-6} до 5×10^{-3} моль/л. Показана возможность использования каталитического отклика электрода FePC-MPyg-Au-SU при амперометрическом детектировании рассматриваемого трипептида в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Изучено влияние гидродинамических и электрохимических параметров ПИА-системы на величину аналитического сигнала. Установлены рабочие условия регистрации ПИА-сигнала на ХМЭ. Использование ПИА позволило автоматизировать процесс анализа, увеличить его производительность, воспроизводимость и понизить нижнюю границу определяемых содержаний глутатиона до 5×10^{-7} М.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031-р_поволжье_а).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ НАНОМЕДИ
И НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

*Солдатенко Е.М.¹, Доронин С.Ю.¹, Чернова Р.К.¹, Шаповал О.Г.²,
Сальковский Ю.Е.¹, Захаревич А.М.¹*

¹*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
SoldatenkoEM@mail.ru*

²*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского,
Минздрава России, Саратов, ogshapoval@gmail.com*

Получение биологически активных композиционных материалов, содержащих наночастицы меди (10-100 нм) перспективно для создания антибактериальных покрытий приборов, противомикробных упаковок, для борьбы с раневыми и кожными инфекциями и т.п. При создании биоцидных медьсодержащих нетканых материалов медицинского назначения важнейшим фактором их эффективного применения является размер синтезируемых частиц меди, а также узкое распределение таких частиц по размерам. Для этого применяют физические или химические способы получения наномеди. В настоящем сообщении приведены результаты синтеза наномеди с восстановителем – гидразином дигидрохлоридом. Полученные наночастицы меди исследованы на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU (ускоряющее напряжение 30 кэВ, увеличение 500000 и 200000 крат, области видимого поля 0,66 и 1,653 мкм, соответственно), оснащенном системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Установлено, что с исследуемым восстановителем возможно получение наночастиц меди в интервале 20-70 нм с распределением частиц по размерам не более 10-15 нм.

Проведено электроформование системы Cu(II) – гидразин дигидрохлорид - поливиниловый спирт (M_n=130000). Нетканые материалы получали на лабораторной установке для электроформования нановолокнистых материалов Nanospider NSLAB 200S. Аналогично исследовали полученный материал с помощью электронного микроскопа MIRA 2 LMU. Электронные фотографии морфологии поверхности нетканого материала регистрировали в присутствии и отсутствие наномеди. Средний диаметр волокон составил 100 – 500 нм. Наночастицы меди практически не оказывают влияния на характер волокон композиционного материала.

Антимикробную активность растворов наномеди (минимальную бактерицидную концентрацию, МБК) изучали в отношении 3 стандартных штаммов (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) методом двукратных серийных разведений в мясопептонном бульоне при микробной нагрузке 2×10^5 м.т./мл с последующим высевом (после инкубации посевов при t 37°C в течение 24 часов) на мясопептонный агар из концентраций с отсутствием видимого роста. Биоцидные свойства материала изучали в отношении выше упомянутых культур и 3 клинических штаммов *S.aureus* диффузионным методом. Диски из материала диаметром 5 мм по три накладывали на поверхность предварительно засеянного «газоном» чистой опытной культуры ($1,5 \times 10^8$ м.т./мл по стандарту мутности McFarland 0,5) и подсушенного мясопептонного агара. После инкубации посевов при t 37°C в течение 24 часов определяли наличие зон задержки роста вокруг дисков и их диаметр. Установлено, что МБК раствора наночастиц меди для штамма *E.coli* ATCC 25922 составила 3 мкг/мл, для штаммов *S.aureus* ATCC 29213 и *P.aeruginosa* ATCC 27853 – 1,5 мкг/мл. Растворитель в разведении, соответствующему МБК, не задерживал рост культур. Формирование зон задержки роста (диаметр 9 - 12 мм) вокруг дисков отмечено только у всех штаммов *S.aureus* и отсутствовало у стандартных штаммов *E.coli* и *P. Aeruginosa*. Полученные образцы нетканого материала с наномедью сопоставимы с некоторыми антибиотиками (цефтазидим, амикацин).

ПРЯМОЙ И СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ/АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ
В ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МОРСКИХ И РЕЧНЫХ ВОД И ВЗВЕСЕЙ

*Орешкин В.Н.**, *Цизин Г.И.***

*Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино, ifpb@issp.serpukhov.su

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

Предложены новые разработки в прямом атомно-абсорбционном (АА)/атомно-флуоресцентном (АФ) и сорбционно-АА/АФ анализе для исследования микроэлементного (Ag, Cd, Pb, Hg, Tl и др.) состава морских и речных вод, взвесей и донных осадков. Эти разработки связаны с совершенствованием конструкций простых в изготовлении и эксплуатации электротермических графитовых тигельных и стержневых атомизаторов твердых образцов и концентратов. Прежде всего, перспективным оказалось использование модификации тигля на предварительной стадии подготовки образцов воды и взвеси не только в лабораторных, но и в полевых условиях, что позволяет значительно снизить риски загрязнения образцов или потери элементов. В тигле-микроколонке с графитовым или графитовым и мембранным фильтрами, наполненной ДЭТАТА сорбентом, проводили динамическое концентрирование элементов и выделение взвеси из нефилтрованных образцов воды, фильтратов и растворов после разложения взвеси. Затем следовали стадии термообработки и атомизации полученных в тигле твердых матриц (концентрат или концентрат +взвесь). Однако однокамерный тигель имеет существенные недостатки из-за отсутствия независимого раздельного нагрева зон испарения и атомизации, неизотермичности аналитической зоны, значительных неселективных помех и матричных влияний. Показано, что на базе тигля (и стержня) возможно конструирование двух/трехкамерных электротермических атомизаторов с несколькими независимыми нагреваемыми зонами. Предложенные модели тигельных и стержневых атомизаторов состоят из отдельных вертикально расположенных и независимо нагреваемых блоков: графитовых тиглей, стержней, цилиндров и ячеек с просвечиваемой аналитической зоной. Такой блочно-модульный принцип построения позволяет изменять структуру атомизаторов, а именно, вертикальное расположение зон относительно друг друга в зависимости от функций в процессе анализа. Например, перспективно использование атомизаторов с двумя независимо нагреваемыми зонами испарения и общей аналитической зоной. Эти же блоки являются составными частями систем для предварительного фракционного испарения твердых образцов и конденсации элементов на поверхности приемника, а также для дополнительной фильтрации паров через графитовые фильтры.

Предложенные модели атомизаторов многофункциональны и специализированы для прямого и сорбционно-АА/АФ анализа образцов с применением в рабочем объеме различных приемов подавления влияния матричных компонентов и способов отделения и концентрирования элементов, включая варианты с несколькими приемами одновременно. В результате улучшены метрологические характеристики прямого и сорбционно-АА/АФ определения элементов (Ag, Cd, Pb, Hg, Tl и др.) в морских и речных водах, взвесах и донных осадках. Относительные пределы обнаружения элементов в твердых образцах и концентратах составили $n \cdot 10^7$ – $n \cdot 10^{-6}\%$, т.е. на уровне кларковых значений и ниже. Относительное стандартное отклонение результатов определения обычно лежит в пределах 0.1-0.3, что вполне удовлетворительно при определении ультрамалых количеств микроэлементов. Для контроля правильности применяли несколько приемов, включая анализ международных геохимических стандартов состава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-05-00714.

Григорович К.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва,
e-mail: grigorov@imet.ac.ru.*

Непрерывное возрастание требований к качеству конструкций и механизмов предопределило развитие широкого класса градиентных материалов и технологий их производства. Защита от факторов окружающей среды, повышение прочностных характеристик – свойства, которые можно получить с помощью нанесения различного рода тонких покрытий, а также термохимической обработки поверхности, создающей в деталях зоны нитроцементации, внутреннего окисления и т.д. Важно точно контролировать равномерность распределения, а также качественный и количественный состав градиентных слоёв и покрытий. Методы аналитической химии вносят свой весьма важный вклад в создание материалов высокого качества и снижение себестоимости производства. Задачами методов анализа градиентных материалов являются анализ состава, контроль толщины и плотности слоев и покрытий, идентификация дефектов на границах фаз, контроль поверхности изделий. Для контроля состава и проведения количественного послойного анализа наиболее часто применяют методы локального анализа и анализа поверхности, такие как оптическая эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда (ОЭСТР), растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом (РЭМ-МАР), масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ), оже-электронная спектроскопия (ОЭС), электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА);

Одной из важнейших задач совершенствования методов является повышение послойного и пространственного разрешения, метрологических характеристик определения, правильности полученных результатов и разработка стандартных образцов для количественного послойного анализа. В работе на конкретных образцах приведено сравнение основных параметров наиболее часто используемых методов анализа и дана оценка их применимости для анализа градиентных материалов. Проведена оценка основных причин искажения формы аналитического сигнала при проведении количественного послойного анализа на спектрометрах тлеющего разряда – влияние эффекта формы кратера травления, аналитических шумов и особенностей поверхности анализируемых образцов. Рассмотрена задача подавления шума экспериментальных функций, полученных методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Предложен двухпараметрический регуляризирующий метод устранения шума, который может быть применен для широкого класса задач сглаживания экспериментальных данных. Рассмотрены вопросы разработки стандартных образцов градиентных материалов для калибровки методов количественного послойного анализа, определены метрологические характеристики методов и ограничения при определении толщины тонких покрытий.

Разработана методология количественного послойного анализа градиентных образцов, включающая количественный послойный анализ на спектрометре тлеющего разряда с последовательным анализом кратеров ионного травления на растровом электронном микроскопе. Проведены примеры комплексных исследований различных градиентных материалов с применением разработанной методики.

№ 443

ОБЗОР ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСП-АЭС ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ СО СЛОЖНОЙ МАТРИЦЕЙ БЕЗ РАЗЛОЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ И ФРУКТОВЫХ СОКОВ

*Видяйкина Е.Г., Московец А.П., Максимова Н., Волков Д.С., Проскурнин М.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3.*

e-mail: dmsvolkov@gmail.com

В настоящее время возрастает значимость экспрессного многоэлементного анализа сложных объектов, таких как фармацевтические препараты и пищевые продукты. Это связано с тем, что до последнего времени в данных объектах нормировалось небольшое число элементов, которые определялись классическими методами или ААС. Вместе с тем многочисленные исследования последних лет показывают, что практически все элементы играют ту или иную биологическую роль, что вызывает необходимость проводить многоэлементный количественный анализ объектов, потребляемых человеком. В частности, недавно в Фармакопею США введены статьи, постулирующие необходимость определения многих тяжелых металлов в фармацевтических препаратах. Для решения вопроса о том, какие элементы должны быть проверены, и какие ограничения могут быть приемлемы, USP предложил два метода: ИСП-АЭС и ИСП-МС. Элементы и допустимые пределы, предложенные USP, отобраны на основании токсичности. Это Ni, V, Cu, Cd, Pb, Hg, As, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Cr, Mo. Аналогичная ситуация складывается и в области анализа пищевых продуктов.

Целью этой работы являлась разработка методик обзорного анализа фармацевтических препаратов и пищевых продуктов на тяжелые металлы с помощью аксиальной ИСП-АЭС с минимальной пробоподготовкой. В качестве объектов анализа выбрали несколько распространенных фармпрепаратов (анальгин, парацетамол и стрептоцид различных производителей) и фруктовых соков (яблочные без мякоти). Проведен качественный и количественный анализ тяжелых металлов в фармпрепаратах после их растворения в воде, либо напрямую без разложения и разбавления в случае соков. Показано, что существующие технические решения для ИСП-АЭС спектрометров позволяют работать с подобными матрицами, и не дестабилизируют плазменный факел. В результате появляется возможность значительно повысить чувствительность определения (до уровня в несколько мкг/л для соков и мкг/г для фармпрепаратов для большинства тяжелых металлов). Правильность полученных данных проверена способом «введено-найдено». Таким образом, мы продемонстрировали возможность высокочувствительного экспрессного ИСП-АЭС анализа соков и фармпрепаратов как образцов со сложной органической матрицей без ее разложения.

Благодарности. Работа выполнена в партнерской лаборатории Agilent Technologies с Аналитическим центром Химического факультета МГУ и поддержана грантами РФФИ 12-03-31569-мол_a, 13-03-00535, Государственным контрактом № 16.740.11.0471.

№ 444

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА МГА-915МД И ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

*Захаров Ю.А. *, Ирисов Д.С., Окунев Р.В. *, Хасанова С.И., Хайбуллин Р.Р.*

**Казанский федеральный университет, г. Казань, yuri.zakharov@kpfu.ru*

ООО Атзонд, г. Казань, idsrus@yandex.ru

Точное измерение концентрации золота в горных породах и рудах на уровне 2 г/т для определения золотонности является сложной аналитической задачей по нескольким причинам. Во-первых, из-за повышенных геологических требований к представительности пробы - навеска образца должна составлять несколько десятков граммов, а в ряде случаев и больше. Во-вторых, из-за сложной и длительной процедуры агрессивной кислотной пробоподготовки, связанной с отделением золота от мешающих компонентов матрицы. Особые хлопоты доставляют углистые породы, черные сланцы и т.п. Углерод трудно растворим и сорбирует на себе существенную часть анализата. Это приводит к погрешности экстракционных методик. Атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью является единственным достаточно чувствительным методом, позволяющим вводить в спектрометр пробу в виде суспензии. Однако традиционная одностадийная атомизация таких сложных по матрице проб не позволяет получить аналитический сигнал из-за сильного неселективного поглощения и других помех.

В докладе сообщается о комбинации спектрометра МГА-915МД (Льюэкс) и приставки АТЗОНД-1 (ООО Атзонд), дающей возможность проводить прямой анализ кислотных суспензий горных пород и руд, благодаря двухстадийной атомизации. Указанный приборный тандем сначала фракционно отделяет на вольфрамовом зонде от матрицы пары золота, выходящие из графитовой печи спектрометра за несколько секунд первичной атомизации, а затем снова испаряет золото с зонда в стабилизированной по температуре и очищенной от матрицы печи уже на стадии вторичной атомизации. В результате аналитический сигнал полностью освобождается от неселективного поглощения и матричного подавления. Поэтому калибровка спектрометра может осуществляться по доступным водным стандартным растворам золота. Царская водка, применяемая для приготовления суспензии, нейтрализуется на стадии высушивания капли суспензии в атомизаторе продувкой парами аммиака из склянки Дрекселя, встроенной в линию подачи внутреннего потока аргона. Это препятствует коррозии прибора.

Нижний предел определения золота составляет 0.5 г/т. $S_r \leq 10\%$. Правильность определения проверена по ГСО состава черного сланца СЧС-1 и золотосодержащей руды СЗР-4.

Рассматриваются методики аналогичного анализа на серебро, палладий и платину.

Результат анализа может быть получен в течение пяти минут, спустя полчаса после приготовления кислотной суспензии из размолотой до ~70 мкм навески образца. Обработка образца кислотой необходима исключительно для растворения разрозненных микроскопических золотинок, то есть для обеспечения представительности пробы. После перехода в раствор золото равномерно перераспределяется по всем частицам суспензии из-за адсорбции. Поэтому аналитические сигналы имеют высокую сходимость в отличие от водных суспензий таких же образцов.

Методика применима и для других аналогичных объектов сложного состава.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ И НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ В
БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ВЭТСХ

*Объедкова Е.В. *, Карцова Л.А. *, Великанова Л.И. **, Кирсанов Д.О. **

** Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,*

*** Северо-Западный государственный медицинский университет им. И.И. Мечникова,
Санкт-Петербург, obedkovaev@gmail.com*

Важной задачей в клинической химии является контроль содержания в организме стероидных гормонов. Колебания их концентраций, наличие или отсутствие тех или иных соединений позволяют выявлять причины нарушений стероидогенеза. Его восстановление проводят с использованием синтетических стероидных и нестероидных противовоспалительных средств (НПВС). В случае НПВС известно, что многие из них поставляются на фармацевтический рынок в виде рацемических смесей. При этом лишь один из изомеров оказывает положительное воздействие.

В работе предложен способ определения стероидных гормонов и лекарственных препаратов в биологических жидкостях (моче и сыворотке крови) методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) с денситометрическим детектированием. Изучено влияние модификаторов хроматографических систем (додецилсульфат натрия, β -циклодекстрин, цетилтриметиламмоний бромид) на селективность разделения определяемых компонентов. Выявлены возможности жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракций. Рекомендована процедура пробоподготовки биологических жидкостей (сыворотка крови, моча) для определения стероидных гормонов и лекарств с использованием в качестве сорбционного материала C18 – для сыворотки крови, и сверхсшитого полистирола Purosep 270 – для мочи.

Выявлены возможности хиральной лигандообменной ВЭТСХ для разделения энантиомеров НПВС (модификация подвижной фазы комплексами Cu^{2+}/L -пролин или Cu^{2+}/L -гидроксипролин).

В оптимизированных условиях получены характеристические ВЭТСХ-профили кортикостероидов образцов мочи здоровых доноров и пациентов с синдромом Иценко-Кушинга (совместно с СЗГМУ им. И.И. Мечникова). В качестве референтных методов выбраны высокоэффективная жидкостная и мицеллярная электрокинетическая хроматография. Проведено сопоставление возможностей указанных методов для получения профилей стероидных гормонов с последующей хемометрической обработкой (методы главных компонент, формального независимого моделирования аналогий классов) и формирования на их основе дополнительного диагностического критерия некоторых эндокринных заболеваний.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ
МЕТОДОМ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ

Маркин А.В., Шалабай В.В., Русанова Т.Ю.

Саратовский государственный университет, Саратов, av.markin@mail.ru

В последние десятилетия в аналитической практике широкое распространение получили пьезоэлектрические иммуносенсоры, основанные на детектировании взаимодействия антиген – антитело. Их преимущества заключаются в сочетании метода пьезокварцевого микровзвешивания, позволяющего определять массу вещества, адсорбированного на поверхности сенсора с точностью до 10^{-11} г [1] и высокой специфичности реакции антиген – антитело, протекающей на границе раздела фаз электрод – раствор.

Для иммобилизации иммунореагентов на поверхность пьезокварцевого резонатора (ПКР) обычно используют методы физической адсорбции, ковалентного связывания, включения в гель и др. [2]. Следует отметить важность упорядоченности слоя и определенной ориентации молекул в нем для реализации эффективного иммунохимического взаимодействия. Целью данной работы явилось изучение новых подходов к иммобилизации иммунореагентов на поверхности ПКР, основанных на использовании метода полиионной сборки, заключающегося в поочередном нанесении полиэлектролитных макромолекул различного заряда путем адсорбции из раствора.

С целью модификации поверхности ПКР, нами исследованы следующие системы:

- полистиролсульфонат натрия – хитозан;
- гуалуриновая кислота – хитозан;
- полиэтиленимин – гуалуриновая кислота.

Последующую пришивку антител, специфичных к зеараленону (ЗЕА), осуществляли как за счет аминогрупп хитозана посредством глутарового альдегида, так и за счет карбоксигрупп гуалуриновой кислоты, карбодиимидным методом.

Выбраны оптимальные условия формирования полиэлектролитных слоев (концентрации наносимых веществ, используемые растворители, время инкубации). Массу нанесенных пленок и иммобилизованных антител рассчитывали по уравнению Зауэрбрея. Оценена способность иммобилизованных на поверхность ПКР анти-ЗЕА антител к иммунохимическому взаимодействию путем обработки сенсора растворами конъюгата ЗЕА с бычьим сывороточным альбумином различной концентрации. Наибольшую чувствительность и воспроизводимость показало сенсорное покрытие на основе системы полиэтиленимин - гуалуриновая кислота. Показана линейная зависимость сигнала сенсора от концентрации конъюгата ЗЕА в пробе. Разработанное покрытие планируется использовать для сенсора на зеараленон на основе конкурентного формата иммуноанализа.

Литература

1. Малов Е.В. Пьезорезонансные датчики. М., 1989.
2. Ермолаева Т.Н. , Калмыкова Е.Н. // Усп. хим. 2006. Т. 75, №5. С. 445–459.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 12-03-92699-ИНД_а.

ОКРАШЕННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТКИ
В ИММУНОХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ

Горячева И.Ю.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
goryachevaiv@mail.ru*

Иммунохимические тест-методы занимают лидирующие позиции в области быстрого скрининга, когда результат надо получить немедленно.

Само понятие тест-метод не предполагает проведения длительной пробоподготовки и концентрирования, при этом зачастую требуется определять сверхнизкие концентрации. Для решения этой проблемы существуют два основных подхода. Первый состоит в улучшении свойств иммунореагентов (система распознавания) и оптимизации методик проведения анализа. Второй подход включает разработку новых меток, отвечающих за возникновение аналитического сигнала, и соответствующих считывающих устройств.

В последнее десятилетие в качестве меток наибольший интерес привлекают различные *наночастицы*, рассмотрению достоинств и недостатков, принципов генерации аналитического сигнала и перспективам применения которых в иммунных методах посвящен данный доклад.

Считается, что оптимальные метки должны быть коллоидными в воде, иметь однородный размер и форму, легко конъюгироваться с биомолекулами, генерировать интенсивный аналитический сигнал и демонстрировать устойчивость к агрегации при хранении и в ходе выполнения анализа. Конъюгация наночастиц с биомолекулами, как правило, осуществляется при помощи amino- или карбоксильных групп. Основная особенность наночастиц, в отличие от молекулярных меток, - фотостабильность и устойчивость к деградации. Оптимальный размер нанометок 15-800 нм, что позволяют таким частицам без существенных затруднений перемещаться вдоль мембраны при реализации иммунохроматографических методов.

Прогресс в области разработки новых меток и оптимизации способов применения уже разработанных наночастиц лежит на стыке наук о наноматериалах, биохимии, аналитической химии, оптики и фотоники. Объединение материалов с разным уровнем организации (от атомно-молекулярного до макроскопического), неорганической и органической природы - позволяет создать современные, эффективные решения для аналитических и биомедицинских приложений.

Помимо коллоидного золота – самой популярной метки, используемой в иммунохимических тест-методах, - рассмотрены так же «коллоидные» красители, квантовые точки, люминофоры с двухфотонным возбуждением, наночастицы с долгоживущим свечением и др.

№ 448
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»
НА ОСНОВЕ ЯЧЕЙКИ С ТРУБЧАТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Бикмеев Д.М., Сидельников А.В., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, bikmeev@gmail.com

Многие проблемы вольтамперометрии, связанные с недостаточной экспрессностью измерений и селективностью сигнала, можно разрешить, если использовать мультисенсорные системы, а регистрацию сигнала проводить в проточных условиях в сочетании с хемометрическими методами обработки экспериментальных данных. "Вольтамперометрические языки" обладают важным преимуществом перед другими типами «электронных языков», так как позволяют получить многомерную информацию об исследуемом растворе на основе обработки данных всей вольтамперометрической кривой без использования большого числа сенсоров. При использовании проточной системы трубчатых электродов появляется возможность идентификации веществ on line или in line – спиртных напитков, соков и других неэлектроактивных многокомпонентных растворов непосредственно в условиях производства. Функционирование вольтамперометрического «электронного языка» основано на электрохимическом восстановлении (окислении) электроактивных компонентов исследуемых растворов и соединений-маркеров на внутренней поверхности трубчатых электродов в условиях проточного анализа, а также влиянии природы растворов на форму вольтамперограмм, которые содержат качественную и количественную информацию об исследуемых растворах и их природе вследствие изменения импеданса ячейки.

В работе обобщены результаты идентификации многокомпонентных хорошо проводящих и плохо проводящих растворов различной природы, а также определения их состава с использованием ячейки с трубчатыми электродами – моторных масел, спиртосодержащих жидкостей, изомеров нитросоединений при совместном присутствии. Методами главных компонент, проекции на латентные структуры, формального независимого моделирования аналогий классов оценена достоверность способов идентификации многокомпонентных растворов различного состава с использованием предложенного вольтамперометрического «электронного языка».

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДЫ ВЯЗКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Бикмеев Д.М., Кутлугильдина А.З., Сидельников А.В., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н.
Бакирский государственный университет, г. Уфа, bikmееv@gmail.com

Одной из основных проблем при эксплуатации моторных масел является их постепенное «старение», что обуславливает со временем высокую интенсивность изнашивания рабочих поверхностей деталей машин и требует постоянного контроля за качеством моторных масел. С другой стороны, актуальной является задача выявления фальсификатов моторных масел, реализуемых в продаже. Поэтому все большее значение получают экспрессные методы аналитической химии, позволяющие контролировать качество моторных масел. В этом направлении интерес представляет вольтамперометрический «электронный язык», основанный на использовании угольно-пастовых электродов с моторными маслами в качестве связующих компонентов и последующей математической обработке вольтамперограмм восстановления соединений-маркеров. Подобные устройства широко применяются в аналитической практике для оценки качества вин, соков, минеральных вод, технических жидкостей и др.

Предложенный способ идентификации моторных масел основан на регистрации вольтамперограмм восстановления маркеров – изомеров ароматических нитросоединений на угольно-пастовых электродах, модифицированных моторными маслами. В качестве исследуемых образцов использовали синтетические, полусинтетические и минеральные масла, доступные в свободной продаже. Установлено, что вид вольтамперограмм, форма и высота пиков электровосстановления маркеров зависят от природы моторных масел и условий регистрации вольтамперограмм (квадратно-волновая развертка, линейная развертка). Формирование массива данных вольтамперограмм маркеров в интегральной и дифференциальной формах обеспечивает условие перекрестной чувствительности, необходимое для функционирования сенсорных систем типа «электронный язык».

Результаты идентификации моторных масел с использованием вольтамперометрического «электронного языка» с доверительной вероятностью 95 % позволили отличить друг от друга различные образцы масел.

№ 450

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ PCA И PLS

*Сидельников А.В., Бикмеев Д.М., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, artsid2000@mail.ru*

Вольтамперометрические способы идентификации веществ с использованием хемометрических подходов обладают важным преимуществом перед традиционными способами, так как позволяют получить многомерную информацию об исследуемом объекте на основе обработки всей вольтамперометрической кривой, содержащей более 1000 значений токов и потенциалов. Варьирование условий регистрации вольтамперограмм (скорость развертки потенциалов, диапазон и форма поляризующего напряжения), природы электроактивных маркеров, используемых для регистрации вольтамперных кривых, в сочетании с регистрацией данных для всей вольтамперограммы и применение современных методов ее хемометрической обработки, позволяет расширить возможности вольтамперометрии, повысить экспрессность измерений при идентификации веществ близкой природы.

В работе обобщены результаты исследований вольтамперометрических систем типа «электронный язык» для идентификации вязких растворов органической природы. В качестве исследуемых веществ использовали моторные масла различных производителей.

Представлены экспериментальные данные по вольтамперометрическому поведению электроактивных маркеров – ароматических нитросоединений – на трубчатых и угольно-пастовых электродах, рассмотрены различные подходы к распознаванию исследуемых веществ, идентификации моторных масел с использованием методов PCA и PLS.

Указанный «электронный язык» позволил расширить круг задач, которые можно решать вольтамперометрическим методом – проводить идентификацию многокомпонентных смесей как электроактивных, так и неэлектроактивных веществ без предварительной пробоподготовки и без использования трудоемких и дорогостоящих аналитических методов.

№ 451

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ С ТРУБЧАТЫМ ЭЛЕКТРОДОМ
И МЕТОДОВ ХЕМОМЕТРИКИ

*Сидельников А.В., Крымова А.З., Бикмеев Д.М., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, artsid2000@mail.ru*

Анализ литературы по вольтамперометрии с использованием трубчатых электродов показывает возможность определения электроактивных соединений в проточном режиме. Предложен и апробирован вольтамперометрический «электронный язык» с трубчатыми электродами для решения задач идентификации спиртосодержащих растворов. Изучено вольтамперометрическое поведение электроактивных и неэлектроактивных компонентов органической и неорганической природы на трубчатых электродах в различных режимах регистрации вольтамперограмм, оценены параметры аналитической функции, разработаны и апробированы способы идентификации многокомпонентных растворов (водок) с использованием методов хемометрики: МГК, SIMCA, PLS-DA.

Идентификация водок основана на добавлении трехкомпонентной смеси маркеров к исследуемым неэлектроактивным растворам. Сравнение преобразованных методом главных компонент вольтамперограмм 40%-го раствора чистого этилового спирта с добавлением и без добавления смеси маркеров показывает различие в положении кластеров образцов на графике счетов. В пространстве первых трех главных компонент наблюдается четкое разделение образцов водок и стандартного 40%-го раствора чистого этилового спирта. Объясненная дисперсия по первым трем компонентам составляет 84%, что свидетельствует о наличии трех обобщенных переменных, с помощью которых можно отличить водки друг от друга по взаимному расположению на графике счетов.

№ 452
КАТОДНЫЕ НАНОФОСФОРЫ

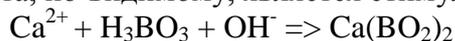
Ягов В.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Для возбуждения катодной электрохемилюминесценции (КЭХЛ) на алюминиевом электроде чередуют анодные и катодные импульсы тока. Принято считать, что анодные импульсы обеспечивают формирование туннельно-прозрачного слоя Al_2O_3 , а во время катодных импульсов горячие электроны инжектируются в раствор, возбуждая сорбированные ионы активатора. КЭХЛ разгорается при высокой плотности катодного тока ($>0.1 \text{ A/cm}^2$) на фоне интенсивного выделения водорода и, соответственно, катодного подщелачивания приэлектродной области раствора. Скачок pH можно использовать для обратимого осаждения тонких люминесцирующих солевых пленок, нанофосфоров. Автору удалось получить нанофосфоры на основе фосфатов и боратов, активированные ионами индия, марганца и олова.

К алюминиевому электроду, омываемому разбавленной кислотой (HNO_3 , H_2SO_4 или H_3PO_4 , от 0.02 до 0.2 М) в проточной ячейке, инжектировали пробу, содержащую значительное количество соли щелочноземельного металла (0.02 – 2 М), а также H_3PO_4 или H_3BO_3 . Образование солевых пленок проходило обратимо, после измерения КЭХЛ их в течение одной или нескольких минут удаляли потоком разбавленной кислоты. Использовали достаточно длинные и мощные катодные импульсы: -8 В (ХСЭ), 200 мс. О формировании нанофосфора судили по изменению интенсивности КЭХЛ и кинетике послесвечения.

Максимальный рост интенсивности КЭХЛ наблюдали в системе $In(III)-HNO_3-Ca(NO_3)_2-H_3BO_3$. В отсутствие кальция и H_3BO_3 раствор $In(III)$ в 80 мМ HNO_3 дает измеримую, но достаточно слабую КЭХЛ. Введение 80 мМ $Ca(NO_3)_2$ вызывает небольшое снижение интенсивности, насыщение азотнокислого раствора H_3BO_3 повышает интенсивность на порядок, тогда как одновременное присутствие H_3BO_3 и $Ca(NO_3)_2$ усиливает КЭХЛ в **4000** раз! Кинетика затухания КЭХЛ индия (после прекращения катодного импульса) удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью со временем жизни t около 100 мкс; в отсутствие компонентов нанофосфора $t < 5$ мкс. Причиной эффекта, по-видимому, является стимулированная катодным подщелачиванием реакция



с образованием нанофосфора $Ca(BO_2)_2 \cdot In$ поверх туннельно-прозрачного слоя Al_2O_3 . В системе $In(III)-HNO_3-M(NO_3)_n-H_3BO_3$ помимо кальция эффективны $M=Al, Mg, Sr, La, Ba, Y$, перечисленные в порядке уменьшения коэффициента усиления интенсивности КЭХЛ. Рекордное время жизни, около 1 мс, зафиксировано для системы $Mn(II)-MgSO_4-H_3PO_4$, однако для определения $Mn(II)$ в воде более интересна система $Mn(II)-Al(NO_3)_3-H_3BO_3$ в которой наблюдается селективное усиление КЭХЛ марганца.

Таким образом, солевые слои, осажденные катодно-стимулированным скачком pH, могут служить основой нанофосфоров. Круг активаторов и компонентов основ, несомненно, может быть расширен, особый интерес представляют органические люминофоры. Весьма интересным является вопрос о возможности сопоставления свойств катодных нанофосфоров и классических кристаллофосфоров. Оценивать перспективы катодных нанофосфоров с точки зрения практического анализа преждевременно, но уже сейчас просматриваются возможности экспрессного определения примесей в солях щелочноземельных металлов, алюминия и РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01282-а).

ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА
В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

*Ягов В.В., Жирков А.А., *Ягова И.В., Коротков А.С., Погонин В.И.*
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН
**Московский государственный медико-стоматологический университет*
vlady@rambler.ru

Марганец – эссенциальный элемент, обладающий при этом значительной токсичностью. $Mn(II)$ преодолевает гемато-энцефалический барьер и необратимо накапливается в некоторых областях мозга, что приводит к заболеванию, напоминающему болезнь Паркинсона (манганизм). Манганизм трудно диагностировать, описанные случаи опираются на выявление симптомов болезни Паркинсона у горняков и металлургов, подвергшихся отравлениям марганцем [1]. По-видимому, менее выраженные формы манганизма широко распространены, но не выявляются.

Для предотвращения хронических отравлений необходим контроль за поступлением марганца в организм. Значительный вклад может давать питьевая вода. Основные породы и особенно отложения в водоемах и в гидротехнических сооружениях содержат сотни, а то и тысячи ppm марганца. Марганец как технологическая примесь всегда содержится в стали в количестве, как минимум, долей процента. Переходу марганца в раствор могут способствовать бактерии. Концентрация марганца (обычно $Mn(II)$) в растворе сильно варьирует и нередко существенно превышает ПДК, которая в РФ составляет 100 мкг/л.

Возможность электрохимического возбуждения характеристической люминесценции Mn^{2+} на алюминиевом электроде давно известна, однако для анализа растворов (за исключением [2]) это явление не использовали. Катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ) Mn^{2+} связана с запрещенным переходом и не слишком интенсивна, однако спектральная область (максимум около 690 нм), не характерная для КЭХЛ органических примесей, обеспечивает высокую селективность определения, что позволяет использовать метод добавок. Однако главным фактором селективности является введение реагентов, усиливающих КЭХЛ Mn^{2+} , в сочетании с применением подходящего электролита и формы потенциала при возбуждении КЭХЛ. В пробу питьевой воды добавляли 20 мМ Al^{3+} и борную кислоту, и осуществляли инъекцию пробы к алюминиевому электроду, омываемому 20 мМ H_2SO_4 . Интенсивность люминесценции во время катодных импульсов регистрировали с помощью фотоприемного модуля Н8249-102 (Хамамацу, Япония), выделяя область спектра светофильтром КС-14. Диапазон линейности для определения марганца методом КЭХЛ составляет 5-200 мкг/л и соответствует типичным значениям концентрации марганца в питьевой воде. Нижняя граница диапазона определяется реактивным фоном, верхняя типична для определения неорганических катионов методом КЭХЛ и, по-видимому, определяется плотностью центров свечения на поверхности алюминиевого электрода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01282-а).

1. M.Ashner et al. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2007. V.221. P.131.
2. В.В.Ягов, И.В.Ягова *Ж. аналит. химии.* 2006. т. 61. № 11. С.1170

СРАВНЕНИЕ МНОГОМЕРНОЙ И ОДНОМЕРНОЙ РЕГРЕССИИ
ПРИ АНАЛИЗЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Зайцев С. М., Черных Е. В., Лабутин Т. А., Попов А. М., Зоров Н. Б.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,
sergz@laser.chem.msu.ru

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является одним из наиболее быстро развивающихся методов качественного и количественного химического анализа объектов различного происхождения: от конструкционных материалов до объектов окружающей среды и культурного наследия. Сущность метода заключается в использовании импульсного сфокусированного лазерного излучения для отбора пробы (плотность мощности до сотен ГВ/см²) и регистрации эмиссионного аналитического сигнала образующейся плазмы, которая является также источником возбуждения. Анализ сталей методом ЛИЭС не требует пробоподготовки, что в сочетании с возможностью получения эмиссионного аналитического сигнала плазмы от каждого лазерного импульса (частота до десятков Гц) обеспечивает высокую скорость измерений. Метод ЛИЭС дает хорошие результаты при определении основных компонентов низколегированных сталей, в том числе кремния по линии 288,16 нм. Однако при переходе к высоколегированным сталям возникают проблемы, связанные с перекрыванием огромного числа интенсивных спектральных линий основы (железа, хрома, никеля) с линиями аналита во всем спектральном диапазоне длин волн от 200 до 800 нм. Несмотря на успешное внедрение ЛИЭС-комплексов в сталелитейную промышленность для экспресс-контроля состава сплавов, отмечается, что без применения специальных методик получения и обработки аналитического сигнала определение кремния в высоколегированных сталях невозможно [1].

Целями настоящей работы являлись проверка возможности использования линии Si I 212,41 нм, по литературным данным ранее не применявшейся при анализе сталей, а также метода главных компонент (МГК) при построении градуировки для определения кремния в высоколегированных нержавеющей сталях в двух спектральных диапазонах (в окрестности линий Si I 212,41 нм и Si I 288,16 нм). Использовались стандартные образцы сталей (ВАМ, Германия). Была проведена проверка правильности модели, построенной с помощью МГК. Также были построены одномерные градуировочные зависимости по пиковым интенсивностям линий кремния. В подобранных оптимальных условиях регистрации эмиссионного аналитического сигнала наилучшие результаты были получены с использованием одномерной градуировки по линии Si I 212,41 нм ($R_2 = 0.97$). Предел обнаружения составил 0.06 %. Основной причиной отклонения рассчитанных по МГК значений содержаний кремния от паспортных является недостаток образцов в обучающем наборе, которые должны более равномерно покрывать диапазон определяемых концентраций (0,2-1,5 %).

[1] Noll R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications / Springer: Berlin, Germany, 2012, Ch. 13, pp. 229–271.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-03-01187-а и № 12-02-31273.

МИКРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МОДУЛИ
ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИРОДНОГО, НЕФТЯНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗОВ

*Платонов И.А., Иванов А.А., Платонов В.И., Павельев В.С., Морозов В.В.,
Никитченко Н.В., Горюнов М.Г., Новикова Е.А.*

*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева
(национальный исследовательский университет)*

В настоящее время в приборостроении, в аналитическом в целом и в хроматографическом в частности, наблюдаются тенденции по миниатюризации устройств и повышению экспрессности анализа. К достоинствам микроприборов можно отнести меньший расход реактивов, электроэнергии, анализируемых веществ и т. д. Кроме того переход к микроприборам обеспечивает проведение анализа «на месте», что позволяет давать результаты в режиме реального времени, при этом уменьшается или исключается вероятность изменения пробы при ее хранении и транспортировке, экономятся время и средства на консервацию и перевозку образцов. На первое место также выходит массовость и доступность приборов.

Целью данной работы являлось разработка и создание микроаналитических аналитических модулей газового хроматографа для экспресс-определения углеводородов С1-С6, постоянных газов (азот, водород, оксид углерода, диоксид углерода), сернистых соединений (сероводород, метил- и этилмеркаптаны) в газовых средах.

Основными конструкционными узлами каждого модуля являются микродозатор газовых проб, хроматографическая колонка и детектирующее устройство. Особенностью разработанных модулей является реализация всех узлов на плоскости.

Принципиальным отличием предложенного микродозатора от имеющихся конструкций является формирование всех каналов на плоскости и управление работой пневмосистемы проводится при помощи микроэлектрклапанов.

Хроматографические колонки на плоскости представляют собой пластину с каналами определенной глубины, ширины и длины. Процесс формирования каналов предварительно моделируется на компьютере, поэтому геометрия каналов и их длина варьируется в зависимости от цели задачи исследования. На одной пластине можно сформировать несколько типов капиллярных колонок, которые могут заполняться частичками микронасадки или покрываться различными типами пленок или гелей.

Отличие применяемого в данных модулях микродетектора по теплопроводности заключается уменьшенным объемом рабочей камеры и увеличенным омическим сопротивлением чувствительных элементов, что позволяет снизить инерционность и работать с капиллярными колонками.

Данные микроаналитические газохроматографические модули являются составными частями портативного прибора, предназначенного для экспрессного выполнения специального вида анализа, например, определения компонентного состава нефтяного, природного и сжиженного газа. Разрабатываемый прибор может служить основой для создания различных газохроматографических систем непрерывного контроля качества в системах коммерческого учета газа в газовой, нефтяной, нефтеперерабатывающей, энергетической и других отраслях промышленности.

№ 456

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ В КАЧЕСТВЕ МЕТОК В ИММУНОХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ

*Горячева И.Ю., Белоглазова Н.А. Сперанская Е.С., Гофман В.В. Потанин Д.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
goryachevaiv@mail.ru*

С каждым годом стандарты качества пищевых продуктов ужесточаются - появляются новые регламентируемые вещества и новые методы анализа. Микотоксины - вторичные метаболиты, вырабатываемые плесневыми грибами - встречаются в подавляющем большинстве зерновых продуктов всех стран, а также в молоке и сыре, пиве и вине. Для определения содержания микотоксинов в РФ по ГОСТу используются трудоемкие высокочувствительные лабораторные методы анализа, в частности ВЭЖХ - МС. Однако эти методы дорогостоящие; требуют специально обученного персонала и технически оснащенную и аккредитованную лабораторию. Поэтому необходимо разрабатывать скрининговые методы, позволяющие быстро определять наличие микотоксинов в продуктах.

Особый интерес вызывают неинструментальные тест - методы, пригодные для проведения анализа on - site, на месте производства и переработки сельскохозяйственной продукции. Результаты, получаемые с помощью неинструментальных тест - методов, оцениваются на основе визуального детектирования.

Квантовые точки (КТ), благодаря уникальным флуоресцентным свойствам, являются перспективной меткой. Характерными особенностями КТ являются: широкая полоса поглощения, узкий и симметричный пик эмиссии, высочайшая (по сравнению с широко известными органическими флуорофорами) фотостабильность, возможность варьирования цвета свечения в зависимости от размера частиц позволяет проводить мультианализ. Более того, КТ по размеру сопоставимы с размерами белковых молекул, что упрощает их конъюгацию.

В докладе рассмотрены методики определения микотоксинов с помощью иммунохимических методов при использовании в качестве меток как квантовых точек, так и более сложных флуоресцентных меток на их основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-03-91167-ГФЕН_a).

СОЧЕТАНИЕ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА И ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТАЧИХ КОМПОНЕНТОВ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРЕПАРАТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Платонов И.А., Павлова Л.В., Никитченко Н.В., Новикова Е.А.

*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева
(национальный исследовательский университет)*

Расширение ассортимента фитопрепаратов, сопровождающееся внедрением в отечественную медицинскую практику новых видов лекарственного растительного сырья и продуктов его переработки, требует совершенствования системы контроля их качества от сбора и подготовки растительного сырья до производства конечного продукта. В данной области перспективным является применение достижений газо-жидкостной хроматографии. Характеристическая особенность анализируемого образца может быть выражена совокупностью данных о количестве, интенсивности и характерном расположении хроматографических пиков – хроматографическим профилем, или «фингерпринтов».

Экспериментальное исследование летучих компонентов растительного сырья проводили на примере расторопши пятнистой, ромашки аптечной, тысячелистника и эвкалипта прутовидного. Анализ паровой фазы исследуемых образцов проводили методом газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии с использованием разнополярных колонок.

Парофазный анализ объектов показал наличие в хроматографических профилях изучаемых растений характерных хроматографических пиков, которые воспроизводились из раза в раз при соблюдении идентичности условий анализа.

Информативность анализа и достоверность подтверждения идентификации фармацевтического сырья и фармпрепаратов могут быть повышены за счёт увеличения числа регистрируемых летучих соединений на хроматограмме паровой фазы. Такого эффекта можно добиться за счёт проведения стадии концентрирования летучих органических соединений из паровой фазы на малом объёме сорбента с последующей термодесорбцией аналитов непосредственно в испарителе газового хроматографа – твёрдофазная микроэкстракция. В данной работе для концентрирования летучих компонентов использовали сорбент на основе стирол-дивинилбензола HayeSep «R» и сверхсшитые полистирольные сорбенты MN - 202 и MN - 270. В качестве устройств для концентрирования использовали капилляры из нержавеющей стали длиной 40 мм и внутренним диаметром 0,5 мм. Наибольшее число летучих соединений из паровой фазы над образцами извлекается с использованием сорбента MN-202. Вероятнее всего это связано с тем, что сорбент MN-202 является бипористым и макропоры обеспечивают более эффективный массоперенос аналитов на стадиях сорбции и десорбции.

Экспериментально показано, что использование твёрдофазной микроэкстракции увеличивает число регистрируемых летучих соединений при газохроматографическом анализе паровой фазы над образцами лекарственного растительного сырья, что повышает информативность и достоверность анализа исследуемых образцов.

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МУЛЬТИПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ
ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ВИРУСНЫХ И БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПАТОГЕНОВ КАРТОФЕЛЯ

¹Сафенкова И.В., ¹Емельянова Г.К., ²Зайцев И.А., ²Варищев Ю.А.,
¹Жердев А.В., ¹Дзантиев Б.Б.

¹ Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН, Москва, Irina.Safenkova@gmail.com

² ГНУ ВНИИ картофельного хозяйства им. А.Г. Лорха РАСХН, Московская область,
Люберецкий р-он

Одним из наиболее эффективных методов экспрессной нетрудоемкой диагностики является иммунохроматографический анализ (ИХА). Однако производительность ИХА ограничена вследствие небольшого количества одновременно детектируемых аналитов. Для одновременного скринингового контроля нескольких аналитов предложен новый формат анализа, сочетающий (1) иммунохроматографический принцип формирования детектируемых специфических комплексов в ходе движения жидкости вдоль тест-полоски и (2) применение упорядоченного массива точек с нанесенными иммунореагентами разной специфичности для контроля нескольких аналитов. Данные мультипараметрические иммунохроматографические тест-системы позволяют обеспечивать одновременно производительность и простоту проведения анализа.

В качестве объектов для одновременной детекции были выбраны вирусные и бактериальные патогены картофеля. Таким образом, целью исследования была разработка мультипараметрических тест-систем для выявления X-, M-, A-, S-вирусов картофеля (ХВК, МВК, АВК, СВК), обычного и некротического штаммов Y-вируса картофеля (Y⁰ВК, Y^NВК), вируса скрученности листьев (ВСЛК) и возбудителей бактериальных болезней картофеля *Clavibacter michiganensis* subsp. *sepedonicus* (Cms) (возбудитель кольцевой гнили), *Pectobacterium atrosepticum* (Patro) и *Dickeya dianthicola* (син. *Erwinia chrysanthemi* (Ech) (возбудители черной ножки). В работе использовали поликлональные антитела, специфичные к данным фитопатогенам, и наночастицы коллоидного золота диаметром 21,2±2,1 нм для синтеза конъюгатов со специфическими антителами.

Для одновременного контроля нескольких фитопатогенов аналитические зоны тест-полоски располагали в виде двумерных массивов точек. На основании результатов видеоцифровой обработки изображений тест-полосок получены градуировочные зависимости для определения содержания патогенов в биоматериале. Предел детекции ХВК, Y^NВК, Y⁰ВК и ВСЛК составляет 1 нг/мл, МВК – 10 нг/мл, СВК – 100 нг/мл, АВК – 300 нг/мл, Cms – 10³ кл/мл, Patro и Ech – 10⁵ кл/мл. Разработанные тест-системы не уступают по аналитическим характеристикам ни иммуноферментному, ни традиционному иммунохроматографическому анализу.

В результате выполненных работ изготовлены и апробированы экспериментальные образцы тест-систем, позволяющих за 10-15 минут на одной полоске контролировать наличие до восьми патогенов в растительных экстрактах. Предложенные тест-системы являются перспективным направлением развития экспрессного мультипараметрического иммунохроматографического анализа.

Работа выполнена при поддержке МЦП ЕврАзЭС «Инновационные биотехнологии» (государственный контракт № 16.М04.11.0022 от 29.04.2011).

№ 459

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Попов А.М., Лабутин Т.А., Зайцев С.М., Селиверстова И.В., Зоров Н.Б.
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва,
popov@laser.chem.msu.ru

Стронций изоморфен кальцию, поэтому он легко накапливается в костной ткани человека. В природных условиях фоновое содержание растворимой формы стронция в водах составляет 7-8 мг/л, а в почвах и породах его валовое содержание не превышает 80-250 мг/кг. Такой уровень содержания стронция является приемлемым для человека. Однако, техногенное загрязнение вод радиоактивным стронцием (^{90}Sr) в результате аварий приводит к резкому увеличению его концентрации в объектах окружающей среды. Для экспрессного мониторинга и картирования уровня загрязненности таких объектов необходимы прямые методы определения стронция в водах и почвах. Поскольку стронций относится к легковозбудимым элементам, его атомно-эмиссионное определение характеризуется высокой чувствительностью. Для экспрессного определения стронция как в почвах, так и в водах в настоящей работе предложено использовать лазерно-искровую эмиссионную спектрометрию.

В качестве модельных растворов были приготовлены растворы, имитирующие морскую воду (NaCl – 26.6 г/л, CaCl_2 – 1.8 г/л, KCl – 0.8 г/л, MgSO_4 – 5.7 г/л) и содержащие от 4 до 110 мг/л стронция, а в качестве образцов почв - стандартные образцы почв (NIST, BAM и СССР) с сертифицированным содержанием стронция от 50 мг/кг до 310 мг/кг. Три аналитические линии стронция (Sr II 407.77 нм, Sr II 421.55 нм и Sr I 460.73 нм) были апробированы для определения этого элемента. Для достижения максимального отношения сигнала к шуму при испарении водных растворов третьей гармоникой Nd:YAG лазера (355 нм, 40 мДж) были выбраны временные параметры регистрации: задержка – 1 мкс, строб – 2 мкс. Такие же условия регистрации были взяты для испарения образцов почв. Показано, что наилучший предел обнаружения стронция в морской воде составляет 2 мг/л для линии Sr II 407.77 нм. Более того, по этой линии стронций можно количественно определять в почвах в диапазоне 10-1000 мг/кг. Относительное стандартное отклонение интенсивности линии стронция в водных растворах для низких содержаний стронция (4 мг/л) составляет 10%, в то время как в почвах не превышает 5-10%. Таким образом, в одинаковых условиях возможно количественное определение стронция выше фоновых значений как в водах, так и в почвенном материале.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования (соглашения №№ 8359, 8773 и государственный контракт № 14.740.11.1087) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31782_мол-а).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЛЬДЕГИДАМИ

Елисеева Т.В.¹, Воронюк И.В.¹, Черникова И.Ю.¹, Сенявин В.М.², Иванов В.А.²

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет», Воронеж,*

²*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва,*

E-mail: chem.vrn@mail.ru

Ионообменные материалы (мембраны, гранулированные и волокнистые ионообменники) способны к поглощению различных соединений как в ионизированном, так и в неионизированном состоянии. Для выявления механизма поглощения необходимы методы исследования полимерных сорбентов, дающие информацию о происходящих изменениях в структуре. Установление природы взаимодействий в системе раствор сорбтива – ионообменник является актуальной научной задачей и стимулом для развития направленного синтеза селективных к определенному классу веществ ионообменников.

Ранее установлено, что низкоосновные анионообменники проявляют сродство к соединениям с карбонильной группой. Целью настоящей работы являлось выявление механизма взаимодействия альдегидов с низкоосновными анионообменниками с использованием в качестве методов структурно-группового анализа инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Для анализа изменений в структуре сорбентов получены ИК- и КР-спектры полифункционального анионообменника А 830 до и после поглощения альдегидов. В качестве объектов исследования выбраны представители алифатических альдегидов: формальдегид, ацетальдегид и пропионовый альдегид.

Анализ полученных спектров позволил установить существенные изменения в структуре сорбента в результате поглощения альдегидов. Полосой, характерной для ИК- и КР-спектров анионообменника после сорбции альдегидов, является полоса в области 1650-1660 см⁻¹. Поглощение электромагнитного излучения в этом диапазоне свидетельствует об образовании новой ковалентной связи C=N, что доказывает образование иминов в фазе сорбента при извлечении карбонильных соединений. Помимо этого методы молекулярной спектроскопии позволили отметить и различия при сорбции каждого из исследуемых альдегидов. Так, например, при поглощении ацетальдегида в ИК-спектре появляется полоса 1577 см⁻¹, которая характеризует наличие в сорбенте при высоких степенях заполнения альдегидом второго типа иминогрупп, сопряженных с двойной углерод-углеродной связью. Образование подобных соединений связано с протеканием в системе низкоосновный анионообменник – раствор альдегида побочного процесса альдольной конденсации, продуктом которой является непредельный альдегид. Непредельный альдегид также реагирует с первичным амином сорбента, при этом в структуре анионообменника появляются сопряженные иминогруппы.

Применение ИК- и КР-спектроскопии доказывает предполагаемый механизм поглощения альдегидов низкоосновным анионообменником, показывает особенности поглощения разных представителей данного класса органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение № 14.В37.21.0804

№ 462
СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ДИМЕДРОЛА И ДИБАЗОЛА
ИЗ РАСТВОРОВ

Кимпаева М.М., Мирзаева Х.А.
Дагестанский государственный университет, Махачкала, mkipaeva@mail.ru

В последние годы в аналитической химии возрос интерес к тест-методам, которые позволяют быстро, селективно и с высокой чувствительностью определять концентрацию компонентов при контакте анализируемой жидкости с плоским чувствительным элементом.

Химия тест-методов основана главным образом на цветных реакциях. Главная цель — разработать тест, который был бы экспрессным и легким в осуществлении.

За истекшее время накоплен обширный экспериментальный материал в области сорбции с помощью немодифицированных и модифицированных пенополиуретанов, получены сведения о механизмах сорбции. Высокая эффективность сорбционного концентрирования на пенополиуретанах многих соединений, достигаемая в ряде случаев интенсивная окраска сорбента, его доступность и низкая стоимость оказались привлекательными для использования пенополиуретанов в тест-методах анализа – простых и дешевых приемах обнаружения и определения веществ.

В настоящей работе исследована сорбция ионных ассоциатов сульфоназо-димедрол и сульфоназо-дибазол на пенополиуретане, послужившая основой для разработки тест-методов. По результатам градуировок, используя воздушно-сухие сорбаты, были созданы наглядные цветовые шкалы по мере увеличения концентрации димедрола и дибазола, которые позволяют визуально определить различие в концентрациях 0,04 мг/мл в интервале концентраций 0,4 – 0,04 мг/мл.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННОГО БЕНЗАЛЬДЕГИДА
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Воронюк И.В., Лобова Н.А., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет», Воронеж,
E-mail: chem.vrn@mail.ru*

Одним из методов извлечения ионизированных соединений из растворов является сорбционный с применением в качестве сорбентов ионообменных материалов. При этом поглощение происходит за счет протекания реакции ионного обмена в системе ионообменник – раствор сорбтива. Однако помимо обменного существует целый ряд необменных взаимодействий, одним из которых является хемосорбционное взаимодействие с образованием в фазе сорбента устойчивых соединений.

Низкоосновные анионообменники проявляют селективность к альдегидам, что обусловлено протеканием реакции между первичными аминогруппами сорбента и карбонильной группой сорбтива, продуктом которой является имин. Цель настоящей работы – установление природы взаимодействий в сорбенте при извлечении бензальдегидов с гидроксигруппой в качестве заместителя.

Основным объектом исследования являлся полифункциональный низкоосновный анионообменник А 830, содержащий в своей структуре первичные ионогенные группы. В качестве сорбтива рассмотрен водный раствор замещенного бензальдегида – 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина).

Присутствие в молекуле ванилина гидроксигруппы обуславливает его кислотные свойства ($pK_a=7.40$), поэтому в работе проведено исследование зависимости емкости анионообменника от рН внешнего раствора. Отмечено, что максимальное поглощение гидроксibenзальдегида наблюдается в диапазоне рН 4-6, что характеризует присутствие в системе неионизированных молекул сорбтива. Следовательно, поглощение ванилина осуществляется по необменному механизму. Взаимодействие в системе низкоосновный анионообменник – раствор ванилина происходит по хемосорбционному механизму с образованием иминов в фазе сорбента, что подтверждено анализом ИК-спектров до и после извлечения альдегида.

Исследование сорбции ванилина в диапазоне концентраций до $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в равновесных условиях позволило установить, что данный альдегид участвует также и в дополнительных взаимодействиях. При концентрации 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида выше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ на изотерме сорбции наблюдается перегиб, что свидетельствует о полимолекулярном поглощении, обусловленном сорбат-сорбатными взаимодействиями. Рассчитанные коэффициенты распределения в системе сорбент – раствор сорбтива позволяют говорить о высоком сродстве низкоосновных анионообменников к замещенным ароматическим альдегидам.

Таким образом, низкоосновные анионообменники проявляют селективность не только к алифатическим, но и к ароматическим альдегидам. Поглощение замещенных бензальдегидов протекает преимущественно по хемосорбционному механизму, максимальная степень извлечения ванилина достигается при проведении процесса в диапазоне рН 4-6.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение № 14.В37.21.0804

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И АЗОТА КОЛЛАГЕНА КОСТЕЙ ДЛЯ
ВЫЯВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ПИТАНИЯ НАСЕЛЕНИЯ
В ВОСТОЧНОЙ ЕВРОПЕ В ЭПОХУ БРОНЗЫ

*Сафина А.А.¹, Севастьянов В.С.¹, Шишлина Н.И.², Каверзнева Е.Д.²,
Кузнецова О.В.¹, Зазовская Э.П.³*

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ysev@geokhi.ru

²Исторический музей, Москва

³Институт географии РАН

С помощью масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS) изучали изотопный состав углерода и азота коллагена костей человека, диких и домашних животных. Для анализа использовали изотопный масс-спектрометр DELTA Plus XP, соединенный с элементным анализатором FLASH EA 1112 (Thermo Fisher Scientific, Германия). При измерении изотопного состава углерода величина образцов составляла 300-500 мкг, азота – 600-1000 мкг. Каждый образец измерялся не менее 3 раз. Стандартное отклонение результатов измерения изотопного состава составляло для углерода 0,2‰, для азота 0,3‰. Правильность анализа контролировали путем использования международных стандартных образцов.

Образцы костей человека и животных получены из погребений конца III – начала первой четверти II тыс. до н.э. Они расположены в двух географических зонах: лесной Мещере и степной зоне (степное Поволжье, Прикаспийские степи и степи Нижнего Подонья). Оба региона осваивались в бронзовом веке носителями шагарской культуры. Однако, хозяйственный уклад населения этих двух зон различался. Обитатели лесной зоны продолжали поддерживать традиционные для предшествующей эпохи охоту, рыболовство и собирательство, а на юге в степи произошло становление и развитие подвижного пастушества. Предположительно, начиная с конца III тыс. до н.э., лесная зона постепенно становится зоной смешения разнокультурного населения, которое продвигалось с юга и, возможно, с юго-востока. Вероятно, приток нового населения был связан с резким изменением климата – аридизацией.

Изотопные данные, полученные по костям погребенного человека, позволяют сделать несколько выводов. Изотопный состав костей людей, живших в лесной Мещере ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=-20,9$ ‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}=9,4$ ‰), отличается от типичных значений для степной зоны ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=-16,9$ ‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}=9,6$ ‰). Предположительно, основными компонентами системы питания людей степной зоны были молоко/мясо домашних животных и растительная пища. Высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ позволяют предположить, что эти индивидуумы обитали в аридных условиях с угнетенной растительностью или в таких ландшафтах, для которых характерны смешанный травостой растений C3 и C4. Кроме того, они, по-видимому, употребляли водные компоненты (рыбу), что также нашло отражение в высоком значении $\delta^{13}\text{C}$ в исследуемых объектах. Люди лесной Мещеры потребляли меньше водных компонентов (рыбы).

Проанализированные образцы костей животных из степной зоны – двух диких (корсак (лиса), сайга) и один домашнего (овца) – имеют изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=-18,8 \div -18,0$ ‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}=4,5 \div 7,5$ ‰), который соответствует ранее полученным данным в этой зоне.

ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ

*Корабельникова Е.О., Беланова Н.А., Карпов С.И., Недосекина И.В.,
Крижановская О.О., Селеменев В.Ф.
Воронежский государственный университет,
394006, Университетская пл.,1, Воронеж
e-mail: ekachep@yandex.ru, karsiv@pochta.ru*

Растительные полифенолы обладают широким спектром биологического действия, одним из которых является антиоксидантная активность. Наиболее сильной антиоксидантной активностью обладают флавоноиды. Определение данных веществ в растительном материале сопровождается значительным затруднением в связи с их многообразием и наличием сопутствующих компонентов. Наиболее перспективно на стадиях пробоподготовки использование сорбционных методов, что позволяет сократить число стадий, а также расход токсичных растворителей при жидкость-жидкостной экстракции. Актуальным остается вопрос выбора сорбентов, обладающих высокой селективностью, быстрым массопереносом и в то же время характеризующихся отсутствием каталитической активности по отношению к анализам. Высокоупорядоченные наноструктурированные материалы с гексагональной структурой (МСМ-41), обладающие высокими значениями удельной площади поверхности (1200-1600 м²/г) нашли свое применение в качестве сорбционных материалов. Использование органосиликатных материалов на основе МСМ-41 позволяет расширить количество сорбентов для выделения, разделения и концентрирования флавоноидов.

Целью данной работы являлось сорбционное выделение флавоноидов (на примере кверцетина и (+)-катехина) на силикагеле, силикагеле с привитыми октадецильными группами (С₁₈), высокоупорядоченном мезопористом материале МСМ-41 и силилированном композите на его основе (МС₁) из водных, водно-спиртовых и ацетонитрильных растворов.

Применение силикагеля в качестве сорбента при хроматографировании смеси кверцетина и (+)-катехина (в условиях колоночной хроматографии) не позволяет добиться удовлетворительного разделения анализом. При хроматографировании выше указанных флавоноидов на мезопористом материале МСМ-41 появляется возможность их разделения. Однако как в случае силикагеля, так и МСМ-41, сказывается значительная каталитическая активность поверхностных Si-ОН групп сорбента. Снижение поверхностной активности силанольных групп может быть достигнуто путем применения силикагеля с привитыми октадецильными группами С₁₈ и силилированного композита МС₁. При хроматографировании (+)-катехина и кверцетина на С₁₈ состав и природа растворителя мало влияет на их удерживание. Можно говорить о незначительном удерживании флавоноидов при их сорбции из водно-спиртовых и ацетонитрильных растворов. Удерживание вещества значительно увеличивается при хроматографировании водного раствора (+)-катехина. В данных условиях появляется возможность выделения и концентрирования (+)-катехина. При сорбции флавоноидов на МС₁ наблюдается улучшение сорбционной способности по сравнению с нормальным МСМ-41 и увеличение селективности сорбента по отношению к кверцетину, что позволяет разделять данные полифенолы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036 (№ соглашения 14.837.27.0804)

КОНФОКАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ

Маркин А.В., Митин Д.М., Сердобинцев А.А., Русанова Т.Ю.
Саратовский государственный университет, Саратов, av.markin@mail.ru

Кремниевые кристаллиты стали объектом пристального внимания с момента открытия фотолюминесценции пористого кремния. Они обладают люминесцентными свойствами в видимой области спектра и представляют интерес для применений в оптоэлектронике. Актуальным остается разработка новых методов создания подобных структур и исследование полученных этими методами образцов.

В работе приведены результаты измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) света для тонких пленок аморфного кремния, имеющих различную толщину, а также подвернутых лазерному и высокотемпературному отжигу. Показано изменение степени кристалличности образцов с увеличением, как мощности лазерного излучения, так и температуры отжига образцов.

Пленки, нанесенные на стекло и поликор, синтезировали по методике, указанной в [1]. Образцы представляли собой подложки из предметного стекла или поликора, на которые нанесены пленки кремния, толщину которых варьировали в диапазоне от 100 до 500 нм. В зависимости от толщины и варьируемых параметров получения в составе пленок присутствуют как аморфный, так и кристаллический кремний, и конфокальная спектроскопия КР позволяет не только детектировать ту или иную фазу, но и исследовать их распределение в пленке. Также КР применяется для обнаружения нанокристаллитов кремния, определения их размеров и концентрации в пленках смешанного фазового состава [2, 3]. В ходе работы измерены спектры КР отожженных и неотожженных образцов на стекле и поликоре, проведено картирование образцов в областях лазерного отжига. Измерения проводили с использованием зондовой нанолаборатории Integra Spectra (НТ-МДТ) со встроенным спектрометром комбинационного рассеяния с CCD камерой в качестве детектора. Источником лазерного излучения как для получения спектров, так и для лазерного отжига служил твердотельный лазер с длиной волны 473 нм и варьируемой мощностью генерируемого оптического излучения до 10 мВт. Изменением мощности возбуждающего излучения подбирали оптимальные условия для регистрации спектров, для лазерного отжига, определяли пороговые мощности лазерного воздействия.

Из полученных данных определяли соотношение аморфной и кристаллической фазы, распределение и состав отожженных лазером и прилегающих к ним участков пленки. Показана возможность формирования нанокристаллитов кремния путем лазерного отжига.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 12-03-92699-ИНД_а.

[1] Митин Д.М., Сердобинцев А.А. Свойства пленок кремния, выращенных при разных давлениях в плазмообразующей системе // ФТП, 2013. Т. 47. Вып. 9. С. 1276-1278.

[2] Wu X. L. Raman scattering of alternating nanocrystalline silicon/amorphous silicon multilayers / X. L. Wu, G. G. Siu, S. Tong // Appl. Phys. Lett. V.69. 1996. N 4. P. 523-525.

[3] Hernández S. Silicon nanocluster crystallization in SiO_x films studied by Raman scattering / S. Hernández, A. Martínez, P. Pellegrino // J. Appl. Phys. 104, 044304 (2008).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА, МЕДИ И МОЛИБДЕНА
НА УРОВНЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ В ПОЧВАХ
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Лабутин Т.А.¹, Попов А.М.¹, Зайцев С.М.¹, Сидорина Ю.Н.², Зоров Н.Б.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,*

²*Геологический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,*

timurla@laser.chem.msu.ru

В современном мире темпы разработки месторождений полезных ископаемых постоянно растут из-за увеличения общего уровня потребления населения. Как следствие, существующие месторождения истощаются, а поиск новых требует значительных финансовых затрат на организацию геологоразведочных работ и их аналитическое обеспечение. Поэтому актуальной проблемой является повышение эффективности и качества всех стадий химического анализа. Для этого необходима компактная аппаратная реализация метода в сочетании с мобильностью и низкой стоимостью. Всем этим требованием удовлетворяет метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Однако, сохраняются такие недостатки метода, как относительно низкая чувствительность (~млн⁻¹), которые не позволяют применять ЛИЭС при геохимическом поиске. Цель данной работы заключалась в достижении пределов обнаружения на уровне кларка для серебра (0,07 млн⁻¹), меди (50 млн⁻¹) и молибдена (3 млн⁻¹) при ЛИЭС анализе геологических объектов.

Для этого было предложено использовать двухимпульсную схему испарения, которая позволяет значительно увеличить интенсивность атомных и ионных линий в спектре лазерно-индуцированной плазмы. Были рассмотрены различные сочетания длин волн испаряющего излучения (540+532 нм и 540+355 нм). Для регистрации спектров использовалась стробируемая ПЗС-камера с усилителем яркости, что позволило оптимизировать временные параметры регистрации аналитических сигналов для достижения наилучшего соотношения сигнал-шум. При использовании аналитической линии серебра Ag I 328,07 нм наблюдается самопоглощение, начиная с уровня 80 млн⁻¹ серебра в геологических объектах, что позволяет использовать данную линию только для определения следовых содержаний. Использование резонансной линии Mo I 313,26 нм достичь наилучшей чувствительности, в то время как использование нерезонансной линии Mo I 550,65 нм позволяет избежать влияния самопоглощения для содержаний молибдена более 500 млн⁻¹. Использование двухимпульсной схемы испарения пробы позволило значительно увеличить интенсивность выбранных аналитических линий и снизить предел обнаружения серебра в почвах методом ЛИЭС до 0,1 млн⁻¹, меди до 8 млн⁻¹, молибдену до 0,3 млн⁻¹.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования (соглашения №№ 8359, 8773) и Гранта Президента МК-1184.2013.5.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТА МЕТОДОМ «УДЕРЖИВАНИЯ КИСЛОТЫ» В СИСТЕМАХ С
ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Груздева А.Н., Зайцев В.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Козарко Л.Н.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва,
alexgruzdeva@yandex.ru

Эвдиалит ($\text{Na}_4(\text{Ca},\text{Ce})_2(\text{Fe},\text{Mn},\text{Y})(\text{Zr},\text{Nb})_2[\text{Si}_3\text{O}_9][\text{Si}_9(\text{O},\text{OH})_{27}]\text{Cl}$) - перспективный источник циркония и редкоземельных металлов. Ловозерский щелочной массив содержит огромные объёмы пород, для которых он является породообразующим. Существующие в настоящее время технологии переработки эвдиалитовых руд включают в себя кислотное разложение с последующей нейтрализацией и требуют высокого расхода кислот.

Возможным способом разделения металлов в кислых растворах является метод "удерживания кислоты (Acid Retardation)", основанный на эффекте разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионите в форме одноименного с электролитами аниона. Такие процессы не требуют для осуществления разделения компонентов в растворе каких-либо реагентов помимо чистой воды. Недостатком метода являются размытые фронты концентрационных профилей из-за значительной доли свободного объема в колоннах, что приводит к получению трудно утилизируемых разбавленных смешанных растворов. В ГЕОХИ РАН был разработан модифицированный сорбционный метод «Удерживания кислоты» и принципиально-новый способ организации массообменных процессов в колоннах. Использование в нем сорбционной системы с двумя жидкими фазами: неподвижной несмешивающейся с водой органической жидкостью, и пропускаемым через колонку раствором на водной основе, позволяет практически полностью исключить наличие свободного пространства, занимаемого перерабатываемым раствором в разделительной колонке.

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей этого метода для концентрирования редких и редкоземельных металлов из поликомпонентных растворов.

Полученный после разложения эвдиалитового концентрата 15% азотной кислотой раствор пропускали через колонку с анионитом АВ-17 в нитратной форме для исключения процессов ионного обмена, заполненную деконолом.

Большая часть катионов, в том числе Zr и РЗЭ, выходят в самом начале в виде слабокислого или нейтрального раствора, так как кислота сильнее удерживается на ионите. Ее концентрация начинает расти только после того, как концентрации большинства металлов практически достигнут содержаний в исходном растворе. На стадии десорбции при промывании колонки дистиллированной водой металлы также десорбируются быстрее кислоты, что позволяет получить фракцию кислоты, практически не содержащую примесей. При этом эксперимент показал, что целевые компоненты в обеих стадиях процесса ведут себя различно. Поведение Y, Zr аналогично остальным металлам, их выходные кривые характеризуются резкими фронтами. Сорбция и десорбция La и Ce, хотя и начинается тогда же, когда и для остальных металлов, но происходит медленнее, поэтому фронты имеют более пологий вид. Nd занимает промежуточное положение между этими двумя группами.

Проведенные эксперименты показывают принципиальную возможность применения модифицированного метода «удерживания кислоты» для разделения компонентов раствора выщелачивания эвдиалита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-31383 мол_a) и Минобрнауки России (соглашение 8314)

№ 469

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ($[C_{12}MIM]^+[Cl]^-$, $[C_6MIM]^+[Cl]^-$) НА МИГРАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНАЛИТОВ С ГИДРОКСИ- И АМИНОГРУППАМИ

Дерябина Е.А., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,

ekatderyabina@mail.ru

Интерес к ионным жидкостям (ИЖ) обусловлен рядом причин: их используют в качестве эффективных экстрагентов (высокая скорость массообмена) в условиях твердофазной и жидкостной экстракции в процессе пробоподготовки; обладая ионным характером, они способны извлекать гидрофильные аналиты из сложных матриц; нетоксичны.

В докладе обсуждаются результаты использования ИЖ на примере хлоридов 1-додецил-3-метилимидазолия и 1-гексил-3-метилимидазолия в процессе пробоподготовки и при разделении различных классов органических соединений в условиях ВЭЖХ и КЭ.

Модельные системы — гидрофильные аналиты с гидрокси- и амино-функциональными группами – катехоламины, фенолы и аминокислоты.

Оптимизированы условия разделения катехоламинов, аминокислот и фенолов в условиях ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием (279, 230 и 269 нм) при различных значениях рН элюентов с введением ИЖ в состав пробы или подвижной фазы. Построены графические зависимости факторов удерживания и эффективности от концентрации ИЖ в пробе при рН=4,5 и рН=8,6. Изучен эффект высаливания на степень извлечения аналитов.

Специальная серия экспериментов поставлена с применением $[C_{12}MIm]^+[Cl]^-$ в качестве добавки в состав ведущего электролита при определении фенолов и аминокислот при определении фенолов в условиях капиллярного зонного электрофореза. Модификация стенок кварцевого капилляра ИЖ позволила заметно увеличить селективность разделения без потери в эффективности.

№ 470

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МУЛЬТИСЕНСОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИХ ВИРТУАЛЬНЫХ КОЛОРИМЕТРОВ

Марченко Д.Ю., Петров С.И.

*Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
г. Москва, dmitrismailr@mail.ru*

При создании автоматизированных тест-систем в рамках концепции «аналитический химический микрочип» существенно возрастает роль методических особенностей детектирования оптического сигнала и его обработки.

В настоящей работе представлены результаты исследований применения цветометрических виртуальных колориметров, более известных как «цветовые профайлы», для расширения возможностей аналитического применения оптических мультисенсорных сборок.

Использование для детектирования сигнала химических сенсоров оптически чувствительных матриц с RGB сенселями, имеющими определенную спектральную чувствительность, требует выделения необходимых для детектирования узких спектральных зон. Однако при использовании светофильтров, происходит уменьшение светового потока и увеличение шумов.

Альтернативным вариантом является применение виртуальных колориметров при компьютерной обработке уже полученного RGB сигнала. Такие виртуальные колориметры под названием «цветовые профайлы» впервые были предложены фирмой “APPLE” и в настоящее время широко применяются в компьютерной графике.

Как показали наши исследования, задавая различные параметры «цветовым профайлам», оптическую систему детектирования можно оптимизировать под индивидуальные оптические характеристики химических сенсоров.

Создание виртуальных колориметров под каждый сенсор с возможностью индивидуальной настройки динамического диапазона, предела обнаружения, максимумов поглощения, возможность встраивания в «цветовые профайлы» градуировочных зависимостей в виде кривых, матриц или таблиц, позволяет осуществлять внутреннюю калибровку прибора. Этот подход нами развит в отношении мультисенсорныхборок химических сенсоров. Достоинствами является расширение возможностей применения химических сенсоров за счет простоты компьютерной обработки сигнала, универсальности виртуальных колориметров и возможности внутренней калибровки аналитических микрочипов на их основе.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НУКЛЕОТИДОВ И АМИНОКИСЛОТ С УЧАСТИЕМ
ДЕНДРИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Потолицына В.Е., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
bessonova.elena.a@gmail.com, kartsova@gmail.com

Ранее в наших исследованиях выявлена возможность использования новых сверхразветвленных полимеров (СРП) – водорастворимых олигосахаридных производных полиэтиленimina (PEI-Mal) в составе ведущего электролита, различающихся степенью функционализации, при электрофоретическом определении водорастворимых витаминов и белков.

Благодаря наличию большого числа терминальных групп, внутримолекулярных полостей СРП способны взаимодействовать с аналитами различной природы (электростатические, гидрофобные взаимодействия, образование комплексов включения типа «гость-хозяин»), что приводит к изменению их электрофоретических подвижностей и селективности разделения. Показано, что сверхразветвленные полимеры могут выполнять функцию как *псевдостационарной* фазы в электрокинетической хроматографии (ЭКХ), так и модификаторов внутренних стенок кварцевого капилляра, предотвращая адсорбцию положительно заряженных белков, увеличивая воспроизводимость параметров миграции аналитов и эффективность в 2-5 раз.

Исследовано влияние дендритных полимеров PEI-Mal в качестве *псевдостационарных фаз* в ЭКХ и стационарных фаз в КЭХ (PLOT-колонки с пористым слоем PEI-Mal) на миграционные характеристики и эффективность аминокислот и нуклеотидов (аденозинмонофосфат, аденозиндифосфат, аденозинтрифосфат).

Предложены варианты *on-line* концентрирования с использованием дендритных колонок. Значения факторов концентрирования для нуклеотидов и аминокислот в 100 раз.

*Ягов В.В., Володин В.Д., *Ягова И.В., Погонин В.И., Травкина А.В.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН
*Московский государственный медико-стоматологический университет
vlady@rambler.ru*

Ртуть является одним из важнейших и наиболее опасных экотоксикантов. Ее крайне высокая токсичность для всех форм жизни сочетается со склонностью к кумуляции и чрезвычайно медленным выведением из организма, поэтому поступление даже ультрамалых количеств ртути в течение жизни приводит к постепенному развитию хронического отравления – микромеркуриализма. Поэтому обоснованную тревогу вызывает широкое использование ртутьорганических консервантов, имеющих широкий спектр токсических эффектов [1], в фармакологии в качестве консерванта. Большая часть разрабатываемого в ООН имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути посвящена оправданию применения тиосульфата этилртути (тиомерсала, тимеросала, мертиолята и др.) в вакцинах, что характеризует уровень общественного внимания к вопросу. Причиной дискуссии стали данные о взаимосвязи присутствия тиомерсала в прививках и детского аутизма. Методы определения содержания ртути в интервале от фоновых значений до ПДК в основной массе требуют дорогостоящего и громоздкого оборудования и сложной пробоподготовки. Поэтому разработка экспрессных методов и портативных, простых в использовании приборов для анализа объектов окружающей среды на ртуть, несомненно является актуальной.

Перспективной для определения малых содержаний ртути является катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ), которая наблюдается на алюминиевом катоде, покрытом пленкой Al_2O_3 при подаче на него импульсов отрицательной полярности. Показана возможность количественного определения ртути и ртутьорганических соединений методом КЭХЛ в проточном детекторе с алюминиевым электродом в разбавленной HNO_3 . Аналитический сигнал практически не зависит от формы нахождения ртути в пробе и его зависимость от концентрации практически линейна в интервале пяти порядков концентрации ртути (от единиц нг/л до 1 мг/л). Предел обнаружения метода составляет 5 нг/л.

В настоящей работе на примере ряда доступных фармпрепаратов изучена возможность определения тиомерсала и фенилртути методом КЭХЛ. Установлено, что при тысячекратном разбавлении препарата в 80 мМ HNO_3 удается устранить матричные эффекты и обеспечить экспрессное (30 с) определение ртутного консерванта, при этом соотношение сигнал/фон превышает 100. Метод может найти применение при разработке сорбционных способов удаления тиомерсала из лекарств.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).

1. M. Yole et al. *Toxicology*. 2007. V231. P. 40–57
2. <http://rudocs.exdat.com/docs/index-251895.html#8245245>

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
В СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гармай А. В.², Вдовыдченко Н. В.¹, Горбунов В. Б.¹, Подгородецкий Г. С.¹, Осколок К. В.²

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», институт экотехнологий и инжиниринга, г. Москва, e-mail: natasha-vd@yandex.ru*

²*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, e-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

Одной из актуальных проблем металлургического производства является определение отношения содержаний двух и трёхвалентного железа в сырье и продуктах плавки. В частности, в доменном производстве от соотношения разных форм нахождения железа в агломератах и окатышах зависит расход дорогостоящего кокса. Для решения этой задачи обычно используют Мёссбауэровскую спектроскопию. Существенным недостатком используемого метода является чрезмерная длительность анализа. Кроме того, поскольку расход кокса зависит также от содержания ряда других компонентов (например, магния, щелочных металлов и т.д.), наряду с вещественным анализом сырья, необходимо экспрессное определение его полного элементного состава. В настоящей работе для решения указанной проблемы использован рентгенофлуоресцентный (РФ) метод.

Определение форм нахождения железа в различных объектах металлургического производства выполняли по относительным интенсивностям (а также по химическому сдвигу) линий FeL_{α} и FeL_{β} , появляющихся в РФ-спектре вследствие спонтанных излучательных переходов между валентными и внутренними уровнями атомов железа. В работе выполнена теоретическая оценка заселённости валентных уровней атома железа в зависимости от его степени окисления и типа кристаллической решётки. Рассмотрена зависимость относительных интенсивностей α - и β -линий L -серии железа от эффективного заряда его атомов.

РФ-спектры измерены на спектрометре *Bruker S8 Tiger* с волновой дисперсией. Прибор укомплектован рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с тонким (75 мкм) бериллиевым окном. Для дифракционного выделения характеристического излучения L -серии железа использован псевдокристалл XS-55 (многослойное синтетическое зеркало W/Si; $2d = 5,5$ нм) и коллиматор с углом расхождения лучей $0,23^{\circ}$. Для детектирования длинноволнового рентгеновского излучения в приборе установлен проточный газоразрядный пропорциональный счётчик. Используемый спектрометр обеспечивает приемлемое разрешение (с учётом возможности последующей деконволюции спектров) и чувствительность определения (несколько мас. %) разных форм нахождения железа в сырье и продуктах металлургического производства.

В работе РФ-методом определено отношение содержаний окисного и закисного железа в окатышах, агломерате, красном шламе, конвертерном шлаке и некоторых других объектах. Адекватность полученных результатов подтверждена методом Мёссбауэровской спектроскопии.

ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ
И ИНТЕРПРЕТАЦИИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Самохин А.С., Ревельский И.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва andrey.s.samokhin@gmail.com*

В настоящее время задача эффективного извлечения полезной информации из больших массивов данных играет ключевую роль во всех областях науки. В аналитической химии в качестве массива данных можно рассматривать как результат одного анализа, так и совокупность экспериментальных данных (например, спектров), собранных и накопленных различными исследователями за длительный период времени и обобщенных впоследствии в виде соответствующих баз данных.

Хромато-масс-спектральные данные, регистрируемые в процессе одного анализа, являются многомерными и могут быть представлены в виде матрицы $X_{K \times N}$ (число столбцов которой равно числу рассматриваемых значений m/z , а число строк равно общему числу регистрируемых масс-спектров). Обычно исследователя интересует покомпонентный состав образца, поэтому первый этап обработки «сырых» хромато-масс-спектральных данных заключается в установлении числа соединений, элюируемых на рассматриваемом фрагменте хроматограммы и выделении их «чистых» масс-спектров. К настоящему времени для решения этой задачи (которую в общем случае можно назвать задачей разрешения многомерных кривых) было предложено большое число различных математических подходов. Однако получение информации обо всех компонентах, содержащихся в образце, не всегда является конечной целью исследования. Например, при проведении исследований, направленных на поиск маркеров различных заболеваний, необходимо ответить на вопрос, можно ли выявить компоненты, определяющие различие в качественном (или количественном) составе образцов, полученных у больных и здоровых людей. Ручной анализ данных может не привести к удовлетворительному результату (особенно, если в каждом из образцов были обнаружены сотни соединений, а экспериментальные группы содержали десятки добровольцев). В свою очередь применение методов распознавания образов значительно облегчает выявление соединений, вносящих основной вклад в различие между пробами близкими по составу.

За длительное время использования методов газовой и жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием были накоплены обширные экспериментальные данные. Например, современные базы данных масс-спектров электронной ионизации содержат спектры нескольких сотен тысяч индивидуальных соединений. Рассмотрение больших массивов данных позволяет установить взаимосвязи между структурой соединения и его аналитическими характеристиками (масс-спектром или временем удерживания). Впоследствии полученные корреляции могут быть использованы для установления структуры соединения по зарегистрированным данным (в основном масс-спектрам) или же для прогнозирования времени удерживания или масс-спектра соединения по его структурной формуле.

В докладе будут рассмотрены основные направления использования хемометрических методов обработки и интерпретации хромато-масс-спектральных данных, описанные в литературе, а также подходы, используемые в нашей научной группе.

ДОСТОВЕРНОСТЬ ОБНАРУЖЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Сотнезова К.М., Голубева А.В., Самохин А.С., Ревельский И.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, andrey.s.samokhin@gmail.com

Идентификация следовых количеств органических соединений является одним из наиболее важных этапов анализа объектов сложного состава. В настоящее время одним из наиболее эффективных методов, используемых в этом случае, является газовая хроматография/масс-спектрометрия (ГХ/МС) с электронной ионизацией. Широкое применение данного подхода, по большей части, связано с наличием коммерчески доступных баз данных масс-спектров электронной ионизации, при использовании которых процесс идентификации существенно упрощается. Обработка данных ГХ/МС (которая может быть осуществлена как в ручном, так и в автоматическом режиме) включает в себя: обнаружение компонентов, выделение их «чистых» масс-спектров и идентификацию, основанную, как правило, на проведении поиска по базам данных масс-спектров. Возникновение ошибок на любом из этапов может привести к неверной идентификации.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении влияния различных факторов на каждой стадии обработки данных. К раствору дизельного топлива в *n*-гексане была добавлена смесь модельных органических соединений (состав которой не был известен исследователям, проводящим обработку данных). Анализ полученного раствора был проведен на квадрупольном и времяпролетном приборах в одних и тех же условиях разделения. Фрагмент хроматограммы (продолжительность которого составляла всего 30 с или около 130 единиц шкалы индексов удерживания), зарегистрированный на каждом из приборов, был обработан вручную несколькими сотрудниками нашей лаборатории. Данные ГХ/МС, полученные на времяпролетном приборе, были также обработаны автоматически, с помощью программного обеспечения ChromaTOF (Leco). В ходе проведенного исследования было выявлено, что тип масс-анализатора (квадрупольный или времяпролетный) практически не оказывает влияния на результаты ручной обработки. Однако следует отметить, что ручная обработка данных носила весьма субъективный характер, на этапе обнаружения компонентов различными исследователями было обнаружено от 43 до 59 соединений. При проведении автоматической обработки данных был обнаружен 81 компонент. Значимых различий в доле модельных соединений, верно идентифицированных при проведении ручной и автоматической обработки данных, обнаружено не было (всего на рассматриваемом фрагменте элюировались 13 модельных соединений). Время, затраченное на обработку рассматриваемого фрагмента хроматограммы в ручном режиме, составляло порядка 3.5–4.0 часов. Автоматическая обработка данных заняла всего 40 с.

Благодарности

Авторы выражают благодарность компании Leco за предоставление времяпролетного масс-спектрометра «Regasus HT» (Leco) для проведения исследований.

№ 476

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

¹Хатмуллина Р.М., ¹Сафарова В.И., ¹Китаева И.М., ²Гадельшина А.Р.,
³Сафарова А.М.

¹Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан
Управление государственного аналитического контроля
г.Уфа, ул. Российская, 21, ugak2004@mail.ru

²ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»

³Инженерно-технический центр ООО «Газпром трансгаз Уфа»

К одним из распространенных загрязняющих компонентов атмосферного воздуха относятся карбонильные соединения, в частности, формальдегид и другие альдегиды. Эти вещества могут поступать в атмосферу с выбросами предприятий различных отраслей промышленности: нефтехимической, угольной, деревообрабатывающей и т.д. Немалый вклад вносит и автотранспорт. Формальдегид относится также к распространенным загрязняющим веществам, присутствующим в воздухе жилых помещений.

Формальдегид обладает высокотоксичным действием на организм. Его действие существенно усиливается при сочетании с другими веществами, имеющимися в атмосфере, а также при наличии УФ-излучения. В связи с этим проблема определения формальдегида в атмосферном воздухе является весьма актуальной.

При оценке уровня загрязненности воздуха формальдегидом в действующей системе эколого-аналитического контроля широко используются спектрофотометрические методы анализа. Фотометрические методики определения формальдегида основаны на реакциях взаимодействия этого вещества с ацетилацетоном (для атмосферного воздуха) и реакции с фенилгидразином солянокислым (для промышленных выбросов). Распространенным методом определения формальдегида и других альдегидов является также высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Однако при сопоставлении результатов анализа проб воздуха на содержание формальдегида, полученных различными методами – хроматографическим и спектрофотометрическим, они отличались. В связи с этим важным является выявление различных мешающих факторов, приводящих к различию в результатах определения формальдегида этими методами.

В фотометрическом методе анализа воздушной среды с использованием ацетилацетона, в качестве мешающих веществ было рассмотрено влияние других альдегидов, сопровождающих формальдегид в атмосфере. Изучены стабильность во времени окрашенного продукта реакции, образовавшегося при взаимодействии формальдегида с ацетилацетоном в момент отбора пробы, влияние температуры воздуха и солнечного освещения.

В качестве мешающих факторов при определении формальдегида методом ВЭЖХ рассматривали влияние озона, диоксида азота, влажности атмосферного воздуха, а также других карбонильных соединений.

В результате проведенных исследований выявлены факторы, приводящие к различию в результатах анализа воздуха на содержание формальдегида методами фотометрии и ВЭЖХ.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

*Кубракова И.В., Кощеева И.Я., Мартынов Л.Ю., Пряжников Д.В.,
Киселева М.С., Тютюнник О.А.*

Институт геохимии и аналитической химии РАН, г. Москва, kubrakova@geokhi.ru

Необходимым условием эффективного использования современного инструментального оборудования является повышение технологичности способов подготовки объектов (включая операции концентрирования) к определению. Один из путей развития способов сорбционного концентрирования - использование высокодисперсных материалов, площадь активной поверхности которых резко увеличивается при уменьшении размеров частиц вплоть до нанометровых. Ограничивает аналитическое применение этих материалов сложность их отделения от больших объемов раствора после сорбции. В статических условиях решить проблему позволяет использование сорбентов с магнитными свойствами, позволяющих вместо центрифугирования или фильтрования использовать магнитную сепарацию.

Целью данной работы было получение и изучение свойств магнитных наноразмерных сорбционных материалов и их применение для развития методов определения микрокомпонентов природных объектов. В результате исследований, выполненных на примере магнетита Fe_3O_4 , синтезированного и модифицированного органическими веществами в условиях микроволнового нагрева, определены оптимальные условия получения высокодисперсного материала, изучены его структура и размерность, получены данные о характере и условиях стабилизации и модифицирования получаемых частиц. Синтезированы и всесторонне охарактеризованы различными инструментальными методами магнитные материалы, модифицированные олеиновой и меркаптопропионовой кислотами, а также бромидом цетилтриметиламмония. Изучены условия формирования модифицирующего слоя и выполнена оценка его устойчивости. Исследованы седиментационные свойства полученных сорбентов.

Оценена сорбционная способность и определены кинетические характеристики модифицированного наноразмерного магнетита по отношению к кадмию, свинцу, меди. Предполагается, что устойчивость полученных материалов, воспроизводимость их свойств и высокие коэффициенты распределения элементов (до $1 \cdot 10^7$ мл/г) обусловлены синтезом сорбционного материала в условиях микроволнового нагрева, физическая природа которого обеспечивает однородность размеров частиц и упорядоченность строения модифицирующих слоев.

Установлена возможность эффективного извлечения следовых количеств тяжелых металлов из вод с высоким солесодержанием и их количественной десорбции. Выбранные условия апробированы на природных образцах сложного состава. Показана перспективность применения высокодисперсных магнитных сорбентов с модифицирующим слоем для быстрого извлечения экотоксикантов из больших объемов водных растворов.

1. И.В. Кубракова, И.Я.Кощеева, Д.В.Пряжников, Л.Ю.Мартынов, М.С.Киселева, О.А.Тютюнник. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журн. аналит. химии. 2013 (в печати).

Работа выполнена при поддержке Программы 9 Президиума РАН

РОЛЬ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА ПРИ АНАЛИЗЕ СТАЛИ
И СПЛАВОВ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Жидков Д.А., Кривенкова Н.П.
ООО НПО ЦНИИТМАШ, lamak87@bk.ru

Система менеджмента качества является необходимым инструментом в области контроля качества. Важность стандарта ISO серии 9000 заключается в определении единообразных требований к управлению процессами, в частности процесса контроля, с точки зрения обеспечения качества их деятельности. Стандарты имеют своей целью оказать помощь организации продемонстрировать свою способность поставлять продукцию (услуги), отвечающие требованиям потребителей, а также достигать целей повышения удовлетворенности потребителей посредством эффективного управления системой менеджмента, включая процессы постоянного ее улучшения и обеспечения соответствия требованиям потребителей при участии всех подразделений организации, всего персонала.

Контроль качества изделий атомной и тепловой энергетики является составной частью конструкторской документации, и разрабатываются на стадиях разработки технического проекта и рабочей документации.

Контроль является неотъемлемой составной частью всех видов металлургического производства при определении состава основного и наплавленного металла в процессе сварки и наплавки, при разработке функциональных материалов, а также наноматериалов. В настоящее время ужесточаются требования к качеству определения матричного и примесного состава сталей и сплавов, используемых в энергетике. Кроме того, возникает необходимость определения примесного состава на уровне следовых содержаний (Bi, Cd, Zn, Sb, Sn, Cu, PЗМ и др.). Для выполнения этих условий необходимо, чтобы аналитические лаборатории были оснащены современными приборами, которые могли бы обеспечить высокую точность, чувствительность, экспрессность и должны сопровождаться оборудованием для пробоподготовки. Лаборатории должны иметь методическое, информационное и метрологическое обеспечение, квалифицированные кадры. Возникла необходимость в аттестации лаборатории по системе менеджмента качества.

Метрологический контроль количественного состава материалов включает в себя: оперативный контроль, внутрिलाбораторный статистический контроль и внешний контроль качества продукции. Немаловажно чтобы результаты контроля количественного состава материалов выполнялись по единым требованиям.

Внедрение системы менеджмента качества позволит решить комплекс проблем в аналитических лабораториях: позволит выявлять некачественные изделия на ранних стадиях их производства и применять к ним корректирующие действия, приведет к единообразию результаты измерений, создаст условия для непрерывного улучшения процесса контроля.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ
В РАССЕЯННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Вахобова Р.У.¹, Хамзаева Г.Ч.¹, Пачаджанов Д.Н.², Рачинская Г.Ф.¹

¹Таджикский национальный университет,

²Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Разработана высокочувствительная инверсионновольтамперометрическая методика одновременного определения шести металлов (Cu, Bi, Sb, Cd, Pb и Zn) в семи фракциях, выделенных из рассеянного органического вещества осадочных пород в широком диапазоне концентраций от 10^{-8} до 10^{-1} %. Анализированы фракции: гуминовые кислоты, хлороформенный экстракт, спирто-бензольный экстракт, нерастворимые органические вещества, асфальтены, бензольные и спирто-бензольные смолы мальтеновой фракции. Установлено, что наибольшее число микроэлементов содержится в хлороформенном экстракте, а повышенное содержание Cd и Bi в хлороформенном экстракте. Медь обнаружена во всех 7-ми фракциях, Bi больше в спирто-бензольном экстракте, сурьма обнаружена только в хлороформенном экстракте.

Так как медь концентрируется во всех семи фракциях нами методом оксредметрии была изучена модельная система Cu(II) - Cu(0) - щавелевая кислота-вода в зависимости от концентрационных параметров (pH раствора, концентрации $H_2C_2O_4$ и меди). Установлено образование в данной системе восьми различных по составу координационных соединений $Cu(H_2O)_{42+}$, $Cu(HL)(H_2O)_{3+}$, $Cu(HL)_2(H_2O)_{20}$, $Cu_2(HL)_2(H_2O)_{62+}$, $Cu(OH)(H_2O)_{3+}$, $Cu_2L_2(H_2O)_{40}$, $CuL(OH)(H_2O)_{20}$, $[Cu_2+Cu_0L(OH)(H_2O)_2]_0$.

Доказано, что в области pH от 0,8 до 1,0 ионы меди существуют в виде аквакомплексов $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, которые являются наиболее электрохимически активными при полярографировании. Поэтому, щавелевая кислота была использована в качестве фона при определении шести элементов в сильно-кислой среде методом инверсионной вольтамперометрии на ртутно-плёночном электроде. Это позволяет предположить, что и для других тяжёлых металлов, таких как Bi, Sb, Pb, Cd и Zn возможно образование большого числа координационных соединений, исследование которых представляет интерес для объяснения природных процессов происходящих в Земной коре ранее и в настоящее время.

Показано, что рассеянное органическое вещество осадочных пород представляет собой смесь сложных битуминозных соединений, состоящих из высокополимерных гуминовых и фульвокислот, метаморфизованных углистых и кислородсодержащих соединений, сложных эфиров, карбоксильных, азотистых групп, хелатов и др. В зависимости от условий природной среды металлы образуют различные соединения, с органическим веществом в виде органической, силикатной или сульфидной форм, осаждаясь на поверхности глинистых материалов или образуя сложные координационные соединения с органической частью пород.

Установленное повышенное содержание выше кларкового некоторых металлов (Cd, Bi, Sb, Pb, Cu и Zn) может послужить индикатором месторождения этих элементов для геологической службы, а также определить зону возможной эндемической провинции и предотвратить население от отравления тяжёлыми металлами сконцентрированных в породах, почве, растениях, в воде, а также в углях, используемых в быту и на промышленных предприятиях.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВАХ НАНОЧАСТИЦ
МЕТАЛЛОВ

Брайнина Х.З.¹, Викулова Е.В.¹, Судакова Л.А.¹, Гальперин Л.Г.², Стожко Н.Ю.¹
¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет», Екатеринбург,
baz@usue.ru

²ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

Внедрение достижений нанотехнологий в электроанализ является основным направлением его развития в последние два десятилетия, о чем свидетельствует лавинообразный рост числа публикаций в этой области. Особые свойства наноструктур открывают широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов и сенсорных систем. При разработке нового поколения электрохимических сенсоров на основе наночастиц важным является теоретическое и экспериментальное изучение размерных эффектов и развитие представлений, позволяющих прогнозировать свойства создаваемых сенсоров. В частности, понимание особенностей термодинамики электрохимического окисления наночастиц позволит выбрать условия более эффективной и стабильной работы электрохимических сенсоров на их основе.

В настоящей работе изучены особенности электрохимического поведения наночастиц металлов, на примере наночастиц золота, серебра и висмута, и их отражение в сенсорных свойствах исследованных наночастиц. Приведено теоретическое обоснование наблюдающимся закономерностям в электрохимии наночастиц с использованием предложенных ранее термодинамического подхода и математической модели электроокисления наночастиц металлов. Показано, что электрохимическая активность наночастиц в системе «наночастицы металла-электрод», определяется соотношением свободной поверхностной энергии собственно наночастиц, а, значит, радиусом частиц, и энергии их взаимодействия с материалом электрода-подложки. Экспериментальным и расчетным путем получено семейство вольтамперограмм электроокисления наночастиц золота, висмута и серебра разного размера с поверхности макроэлектродов разной природы. При переходе от макро- к наноструктурам металла на поверхности электрода, независимо от материала электрода, потенциал пика тока его окисления смещается в катодную область, что указывает на возрастание электрохимической активности наночастиц по сравнению с объёмным металлом. С увеличением размера наночастиц металла влияние природы подложки на его электрохимическую активность уменьшается. Практическое совпадение расчетных и экспериментальных кривых подтвердило адекватность использованной математической модели и корректность проведенных расчетов. В результате математического моделирования установлена взаимосвязь трех факторов: наноразмерных, энергетических эффектов и формы экспериментальных вольтамперограмм электроокисления наночастиц металлов.

Показана возможность использования наночастиц золота и висмута в сенсорах для определения валентных форм мышьяка, ионов меди, никеля, свинца, кадмия, цинка и сульфид-ионов. Получена новая информация о взаимосвязи массы, размера и распределения наночастиц металла на поверхности электрода и свойствами сенсоров. Разработанные сенсоры на основе наночастиц успешно применены для анализа проб питьевых, природных, сточных вод и почв.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 12-03-31867_мол_а, № 12-00-14037_Ир, № 13-03-00285_А).

Брайнина Х.З., Викулова Е.В., Стожко Н.Ю.

*ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет», Екатеринбург,
baz@usue.ru*

В электрохимических сенсорных системах сигналообразующая реакция протекает на границе раздела фаз электрод/раствор. В связи с этим интенсивность электрохимического отклика на изменение концентрации аналита сильно зависит от свойств поверхности электрода (сенсора). Целенаправленно меняя структурную и вещественную организацию электродной поверхности, можно управлять селективностью и чувствительностью сенсора. Переход от макро- к микро- и наноструктурам на поверхности электродов приводит к появлению у электрохимических сенсоров уникальных размернозависимых свойств, которые позволяют развить совершенно новые принципы и стратегии высокочувствительного и высокоселективного электроанализа, повысить эффективность разработанных ранее методов, а также расширить число определяемых веществ и анализируемых объектов. Интеграция электрохимии, нанотехнологии, синтеза искусственных биоактивных веществ открывает широкие возможности и новые перспективы в разработке электрохимических сенсоров для нужд медицины. Это позволит в ближайшее время значительно расширить область применения электрохимических методов, сенсоров и приборов в клиническом анализе.

Наноматериалы в электрохимических сенсорах могут выполнять функции трансдьюсеров, каталитических агентов, адсорбентов для органических и неорганических рецепторов, переносчиков аналита и меток в иммуноанализе. Не всегда легко разделить действие наночастиц по механизму их функционирования в сенсорах. Однако во всех случаях определяющими являются свойства собственно наночастиц и размерные эффекты, которые проявляются в усилении их каталитической, адсорбционной и, как показали последние исследования, электрохимической активности по сравнению с соответствующим объёмным материалом.

В докладе рассмотрены особенности электрохимического поведения наночастиц металлов, их отражение в сенсорных свойствах. Особое внимание уделяется теоретическим подходам к объяснению размерных эффектов, наблюдаемым в электрохимии наночастиц. Обсуждаются информативные возможности электрохимических методов в характеристике собственно наноматериалов. Представлен анализ работ, посвящённых сравнительному изучению сенсорных свойств макро-, микро- и наноструктур металлов. Обсуждается зависимость сенсорных свойств от дисперсного состояния поверхности электрода. Рассмотрены различные аспекты применения наноматериалов в электроанализе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 12-03-31867_мол_а, № 12-00-14037_Ир, № 13-03-00285_А

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОРБЕНТА НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ

Федюнина Н.Н.¹, Серегина И.Ф.¹, Дубенский А.С.¹, Большов М.А.^{1,2}, Цизин Г.И.¹

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

²*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва*

nataliafedyunina@mail.ru

Несмотря на широкое распространение высокочувствительных аналитических методов, таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), проблема определения низких содержаний благородных металлов (БМ) в сложных матрицах остается актуальной. Использование метода ИСП-МС не решает проблему измерения низких концентраций ПМ на фоне высокого содержания элементов матрицы вследствие значительных полиатомных интерференций. Наличие таких интерференций наиболее существенно при использовании относительно недорогих квадрупольных масс-спектрометров. Поэтому необходима стадия концентрирования БМ.

Динамические сорбционные системы представляются наиболее перспективными, поскольку извлечение элементов происходит в закрытой системе, что снижает возможность загрязнения. Кроме того, если достигается количественная сорбция и десорбция определяемых компонентов, то появляется возможность проводить их измерение непосредственно в фазе элюата.

Целью настоящей работы является выбор динамической сорбционной системы для количественной сорбции и количественной десорбции Pd, Pt, Au, Ir, Rh, Ru в виде их анионных хлорокомплексов. Для решения этой задачи исследовалась эффективность сорбентов различной природы для обратимой сорбции-десорбции БМ.

Исследовано извлечение хлорокомплексов БМ из солянокислых растворов на ССПС MN-200 и сорбентах серии Strata – StrataX и StrataX-AW (рис. 1) – в виде ионных ассоциатов с трибутиламином (ТБА) и 4-(*n*-октил)диэтилтриамином (ОДЭТА). Показано, что Pd, Pt и Au количественно и обратимо извлекаются в виде комплексов с ТБА на ССПС MN-200, десорбцию можно проводить кислым этанолом. В этих условиях Ir, Rh, Ru сорбируются незначительно, раствор для десорбции подобрать не удалось. При переходе к сорбентам с собственными атомами азота степень извлечения Ir, Rh, Ru увеличивается, однако десорбция остается незначительной. Найдены условия количественной и обратимой сорбции Ir на сорбенте StrataX-AW. Степень извлечения Rh и Ru в этих условиях составляет около 40%. Предложены и обсуждены механизмы сорбции и десорбции ПМ.

Предложена схема динамического сорбционного концентрирования благородных металлов из солянокислых растворов с использованием сорбентов ССПС MN-200 для определения Pd, Pt, Au и StrataX-AW для Ir, Rh, Ru.



рис. 1

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ
И РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ*С.Б. Заякина¹, Г.Н. Аношин^{1,2}**¹Институт геологии и минералогии им. акад.В.С. Соболева СО РАН,
630090 Новосибирск, пр.Коптюга 3, zayak@igm.nsc.ru**²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск. ул.Пирогова 2*

Атомно-эмиссионный спектральный анализ, как один из ведущих методов аналитической химии, широко применяется в различных областях науки и техники, в том числе в химии, физике, науках о Земле. Современный атомно-эмиссионный анализ развивается на основе применения перспективных источников возбуждения спектров, развития систем регистрации и компьютеризации всего процесса анализа.

Большое количество современных коммерческих приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа выпускаются сегодня с многоэлементными твердотельными полупроводниковыми детекторами (ТТД) в качестве регистрирующего устройства. В работе применен многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС, созданный в Институте автоматики и электрометрии СО РАН и предназначенный для регистрации эмиссионных спектров [1,2].

В работе сравниваются возможности применения двух источников возбуждения спектров для прямого атомно-эмиссионного анализа твердофазных дисперсных проб:

дугового двухструйного плазматрона новой конструкции (ДДП), разработанного ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск)[3] и автоматизированной установки «Поток» для анализа методом просыпки-вдувания в дуговой разряд [4], выпускаемой ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск).

Особенность разработанной установки на базе ДДП заключается в том, что она позволила проводить атомно-эмиссионный спектральный анализ одновременно двумя способами: традиционным, интегральным и разрабатываемым нами кинетическим[5], с высоким временным разрешением до 3 мс. Это дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о распределении элементов в пробе[6].

Преимущества метода «просыпки» между горизонтальной угольной дугой: экспрессность, экономичность, возможность проанализировать представительную навеску, простота обслуживания. Однако пределы обнаружения БМ на порядок выше, чем в плазматроне.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-05-00832-а.

Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. // Аналика и контроль. —2005. —Т. 9. —№2. —С. 110-115.

Патент №4688РФ Анализатор спектра /Бехтерев А.В., Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск) // Оpubл. 16.03.2000.

Патент РФ № 2298889. Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. /Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. (ООО«ВМК-Оптоэлектроника,Новосибирск)//Приор. 17.02.2006. Бюл.№13 от 10.05.2007г

Гаранин В.Г., Рашенко В. В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. —2012. Т.78. №1. Часть II.

Патент РФ №2357233. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы /Заякина С. Б., Лабусов В. А., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н.// Оpubл.27.11.2008

Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А.Н., Веряскин А. Ф.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов.2012 Т.78. №1. С.50-53.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОФОБНО-ГИДРОФИЛЬНЫХ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*Подолina Е.А., Рудаков О.Б.**Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
Кафедра физики и химии, г. Воронеж, E-mail: podolina70@mail.ru*

Для контроля фенола и его алкилпроизводных в различных объектах анализа применяют инструментальные методы, в частности гибридные методы, такие как экстракционно-спектрофотометрические, экстракционно-электрохимические и экстракционно-хроматографические.

В качестве модельного ряда растворителей для экстракционных исследований выбраны гидрофобно-гидрофильные растворители различного строения: частично растворимые в воде спирты, кетоны и сложные эфиры: метилэтилкетон, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол, этилацетат, метилацетат, пропилацетат, бутилацетат, а также бинарные смеси на их основе. Экстракционную способность гидрофобно-гидрофильных бинарных растворителей определяли по величинам коэффициентов распределения различных производных фенола: крезолы (о-, м-, п-метилфенолы) и трет-бутилфенолы (о-трет-бутилфенол, п-трет-бутилфенол и о-о'-дитрет-бутилфенол).

Наиболее эффективным гидрофобно-гидрофильным растворителем для извлечения изученных алкилфенолов зарекомендовал себя метилэтилкетон, который образует равновесную органическую фазу со значительным количеством воды до 12 об. %. При добавлении к водной фазе высаливателя минимизируется количество воды в органической фазе. так, в присутствии Li_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ равновесная органическую фазу, содержит от 0,5 до 3,0 об. % воды.

Экстракционную способность гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей: метилацетат – метилэтилкетон, этилацетат – бутиловый спирт, этилацетат – ацетон, этилацетат – ИПС можно описать зависимостью $D_{12}=f(\varphi_2)$ коэффициентов распределения фенолов в этих гидрофобно-гидрофильных экстракционных систем в присутствии различных высаливателей рациональными уравнениями:

$$D_{12} = \{D_1 + [D_2(1+A+B) - D_1]\varphi_2\} / (1 + A\varphi_2 + B\varphi_2^2)$$

где D_{12} – коэффициент распределения фенола в системе бинарная смесь – водно-солевой раствор; D_1 и D_2 – коэффициенты распределения в системах чистый растворитель – водно-солевой раствор; φ_2 – объёмная доля активного растворителя; A и B – эмпирические коэффициенты; при $\varphi_2=0$ $D_{12}=D_1$, при $\varphi_2=1$ $D_{12}=D_2$.

Полученная экспериментальная база по экстракционным и аналитическим свойствам гидрофобно-гидрофильных индивидуальных и бинарных экстракционных систем была заложена в информационно-поисковую систему. На основании полученного рейтинга разработан комплекс экстракционно-инструментальные способов определения фенолов.

В разработанных нами экстракционно-хроматографических способах установили предел обнаружения: крезолов – $6 \cdot 10^{-4}$ (0,15 ПДК), ионола – 0,015 мг/л. Относительная погрешность W (%) для диапазона $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ мг/л не превышает 10,0 %, а для диапазона $5 \cdot 10^{-2}$ –1,5 мг/л – 5,0 %.

Экстракционно-электрохимические способы определения фенолов в очищенных сточных водах и в отделочных строительных материалах, в которых предел обнаружения фенола составляет не менее 10^{-3} мг/л (1 ПДК); относительная погрешность для диапазона $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ мг/л – не более 8,2 %, для диапазона $5 \cdot 10^{-2}$ – 1,5 мг/л – не более 5,0 %.

НОВЫЙ ПОДХОД К ОБНАРУЖЕНИЮ СЛЕДОВ ПРИМЕСЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦАХ,
ОСНОВАННЫЙ НА ИХ СЕЛЕКТИВНОМ ВЫДЕЛЕНИИ, КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ГХ ЛИБО ГХ/МС
АНАЛИЗЕ ВСЕГО АБСОРБАТА

*Ревельский И.А., Глазков И.Н., Ревельский А.И., Самохин А.С., Нестерова И.В.,
Лазутин М.Г., Гуляев И.В., Чепелянский Д.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, revelsky@environment.chem.msu.ru*

В настоящее время основные методы выделения примесей из водных растворов основаны на жидкостной экстракции либо сорбционном концентрировании (твёрдофазной экстракции). В обоих случаях анализу подлежит 0,001 – 0,01 часть экстракта либо элюата.

Применение микротвёрдофазной экстракции позволяет исключить применение растворителей, однако существует ряд существенных ограничений, особенно при анализе смесей неизвестного состава.

При извлечении примесей из твёрдых матриц (почва, материалы) используется жидкостная экстракция и проводится анализ только малой части (0,001 – 0,01) конечного концентрата (после упаривания). При анализе жидких среднелетучих веществ на примеси чаще всего проводится прямой газо-хроматографический анализ без предварительного выделения примесей.

С целью снижения пределов обнаружения заданных примесей и увеличения числа регистрируемых неизвестных примесей, присутствующих в матрице, нами были разработаны ряд новых методов выделения примесей и анализе всего концентрата аналитов (а не малой части, как обычно), свободного от экстрагента либо основного компонента методами КГХ и ГХ/МС.

Эти методы включают:

сорбционное концентрирование примесей из воды с последующим удалением воды с сорбента и перенос концентрата аналитов в колонку термодесорбцией и их регистрацию;

выделение и концентрирование примесей из органических и водных растворов методом хроматодисцилляции с последующим анализом концентрата аналитов методом КГХ (ПВД, ЭЗД);

выделение примесей из водных растворов и твёрдых матриц методом СФЭ, сорбционное концентрирование аналитов из газового потока на выходе из экстрактора и перевод концентрата термодесорбцией в хромато-масс-спектрометр.

жидкостная экстракция из воды, выделение примесей из всего объема упаренного экстракта методом непрерывной микрохроматодисцилляции, перевод концентрата аналитов термодесорбцией в хромато-масс-спектрометр;

селективная жидкостная экстракция примесей из фармацевтических препаратов, растворителем, нерастворяющим основной компонент, и ГХ/МС анализ всего концентрата аналитов, свободного от растворителя и основного компонента;

выделение примесей из чистых среднелетучих веществ (фармпрепаратов) методом хроматодисцилляции, их сорбционное концентрирование и ГХ/МС анализ десорбата выделенных примесей;

Разработанные способы позволили снизить пределы обнаружения заданных примесей на 2-3 порядка и более, и резко увеличить число неизвестных регистрируемых примесей, что важно как для увеличения правильности анализа, так и для характеристики качества продукции.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*А.А.Гречников¹, С.М.Никифоров²*¹*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г.Москва, E-mail: grechnikov@geokhi.ru*²*ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г.Москва*

Для высокочувствительного определения и идентификации сложных органических и биоорганических соединений в различных объектах наиболее эффективны масс-спектрометрические методы. Современная техника позволяет детектировать ионы с эффективностью, близкой к единице, поэтому общая чувствительность масс-спектрометрического метода в значительной мере определяется эффективностью процесса ионизации. В настоящее время метод получения ионов определяемых соединений в газовой фазе становится одним из лимитирующих факторов дальнейшего развития масс-спектрометрии органических соединений. Проблема заключается как в недостаточно высокой эффективности ионизации, так и в сложной и трудоемкой процедуре подготовки пробы. Эти обстоятельства стимулируют развитие новых методов ионизации. Лазерные методы представляются наиболее перспективными в этом развитии в силу сочетания ряда необходимых свойств: пространственного разрешения, чувствительности, динамического и массового диапазонов, возможности принципиально упростить процедуру подготовки пробы.

В докладе рассматриваются новые подходы к ионизации химических соединений с использованием лазерного излучения. Первый из них основан на сочетании лазерной абляции пробы с ионизацией продуктов абляции излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении. Лазерное излучение обеспечивает импульсное испарение выбранного участка исследуемого образца с высоким пространственным разрешением, а лазерная плазма является интенсивным широкополосным источником ультрафиолетового излучения со спектром, простирающимся вплоть до мягкого рентгеновского излучения, что позволяет ионизовать практически любые химические соединения. Разрабатываемый метод применим для анализа твердых, жидких и газообразных образцов без процедуры предварительной подготовки пробы. Возможности метода продемонстрированы на примерах быстрого скрининга лекарственных препаратов, on-line анализа атмосферы и построения масс-спектрометрических изображений распределения органических соединений в биологических материалах.

Второй подход основан на ионизации молекул, адсорбированных на поверхности специально приготовленной полупроводниковой подложки. Этот метод применим для детектирования соединений, поглощающих лазерное излучение. Ионизация основана на использовании процесса переноса электрона от возбужденной молекулы в материал подложки с образованием на поверхности молекулярных ионов. При реализации условия поглощения лазерного излучения материалом подложки воздействие излучением приводит не только к ионизации, но и десорбции образовавшихся молекулярных ионов. В докладе приведены достигнутые к настоящему времени аналитические характеристики метода, а также обсуждаются перспективы его дальнейшего развития.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №9 "Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА РЕНИЯ (VI) С 2-ОКСИ-5-ТРЕТБУТИЛТИОФЕНОЛОМ

Л.В.Борисова¹, А.А.Гречников¹, А.С.Бородков¹, Д.В.Дробот², В.В.Минин³¹ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г.Москва,E-mail: borisova19@yandex.ru,² МГУ ТХТ им.М.В.Ломоносова, г. Москва,³ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва.

Рений, являясь типичным переходным металлом, характеризуется целым рядом состояний окисления (от +7 до -1), которые он реализует в своих соединениях, проявляющих различную реакционную способность. Среди них особое место занимает Re(VI), обладающий парамагнетизмом и характеризующийся специфическими спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в своих соединениях. Цикл наших работ по стабилизации соединений Re(VI) в растворах позволил выявить ряд систем, где эти соединения обладали достаточной устойчивостью в растворах и на воздухе, что дает возможность использовать их свойства для разработки количественных методов определения рения [1].

В докладе представлены два метода определения рения, основанных на образовании устойчивого комплекса Re(VI) с 2-окси-5-трет-бутилтиофенолом (ОБТФ) в системе $\text{ReO}_4^- - \text{ОБТФ} - \text{HCl} (\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{CHCl}_3$. Предварительные исследования показали, что в такой системе образуется только одно комплексное соединение со спектрами поглощения, которые характеризуются параметрами: $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ нм}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 3.1 \times 10^4$).

Первый метод основан на использовании ЭПР-спектров для количественного определения рения. Найдено, что продукт реакции комплексообразования Re(VI) с ОБТФ обладает парамагнетизмом; параметры спектра ЭПР следующие: $g_{\parallel} = 2.059$; $g_{\perp} = 1.979$; $A_{\parallel} = 446 \text{ Гс}$; $A_{\perp} = 34.9 \text{ Гс}$. Показано, что степень окисления рения в образующемся соединении равна шести. Определение рения проводили по интенсивности основной линии в ЭПР-спектре, зависимость которой от концентрации рения линейна в диапазоне $10^{-4} - 10^{-5} \text{ М}$. По сравнению со спектрофотометрическим методом, метод ЭПР более селективен и позволяет определять рений на фоне 100-кратных избытков Mo, W, Cu, Co, Fe и др.

Второй метод основан на применении лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью. Анализируемый раствор наносили на подложку, выполненную из нанокристаллического кремния, и помещали в ионный источник времяпролетного масс-спектрометра. Для лазерной десорбции-ионизации использовали излучение третьей гармоники Nd YAG-лазера (длина волны 355 нм). Измерения проводили в режиме регистрации отрицательных ионов. Установлено, что предел обнаружения разработанного метода составляет 0.2 пг аналита, нанесенного на подложку. Полученные масс-спектры позволяют определить брутто-формулу как самого комплекса рения, так и лиганда, а также получить изотопное распределение рения. На основе полученных данных установлено, что комплекс имеет состав ReL_3 , где L – ОБТФ-Н.

Разработанные методы использованы для высокоизбирательного и быстрого определения рения в сплавах (на основе Mo, W, Ni, Co, Fe, Nb и др.) и в некоторых технологических растворах.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 11-03-01080-а.

1. Borisova L.V.// Trends in Inorganic Chemistry. 2012. Vol.13. P.23-31.

СИЛИКАГЕЛЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА
И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ,
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ФАРМПРЕПАРАТОВ

Федорова И.А., Шаповалова Е.Н., Мажуга А.Г., Рудаковская П.Г., Шпигун О.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: irinafedorova89@gmail.com

Один из путей создания нового семейства хроматографических сорбентов открывается благодаря возможности ковалентной модификации наночастиц золота монослоями серосодержащих соединений с последующим закреплением этих частиц на твердой поверхности. Дальнейшая иммобилизация таких поверхностей позволяет решать различные задачи. Так, например, задачу разделения оптических изомеров веществ можно решить путем иммобилизации хирального селектора на силикагель через НЧЗ. Это позволяет получать новые недорогие хиральные сорбенты с селекторами различных классов, в том числе с гликопептидными антибиотиками. Цель данной работы - получение и исследование новых сорбентов для ВЭЖХ – силикагелей, модифицированных НЧЗ и антибиотиком эремомоцином.

Синтез сорбента проводили на основе меркапто-силикагеля и НЧЗ, модифицированных 3-меркапто-пропионовой кислотой. Иммобилизацию антибиотика на модифицированный силикагель проводили посредством образования амидной связи между -СООН группой 3-меркапто-пропионовой кислоты и -NH₂ группами антибиотика.

Свойства хроматографической колонки с данным сорбентом исследованы на примере широкого круга соединений разных классов, таких как профены, бета-блокаторы, дансил-производные аминокислот. В обращенно-фазовом режиме хроматографии показано увеличение удерживания исследуемых веществ на колонке при уменьшении рН фосфатного буферного раствора подвижной фазы (ПФ). Вещества не удерживались на колонке при переходе от фосфатного к цитратному буферному раствору. В полярно-органическом режиме хроматографии удерживание исследуемых веществ зависит от природы добавки амина в ПФ, оно увеличивалось при переходе от двухзамещенных аминов к трехзамещенным; разветвленность скелета бутиламина не влияла на удерживание; увеличение концентрации уксусной кислоты в ПФ от 0,05 до 0,25 об.% уменьшала удерживание в 2-3 раза.

Использование в качестве ПФ: (2:98) MeOH : H₃PO₄ (0,5 об.%, рН 3,8) позволило разделить энантиомеры двух препаратов из класса β-блокаторов: пиндолола (Rs=0,34) и ателолола (Rs=0,25). На сорбенте для ПФ: MeOH : H₃PO₄ (0,5% об., рН 3,8) получено разделение диастереомеров фенотерола, препарата для лечения бронхиальной астмы (рис.1, Rs=1,43). Исследовано влияние концентрации метанола на разделение. Приемлемые разрешение, селективность и время анализа достигнуты при содержании растворителя 20-30 об.%.

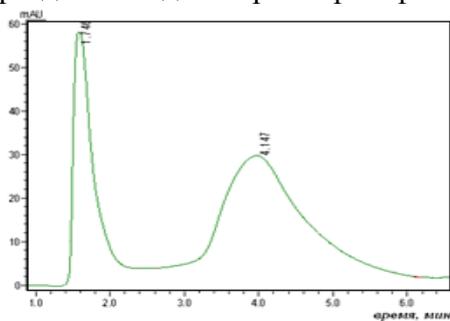


Рис.1. Диастереомеры фенотерола. Подвижная фаза: (30:70) MeOH : H₃PO₄ (0,5% об., рН 3,8). 0,5 мл/мин. λ = 270 нм.

Таким образом, предложен новый сорбент для ВЭЖХ на основе силикагеля, модифицированного наночастицами золота и антибиотиком эремомоцином. Показана возможность определения и разделения энантиомеров бета-блокаторов, эфедрина и диастереомеров фармпредпаратов.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ ИММУНОАНАЛИЗ
КАК КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ТЕСТ МЕТОД ДЛЯ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСКОЛЬКИХ
ВЕЩЕСТВ

Еремин С.А., Хан О.Ю., Шанин И.А., Нестеренко И.С.

*Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

saeremin@gmail.com

К современным тест-методам предъявляются следующие основные требования: простота выполнения, непродолжительность по времени постановки и низкая стоимость. Кроме того, необходимо количественно определять несколько веществ при очень низких концентрациях на уровне нг/мл. По-видимому, для определения низкомолекулярных физиологически-активных веществ наиболее подходят тест-методы на основе биологического распознавания, прежде всего иммунохимические методы анализа.

Среди иммунохимических методов все более широко стали применять метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА). Метод ПФИА заключается в конкуренции определяемого вещества и вещества меченого флуоресцентной меткой (трейсера) за связывание с ограниченным количеством антител. Метод основан на возрастании поляризации флуоресценции трейсера при его связывании с антителами. Метод ПФИА довольно прост в постановке и заключается в добавлении к образцу (обычно 10-50 мкл) аликвоты трейсера и раствора антител, инкубации в течение нескольких минут и измерении поляризации флуоресценции на специальном приборе. Общее время анализа с пробоподготовкой составляет несколько минут.

Одним из способов упрощения определений является так называемый однореагентный ПФИА. Этот кинетический метод заключается в изменении поляризации флуоресценции реакционной смеси при вытеснении аналитом трейсера из иммунного комплекса трейсера с антителами. Однореагентный ПФИА состоит в добавлении раствора аналита к специальному иммуно-комплексу, инкубации в течение 5-60 мин и измерению поляризации флуоресценции. Данный метод сводит к минимуму стадии пипетирования и тем самым максимально упрощает определение. Кроме того, однореагентный иммунокомплекс значительно более стабилен чем антитела. Так например, иммунокомплекс на фенобарбитал может быть успешно использован после 15 лет хранения в холодильнике.

Нами были разработаны тест-методы ПФИА для определения; наркотиков (метамфетамина, эфедрина, фенобарбитала), пестицидов (метабензтиазурон, 2,4-Дихлорфеноксисукусная кислота), и лекарственных препаратов (фторхинолоны, валинумулин, сульфамидные препараты). Будут приведены аналитические характеристики тест-методов и обсуждены достоинства и ограничения однореагентного ПФИА как тест-метода для высокопроизводительного определения физиологически-активных веществ.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ: 12-03-92105-ЯФ_а и 13-03-93000-Вьет_а.

Публикации:

С.А.Еремин, О.А.Мельниченко, С.Крейсиг, Б.Хок. Экспрессный иммунохимический метод определения гербицида метабензтиазурана. Журнал Анал. Химии, 1995. Т. 50. N 9. С.971-978.

David S. Smith and Sergei A. Eremin. Fluorescence polarization immunoassays and related methods for simple, high-throughput screening of small molecules. Anal. Bioanal. Chem., 391(5), 1499-1507 (2008).

Qiang Wang, Simon A. Haughey, Yuan-Ming Sun, Sergei A. Eremin, Zhen-Feng Li, Hui Liu, Zhen-Lin Xu, Yu-Dong Shen, Hong-Tao Lei. Development of a fluorescence polarization immunoassay for the detection of melamine in milk and milk powder. Anal Bioanal Chem, 399(6),

2275-2284 (2011).

Zhen-Lin Xu, Qiang Wang, Hong-Tao Lei, Sergei A. Eremin, Yu-Dong Shen, Hong Wang, Ross C. Beier, Jin-Yi Yang, Ksenia A. Maksimova, Yuan-Ming Sun. A simple, rapid and high-throughput fluorescence polarization immunoassay for simultaneous detection of organophosphorus pesticides in vegetable and environmental water samples. *Anal. Chim. Acta*, 708(1-2), 123-129 (2011).

А.П. Бондаренко и С.А. Еремин. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКОТОКСИНОВ ЗЕАРАЛЕНОНА И ОХРАТОКСИНА А В ЗЕРНЕ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА. *ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ*, 2012, Т. 67, № 9, С. 878-883.

Zhen-Lin Xu, Shi-Wei Zhang, Yuan-Ming Sun, Yu-Dong Shen, Hong-Tao Lei, Yue-Ming Jiang, Sergei A. Eremin, Jin-Yi Yang, Hong Wang. Monoclonal Antibody-Based Fluorescence Polarization Immunoassay for High Throughput Screening of Furalfadone and its Metabolite AMOZ in Animal Feeds and Tissues. *Comb. Chem. High T. SCR*, 16(6), 494-502 (2013). DOI: 10.2174/1386207311316060010

№ 491
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
СВЕЖЕОБРАЗОВАННОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Филатова Е.Г.

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, efila@list.ru

Важнейшим направлением экологизации современного производства является разработка и внедрение эффективных и экономически обоснованных способов очистки сточных вод, позволяющих извлекать содержащиеся в них опасные для окружающей среды компоненты. Это обеспечивает сохранение качества воды в приемниках сточных вод - естественных поверхностных водоёмах, являющихся основными источниками водоснабжения, и решает вопросы экономии ресурсов.

Эффективными методами обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов являются электрохимические способы обработки стоков. Одним из наиболее перспективных методов обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов является электрохимическая коагуляция. К основным преимуществам этого метода относятся: возможность использования на предприятиях оборотной системы водоснабжения; высокая степень удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод; компактность и простота эксплуатации установки для осуществления процесса электрокоагуляции; отсутствие потребности в реагентах; получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.

Несмотря на значительное количество работ по электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод, многие вопросы остаются нерешенными. Пока отсутствуют обоснованные рекомендации по применению электрокоагуляционного метода для очистки различных видов промышленных сточных вод, а многие из действующих установок имеют существенные недостатки. В работе изучена возможность применения электрокоагуляционного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием алюминиевых анодов, а также исследована адсорбционная способность гидроксида алюминия по отношению к ионам никеля, меди, цинка и марганца.

При электрокоагуляции сточных вод с алюминиевыми анодами протекают электрохимические, физико-химические и химические процессы, такие как электрофорез, флотация, катодное восстановление, в том числе и сорбция ионов тяжелых металлов и их соединений на поверхности гидроксида алюминия. Известно, что одним из определяющих факторов, влияющих на адсорбционную способность веществ, является кислотность среды. При значении $pH=7,60$ зафиксирован минимальный расход алюминия и минимальный расход количества электричества: 3,4 г алюминия для удаления 1 г никеля при этом расход количества электричества составил 10,1 А·ч; 6,7 г алюминия для удаления 1 г меди расход количества электричества – 19,9 А·ч; 3,2 г алюминия для удаления 1 г цинка расход количества электричества – 9,5 А·ч.

Установлена оптимальная плотность тока для электрокоагуляционного удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод: 1,6 мА/см² – для никеля; 1,2 мА/см² – для меди; 0,6 мА/см² – для цинка. Определены размеры коллоидных частиц образовавшихся в результате электрокоагуляции: 140-144 нм для сточных вод, содержащих ионы никеля; 123-138 нм для сточных вод, содержащих ионы меди; 125-136 нм для сточных вод, содержащих ионы цинка. Полученные коллоидные частицы пузырьки водорода, выделяющиеся на катоде, поднимают на поверхность воды.

НЕИНВАЗИВНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ОКСИДАНТ/АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОЖИ

*Брайнина Х.З.¹, Варзакова Д.П.¹, Герасимова Е.Л.², Маркина М.Г.¹, Викулова Е.В.¹,
Судакова Л.А.¹, Казаков Я.Е.³, Гальперин Л.Г.².*

¹Уральский государственный экономический университет, 620144 г. Екатеринбург, ул. 8
Марта, 62, +7 343 2572415, dashko_88@mail.ru

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. 620002,
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

³ЗАО медицинские технологии, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 52, корп. 1

В настоящее время считается доказанной взаимосвязь между возникновением окислительного стресса в организме и его патологическими состояниями, т.к. нормальная жизнедеятельность организма обеспечивается соблюдением баланса между генерацией активных форм кислорода и их участием в окислительных метаболических процессах. Кожа, с одной стороны, является первым барьером на пути вредных внешних воздействий, а, с другой стороны, объектом эндогенного воздействия, поэтому исследование ее окислительного/антиоксидантного состояния является чрезвычайно актуальной задачей.

Предложен неинвазивный потенциометрический метод исследования окислительного/антиоксидантного состояния кожи, заключающийся в измерении сдвига потенциала медиаторной системы гексацианоферрат (III) калия/ гексацианоферрат (II) калия, нанесенной на кожу в виде смеси с электропроводящим гелем. Этот сдвиг является следствием взаимодействия $K_3[Fe(CN)_6]$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ с веществами, диффундирующими из кожи в гель, нанесенный на кожу. В качестве измерительной системы могут быть использованы как пара платиновых электродов, так и система, состоящая из платинового и хлоридсеребряного ЕСГ электрода. Подтверждена корректность выбранных электродных пар. Также правильность получаемых результатов подтверждается методом «введено-найденно» при исследовании модельных смесей, содержащих гель, медиаторную систему и антиоксидант.

В результате численного моделирования и эксперимента была получена серия зависимостей вещество-время определяющих потенциал. Была найдена характеристика взаимосвязей между различными параметрами (скорость химической реакции, толщина слоя геля, время и обнаруженная концентрация равная антиоксидантной или окислительной активности). Было получено удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными данными.

Исследована возможность применения предложенного метода в клинических исследованиях и в области исследований воздействия косметических средств. Было выявлено снижение антиоксидантной активности кожи и повышение вероятности выявления окислительной активности кожи у испытуемых, имеющих сердечно-сосудистые заболевания и/или повышенные параметры артериального давления. Также показано, что воздействие кремов, обладающих антиоксидантной активностью, на кожу респондентов увеличивают ее АОА.



Совместно с ООО «НПП «Томьяналит» разработан потенциометрический анализатор "ПА-S" для определения ОА/АОА биологических тканей, в частности кожи. Анализатор представляет собой автоматизированный прибор настольного исполнения, позволяющий без применения компьютера и с минимальным участием оператора проводить определение прямым методом интегральной концентрации окислителей и антиоксидантов в объекте анализа.

Выпущена первая партия опытно-промышленных образцов прибора. В настоящее время они прохо

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ – АНТИОКСИДАНТОВ ВЭЖХ И ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫМ МЕТОДОМ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

А.Я.Яшин, Я.И.Яшин

ООО «Интерлаб», г.Москва, yashin@interlab.ru

Интерес к природным полифенолам – антиоксидантам сильно возрос в последнее десятилетие. Рост числа публикаций имеет лавинный характер. Уже опубликовано более 160000 статей и обзоров. Ежегодно проводятся конференции и симпозиумы в разных странах. Это связано с тем, что антиоксиданты могут защитить человека от опасных болезней и преждевременного старения.

Самыми сильными антиоксидантами являются флавоноиды и фенольные кислоты.

В настоящее время идентифицировано более 8 тысяч флавоноидов и сотни фенольных кислот в разных растениях.

Фенольные кислоты – это в основном производные бензойной, коричной и хлорогеновых кислот.

Для разделения флавоноидов и ароматических фенольных кислот чаще всего применяется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Для детектирования используют следующие детекторы: УФ, масс-спектрометрические и амперометрические. В последние годы растет интерес к амперометрическому детектору.

Амперометрический детектор (АД) идеален для определения полифенолов, т.к. обладает высокой чувствительностью и селективностью. В окислительном режиме при постоянном потенциале от гидроксильной группы, присоединенной к ароматическому кольцу, легко отделяется H^+ и свободный электрон, что приводит к росту электрического тока.

Предел детектирования может достигать 10^{-9} – 10^{-12} г (нано, пикограммов), в некоторых случаях даже фемто граммов (10^{-5} г), при этом АД будет определять в сложной смеси только соединения, имеющие гидроксильные группы в бензольном кольце, т.е. полифенолы-антиоксиданты.

Определены пределы детектирования наиболее известных флавоноидов, фенольных ароматических кислот, исследована связь пределов детектирования со структурой полифенолов, для многих измерены вольтамперограммы.

Выбраны оптимальные условия разделения и разработаны методики или методические рекомендации определения полифенолов – антиоксидантов в чае, кофе, какао, винах, коньяках, некоторых лекарственных травах, в злаках.

Следует особо выделить полное разделение и определение катехинов в зеленом чае, транс- и цис- ресвератролов в красных, розовых и белых винах, сиреневого и ванилинового альдегидов в коньяках, фенольных кислот в злаках, хлорогеновых кислот в кофе, серотонина в облепихе и др.

Для суммарного определения полифенолов – антиоксидантов наиболее информативным является проточно-инжекционная система с амперометрическим детектором. Для этой системы аттестована методика как водо-, так и жирорастворимых антиоксидантов. В 2012г вышли ГОСТы по определению антиоксидантов этим методом в безалкогольных, алкогольных напитках, овощах, фруктах, ягодах и отдельно в картофеле.

В докладе будут продемонстрированы и другие важные применения ВЭЖХ с амперометрическим детектором для определения полифенолов-антиоксидантов в растительном сырье.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА – ПРЕДШЕСТВЕННИКА ОПАСНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

*Я.И.Яшин, А.Я.Яшин*ООО «Интерлаб», г.Москва, yashin@interlab.ru

Окислительный стресс связан с повышенным содержанием в организме человека реакционных кислородных и азотных соединений, в т.ч. свободных радикалов.

Окислительный стресс у человека может быть достоверно установлен по наличию в биологических жидкостях специальных маркеров, появляющихся в результате воздействия на молекулы ДНК, белков, липидов и углеводов реакционных кислородных и азотных соединений, включая и свободных радикалов.

Научные исследования последнего десятилетия показывают, что окислительный стресс предшествует или сопутствует многим болезням – сердечнососудистым, онкологическим, сахарному диабету, нарушениям мозгового кровообращения, воспалительным, ревматоидным, нейродегенеративным (Паркинсона, Альцгеймера, шизофрении, аутизму). Подавляющее большинство теорий старения также основано на свободнорадикальном окислении.

В связи с этим исключительно важно диагностировать начало развития окислительного стресса, пока он не перерос в серьезное заболевание. Для достоверного анализа необходимо оценивать окислительный стресс по специальным маркерам, определяемым методом ВЭЖХ.

Нами разработан хроматографический комплекс на основе прибора «Маэстро» с двумя детекторами (амперометрическим и фотометрическим на семь длин волн в диапазоне 240-1500 нм) и с изократическим и градиентным насосами. Он позволяет без концентрирования определять в биологических жидкостях (сыворотка крови, моча, слюна, конденсат выдыхаемого воздуха) основные маркеры окислительного стресса (маркеры окисления белков, липидов, молекул ДНК) на уровне $1 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ г.

На комплексе отработаны методики определения наиболее представительных маркеров окислительного стресса: тирозина, м-тирозина, о-тирозина, 3-хлортирозина, 3-нитротирозина, малонового диальдегида, 8-гидрокси-диоксигуанозина, цистеина, глутатиона, мочевой кислоты. На этом же комплексе можно определять окислительно-восстановительный баланс биологических жидкостей по отношению восстановленных и окисленных форм глутатиона (GSH и GSSG), мочевой кислоты, цистеина к цистину и др. Этот показатель характеризует состояние здоровья человека, т.к. практически нет болезней, при которых бы не нарушалось окислительно-восстановительное равновесие.

Массовое внедрение этого комплекса позволит выявлять начало развития опасных болезней на самой ранней стадии и, используя антиоксидантную терапию на основе Банка данных о содержании антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, лекарствах, витаминах и экстрактах лекарственных трав (также созданного нами) не допустить дальнейшего развития этих болезней. Это позволит значительно сократить затраты на лечение, увеличить продолжительность жизни и снизить смертность.

Обследования на предмет раннего выявления окислительного стресса могут быть организованы не только в больницах и специальных диагностических центрах, но и в профилакториях, санаториях, домах отдыха и других оздоровительных учреждениях. Стоимость таких обследований будет доступна большинству населения.

Выявление окислительного стресса – предшественника болезней – и его устранение можно отнести к новой профилактической медицине.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ВАНАДИЯ И МАРГАНЦА
В БЕДНЫХ РУДАХ, ШЛАКАХ И ШЛАМАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ*Жданов П.А.¹, Серегина И.Ф.¹, Большов М.А.^{1,2}, Волков А.И.³, Серегин А.Н.³*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,**Москва, pzhdanov@mail.ru*²*Институт спектроскопии РАН, Троицк*³*ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», Москва*

Необходимость разработки современных конкурентоспособных технологий производства ферросплавов предъявляет новые требования к аналитическому контролю исходного сырья и получаемых продуктов. Необходимо определять не общее содержание элемента в исходном сырье, а идентифицировать отдельные фазы и устанавливать их содержание. Например, требуется определять содержание соединений V (III, IV, V), Cr (III, VI), Mn (II, III, IV) в бедных рудах, а также во вторичном и техногенном сырье, в которых нуждается современная промышленность. Это отвалы металлургических производств, золы тепловых электростанций, искусственные минералы. Перечисленные технологические объекты имеют разный состав, меняющийся от объекта к объекту. Поэтому актуальной является разработка универсальных методик определения форм элементов в различающихся по составу и свойствам образцах. Это может использоваться, например, для расчёта состава плавильных смесей, а также для выбора наиболее эффективной технологии.

При проведении фазового анализа используют различные подходы: селективное химическое растворение в соответствующих растворителях, разделение форм элементов хроматографическими и электрохимическими методами. Целью данной работы является изучение возможности определения форм переходных элементов в твёрдых техногенных образцах.

При проведении последовательной экстракции соединений V, Mn, Cr, Fe из образцов руды, шлака и шлама использовали стандартную методику Standard Measurement and Testing Program of the European Community (Quevauviller et al., 1994). В соответствии с этой методикой последовательное четырёхстадийное выщелачивание проводят растворами а) 0.11 М CH_3COOH ; б) 0.5 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; в) 8.8 М H_2O_2 + 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; г) 50% об. HNO_3 . Установлено, что наиболее подвижными являются соединения V и Mn. При этом формы элементов в шлаке обладают большей подвижностью по сравнению со шламом.

Изучена возможность выщелачивания форм элементов из твёрдых образцов растворами 0.1 М Na_2CO_3 и подвижной фазой для ВЭЖХ (0,05 М ТБА, 0,002 М ЭДТА, 12% AcN). В этих условиях извлекаются в основном соединения ванадия. Соединения марганца извлекаются на 2-5 %.

Найдены условия хроматографического разделения форм элементов методом ОФ ВЭЖХ в виде комплексов с органическими реагентами. Проведён хроматографический анализ растворов, полученных после выщелачивания растворами 0.1 М Na_2CO_3 и элюента для ОФ ВЭЖХ.

Проведено сопоставление полученных данных с результатами рентгенофазового анализа.

Мальцев С.А., Козьмин Ю.П., Каламбет Ю.А.
ЗАО «Амперсанд», Москва, kalambet@ampersand.ru
Институт Биоорганической Химии РАН, Москва

Каждое измерение содержит вклад полезного сигнала и погрешности (случайной и систематической), созданной электроникой, изменениями условий окружающей среды, радиопомехами и т.д. Основная задача при обработке цифрового сигнала – получить на основании массива цифровых данных максимально точную оценку полезного аналогового сигнала, породившего эти данные.

Нами предложен принципиально новый принцип построения нелинейных алгоритмов фильтрации шумов (Доверительный фильтр), обеспечивающий минимальный возможный доверительный интервал для каждой точки массива измерений. В рамках этого метода фильтрации шумов каждая точка исходного массива данных аппроксимируется выбранным набором функций с помощью метода наименьших квадратов, и лучшая аппроксимация выбирается индивидуально для каждой точки по критерию минимизации доверительного интервала. Если набор функций полиномиальный, то индивидуально выбираются степень полинома, ширина окна и сдвиг окна относительно аппроксимируемой точки. На выходе фильтра для каждой точки выдается не только аппроксимированное значение, но и доверительный интервал этого значения.

Для корректной работы алгоритма необходима оценка ожидаемого стандартного отклонения измерения (шума) в каждой точке. Эта ошибка в предположении гомоскедастического распределения шума может быть оценена по всему массиву данных. Оценка уровня шума используется для корректировки оценок доверительного интервала на ограниченной выборке и отбраковки аппроксимаций, имеющих систематическую погрешность. В случае одномерного хроматографического сигнала алгоритм имеет единственный настроечный параметр – ширину базового окна, которая зависит от минимальной ширины анализируемого пика хроматограммы и используется для оценки величины шума.

Алгоритм фильтрации с использованием полиномиальной аппроксимации был опробован на широком наборе хроматограмм разного типа. Варьировались ширина окна аппроксимации и степень полинома. Показано, что для хроматографического сигнала можно существенно снизить набор степеней и размеров окна, используемых для построения полинома, что позволяет находить решение, близкое к оптимальному, с использованием небольших вычислительных ресурсов.

Метод гарантированно дает лучшие результаты, чем любой из существующих линейных фильтров, поскольку критерием сравнения является доверительный интервал, а для предложенного метода он минимален. Алгоритм ставит точку в дискуссии о том, какой метод фильтрации шумов лучше подходит для каждого конкретного случая, поскольку самонастраивается и выдает лучший возможный в каждом случае результат.

№ 497
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОГРАММА ПОДГОТОВКИ КАДРОВ
ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ ШИРОКОГО ПРОФИЛЯ

Алакаева Л.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик
E-mail: alakaeva-L@mail.ru

Сегодняшнее состояние экологии заставляет задуматься над проблемой - имеет ли будущее жизнь на земле?

Первый председатель ИС АН СССР (РАН) по «Аналитической химии» академик И.П. Алимарин, открывая ежегодные заседания Совета, говорил: «Мы сегодня не знаем, как отразится на здоровье людей то, что добавляют в молочные продукты». Тогда мало кто понимал и верил, что за добавки и надо ли что-то добавлять в молочные продукты. На данном этапе жизни нет ни одного продукта без химических добавок, нет контроля над качеством продуктов и т.д.

В 21 веке жизнь на земле спасет только наука «Аналитическая химия». Остро стоит проблема подготовки кадров химиков-аналитиков. Отсюда затребованность развития самой науки и решения проблемы подготовки кадров химиков-аналитиков широкого профиля.

Химическая наука делится на 4 раздела: неорганической, аналитической, органической и физической. Неорганическая химия развивается на основе современного строения атома и таблицы Д.И. Менделеева, органическая химия - на основе теории строения органических соединений Бутлерова, физическая химия - на основе квантовой механики и квантовой химии. До настоящего времени преподавание аналитической химии базируется на теоретических основах неорганической химии.

В КБГУ более 30 лет идет эксперимент по координации науки, практики и учебного процесса по аналитической химии на основе изучения технологии химического анализа, которая состоит из 4 составных частей. В зависимости от аналитического сигнала и решаемой проблемы технологии химический анализ может состоять из 2, 3 и 4 частей:

1. объекты анализа; 2. пробоотбор (зависит от объекта) и пробоподготовка (зависит от выбранного метода анализа); 3. методы разделения, концентрирования и маскирования; 4. методы анализа.

Теоретические основы технологии химического анализа студенты проходят по качественному анализу (практика по кислотно-основной классификации катионов). Количественный анализ включает изучение теоретических основ технологии каждого метода анализа. В итоге студент становится профессиональным химиком-лаборантом.

Специализацию (магистратуру) студент проходит по индивидуальной программе «От поиска до внедрения». Пройдя программу по одному из методов анализа студент осваивает научную логику аналитического мышления и становится специалистом широкого профиля по аналитической химии, способным решать любые проблемы анализа разными методами.

№ 498

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Алакаева Л.А., Саламов А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик

E-mail: alakaeva_L@mail.ru

Возрастающее применение вольфрама в различных областях науки и техники выдвигает задачу более точного определения малых концентраций вольфрама.

Для решения этой проблемы наиболее перспективным является исследование новых комплексных соединений с органическими реагентами, оптические свойства которых могут найти широкое применение для разработки высокочувствительных спектрофотометрических методов анализа различных объектов.

В ходе проведенных поисков нами установлено образование желтого цвета комплекса W с пара-аминофенол серноокислым (ПАФС).

Подобраны оптимальные условия комплексообразования W с ПАФС. Оптические свойства растворов комплекса W с ПАФС были изучены в интервале 240-800 нм. Растворы реагента максимально поглощают при $\lambda = 270$ нм, комплекса - при $\lambda = 290$ нм.

Состав комплекса W с ПАФС изучены методами молярных отношений и изомолярных серий и равно W с ПАФС = 1:1.

Изучена зависимость оптической плотности от pH раствора комплекса с W с ПАФС. Установлено, что растворы комплекса максимально поглощают при pH = 10,5, который в дальнейших исследованиях создавали буферным раствором (50мл 0,1м N_2CO_3 добавляли 10мл 0,1м раствора HCl и разбавляли дистиллированной водой V = 100мл).

Растворы комплекса W с ПАФС созревают через 30мин и далее остаются постоянной до 6 часов.

Исследована зависимость оптической плотности от концентрации W. Для этого при постоянной $C_{ПАФС} = 2 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ добавляли разные количества стандартного раствора W. Прямолинейная зависимость A от C_W по закону Бугера – Ламберта – Бера наблюдается в интервале концентрации W от 0,0 до 30мг в 10мл раствора.

Разработан спектрофотометрический метод вольфрама в природных водах с пределом его обнаружения $1,84 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$.

Определению не мешают Bi, Mo, Zn.

№ 499

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА В КОМПЛЕКСЕ С ПАРА-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛФЛУОРОНОМ

Алакаева Л.А., Саламов А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик

E-mail: alakaeva_L@mail.ru

Перспективным для определения малых концентраций олова в различных объектах являются фотометрические методы определения в комплексах с органическими реагентами. В аналитической практике нашли широкое применение органические реагенты группы триоксифлуоронов. В данной работе изучена возможность определения малых концентраций олова в комплексе с п-диметиламинофенилфлуороном (п-ДАФФ). Подобраны оптимальные условия комплексообразования Sn с п-ДАФФ. Измерения проводили в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм растворов реагента и комплекса через 5-10 нм, а в области пиков – через 0,5-1 нм на СФ-26 относительно воды. Растворы реагента (п-ДАФФ) максимально поглощают световую энергию при $\lambda = 455$ нм, комплекса – при 485 нм. Растворы комплекса по отношению раствора п-ДАФФ максимально поглощают световую энергию при $\lambda = 520$ нм. Составы комплекса установлены методами молярных отношений и изомолярных серий и равен Sn: п-ДАФФ = 1:2. Комплексы максимально образуются при pH = 1,9 через 20 мин после их приготовления, и устойчивы более 3 часов. Прямолинейная зависимость A от C_{Sn} по закону Бугера – Ламберта – Бера наблюдается в интервале концентраций Sn от 0,0035 – 0,825 мг в 10 мл раствора. Изучено влияние различных ионов металлов на A растворов комплекса Sn с п-ДАФФ. Растворы посторонних элементов брали 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ м, затем добавляли по 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ м раствора Sn, по 4 мл $1 \cdot 10^{-4}$ м раствора п-ДАФФ, по 2 мл буферного раствора для создания pH = 1,9, V довели до 10 мл и через 30 мин фотометрировали. Установлено, что определению олова в комплексе с п-ДАФФ не мешают Fe^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{3+} . Мешают P, Sb^{3+} . Влияние можно устранить маскированием тиосульфатом натрия. Описанным фотометрическим методом можно определять олово в медно-никелевых сплавах с нижним пределом обнаружения $2,19 \cdot 10^{-8}$ г/мл.

№ 500

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЗЭ В КОМПЛЕКСЕ С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ S – (4-БРОМАНИЛИДОМ) СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Алакаева Л.А., Залиханова М.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик

E-mail: alakaeva_L@mail.ru

Как известно, РЗЭ в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева занимают одну клеточку с La как элементы, обладающие одинаковыми химическими и физическими свойствами, хотя, как у других элементов слева направо увеличиваются заряд и число электронов на единицу и атомные веса тоже последовательно. Они заполняют глубоколежащую 4f-оболочку, которая экранирована внешними электронными оболочками ($5s^25p^6$).

При облучении УФ-светом растворов РЗЭ в комплексах с органическими реагентами (ОР) наблюдаются люминесцентные излучения при определенных длинах волн каждого элемента.

В ходе поиска было установлено яркое свечение ионов тербия при λ_{Tb} 546,5 нм в комплексе с метиловым эфиром S – (4-броманилидом) сульфосалициловой кислоты (МЭБСК) при облучении УФ-светом. Ионы европия, диспрозия и самария давали слабые свечения при λ_{Eu} 612,7 нм, λ_{Dy} 577 нм и λ_{Sm} 647 нм.

Проведены исследования влияния различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на интенсивность люминесцентных реакций ионов РЗЭ в комплексе с МЭБСК – обнаружены усиление свечения ионов Tb и появление ярких высокочувствительных люминесцентных реакций ионов Eu, Dy и Sm при введении в растворы комплексов децилпиридиния хлористого (ДЦПХ).

При дальнейших исследованиях влияния различных факторов (C_R , t, pH и др.) на интенсивность индивидуальных свечений Tb, Eu, Dy и Sm в растворах комплексов с МЭБСК в мицеллярных средах в присутствии ДЦПХ обнаружено, что действие всех факторов на $I_{люм.}$ ионов РЗЭ практически одинаковы – максимальное свечение ионов РЗЭ в комплексе с МЭБСК в мицеллярной среде установлено в интервале pH 7,6-8,1. Интенсивность люминесценции растворов РЗЭ с МЭБСК в мицеллярной среде достигает максимума через 15 мин. и далее остается постоянным более суток. При облучении УФ-светом растворов комплексов РЗЭ с МЭБСК в мицеллярной среде $I_{люм.}$ снижается за 30 мин 35 %. Соотношение компонентов в комплексах в мицеллярной среде установлено методами молярных отношений и изоляридных серий равным РЗЭ : МЭБСК : ДЦПХ = 1 : 2 : 13.

Полученные результаты позволяют индивидуально определять РЗЭ при их совместном присутствии по $I_{люм.}$ соответствующих полос и калибровочным графикам в природных водах.

Нижние пределы обнаружения $6,2 \cdot 10^{-13}$ г/мл Tb; $2,2 \cdot 10^{-12}$ г/мл Eu; $5,9 \cdot 10^{-12}$ г/мл Dy и $7,3 \cdot 10^{-12}$ г/мл Sm.

№ 501

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРБИЯ В КОМПЛЕКСЕ С ФЕНОЛ 2,4-ДИСУЛЬФО КИСЛОТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ

Алакаева Л.А., Шогенова И.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет г. Нальчик

E-mail: alakaeva_L@mail.ru

Возрастающее применение редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных областях науки и техники вызывает необходимость разработки новых более чувствительных и совершенных методов их определения. Наиболее перспективным чувствительным из известных методов определения РЗЭ является люминесцентный метод их индивидуального определения по линейчатым спектрам.

Как известно, РЗЭ заполняют глубоколежащую 4f-оболочку в табл. Д.И.Менделеева. Переходы электронов внутри 4f-оболочки запрещены. Однако они становятся возможными при действии УФ - лучами. Каждый РЗЭ имеет наиболее чувствительный и яркие линии, так называемые «сверхчувствительные переходы» (СЧП), которые усиливаются при комплексообразовании с органическими реагентами. Из органических реагентов интерес представляют фенолы и их замещенные.

В результате проведенных поисковых работ установлено, что тербий образует люминесцирующий комплекс с фенол 2,4-дисульфокислотой (ФДСК) при облучении УФ - светом ярко-зеленого цвета, при $\lambda = 546$ нм, которого можно использовать в анализе. В области от 260 до 360 нм максимально поглощают растворы реагентов при $\lambda = 280$ нм, комплекса - при 285 нм. Пик максимума поглощения для комплекса раствора Tb с ФДСК выше, чем пик максимума ФДСК и смещен в длинноволновую область.

Методами изомолярных серий и молярных отношений установлен состав комплекса Tb:ФДСК=2:3.

Подобраны оптимальные условия комплексообразования. Комплексы Tb с ФДСК максимально образуются при pH 6,35, который создавали растворы NH_4OH и HCl . Растворы комплекса максимально образуют сразу после сливания всех реагентов и остаются устойчивыми в течение двух часов. При постоянном облучении УФ - светом растворов комплекса Tb с ФДСК остается неизменной интенсивность свечения Tb с ФДСК до 30 мин и затем наблюдалось значительное падение $I_{\text{люм.}}$. Изучено влияние других РЗЭ на $I_{\text{люм.}}$ Tb в комплексе Tb с ФДСК подчиняющихся закону Бугера-Ламберта-Бера от 0,07 до 0,6 мг в 10 мл раствора комплекса. Разработан метод определения Tb в комплексе ФДСК в природных водах. Нижний предел обнаружения равен $n=10^{-9}$ г/мл Tb.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ СУСПЕНЗИОННЫХ КОЛОНОК

¹Дженлода Р.Х., ¹Шкинев В.М., ¹Спиваков Б.Я., ¹Данилова Т.В.,
²Макарова Е.Д., ²Князьков Н.Н., ²Курочкин В.Е., ³Карандашев В.К

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
vshkinev@mail.ru

²Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Черноголовка

Сорбционные процессы очень широко используются в науке и технологии для выделения и концентрирования растворенных веществ. Эффективность сорбции может быть улучшена за счет уменьшения размера зерен, поскольку общая площадь поверхности у более мелкозернистых сорбентов больше, а значит и поверхность контакта фаз больше, и скорость массопереноса аналитов между жидкой фазой и фазой сорбента может быть выше. Однако, мелкозернистые сорбенты могут удерживаться при низких давлениях только в виде суспензии. Ранее было показано, что суспензионные колонки могут быть использованы для концентрирования различных веществ, при этом сорбент удерживается в колонке в виде суспензии за счет ультразвуковой стоячей волны, которая возникает в ячейке.

Авторами показано, что в акустических суспензионных колонках объемом от 50 мкл до 5 мл удается удерживать зерна сорбентов размером около 5 мкм при навеске сорбента до 50 мг. Проведен подробный анализ баланса сил при озвучивании наполненной жидкостью ультразвуковой суспензионной колонки с находящимися там микрочастицами сорбента. Анализ проведен с учетом наличия в камере проточных течений различной скорости. Полученные данные позволяют планировать эксперименты по удерживанию и вымыванию микрочастиц сорбента различной природы. Опробованы различные конструкции ячеек для проведения процесса, введения в ячейку сорбента и отбора проб.

Предлагаемая система была использована для концентрирования следовых количеств металлов из питьевой и морской воды при помощи силикагеля с иминодиацетатными группами. Сорбционные свойства суспензии сорбентов изучали при различных значениях pH растворов и элюента. Предложен способ концентрирования металлов с использованием таких сорбентов. Изучена сорбция большого числа металлов и показано, что из 100 мл 10 мг сорбента при pH 8 количественно сорбируют Be, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Fe, PЗЭ, In, Th. Эффективность сорбции настолько велика, что при использовании очень маленьких масс сорбента удается добиться полного извлечения большой группы элементов, общее молярное количество которых практически равно молярной емкости используемого количества сорбента. Полная десорбция элементов достигается с помощью 1 М HNO₃. Определение элементов в десорбате проводили методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Колонку можно использовать неоднократно после десорбции и промывки сорбента бидистиллированной водой.

Универсальность предложенного подхода подтверждают ранее полученные данные по извлечению и определению некоторых антигенов с применением иммуносорбентов.

№ 503

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ИОНЫ РТУТИ И ТАЛЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ

Ермоленко Ю.Е., Калягин Д.С., Колодников В.В., Власов Ю.Г.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, sensor2000@vk5346.spb.edu

Предложены новые мембранные материалы высокоселективные к ионам ртути и таллия, на основе поликристаллических ($\text{Ag}_8\text{HgS}_2\text{I}_6$) и халькогенидных стеклянных (ТII- $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$) композиций.

Суперионный проводник $\text{Ag}_8\text{HgS}_2\text{I}_6$ был синтезирован методом твердофазного синтеза. Смесь исходных материалов AgI , Ag_2S , HgI_2 в соответствующем молярном отношении (размер зерен 20-30 мкм) были спрессованы в цилиндрические образцы (высота 5-7 мм, диаметр 10 мм) и подвергнуты отжигу при 400°C в инертной атмосфере в течение 8-10 часов.

Стекла в системе ТII- $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ были синтезированы из лигатуры As_2S_3 с соответствующими количествами сульфида серебра и иодида таллия. Синтез сплавов осуществлялся методом вакуумной плавки в эвакуированных кварцевых ампулах в течение 4-5 часов при температуре $700-720^\circ\text{C}$ с последующей закалкой на воздухе.

Для изготовления сенсоров были использованы кремниевые пластины (n-тип, толщиной 400 мкм), металлические контакты Pt/Au были получены методом вакуумного напыления. Электродные композиции были нанесены методом лазерного импульсного нанесения из поликристаллических и стеклянных мишеней по ранее описанному методу [1, 2] с помощью KrF эксимерного лазера. Время нанесения составляло 400-500 сек, а толщина чувствительных слоев была 300-800 нм.

Электродные функции полученных планарных сенсоров имели крутизну 26-28 мВ/дек для ионов ртути (II) и 55-57 мВ/дек для ионов таллия (I), пределы обнаружения для ртутьселективных и таллийселективных сенсоров были $3 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ М, соответственно.

1. Schubert J., Schoning M.J., Mourzina Yu.G., Legin A.V., Zander W., Luth H., *Sensors&Actuators*, 2001, B78, p.273-278.

2. Mourzina Yu.G., Schubert J., Zander W., Legin A.V., Luth H., Schoning M.J., *Electrochimica Acta*, 2001, v.47, p.251-258.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ НА СИЛИКАГЕЛЯХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ФОРМАЗАНОВЫМИ ГРУППАМИ

¹*Дженлода Р.Х.*, ²*Коншина Д.Н.*, ¹*Шкинев В.М.*, ²*Коншин В.В.*,
¹*Данилова Т.В.*, ²*Темердашев З.А.*

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,*
[*dzhenloda@gmail.com*](mailto:dzhenloda@gmail.com)

²*Кубанский Государственный Университет, Краснодар*

Создание новых методов проведения сорбционных процессов требует разработки новых типов сорбентов, отвечающих требованиям метода сорбционного концентрирования, в частности, метода концентрирования веществ в суспензионных колонках в ультразвуковом поле. Для данного метода является важным не только механическая устойчивость, но и размер зерен (от 1 до 10 мкм). Следует учитывать необходимость ультразвуковой устойчивости, как самих силикагелей, так и формазановых групп, плотность сорбента, важна смачиваемость его поверхности водой и водными растворами, адгезия к стеклу и другим поверхностям. Синтезируемые сорбенты должны быть при этом высокоэффективными по отношению к концентрируемым компонентам.

Синтезированы сорбенты на основе силикагеля с ковалентнопришитыми (К-1) и с иономодифицированными (К-2) формазановыми группами.

Свойства сорбентов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, для выяснения удельной поверхности сорбентов, исследование по гранулометрическому составу, получены микрофотографии на электронном микроскопе сорбентов.

Показано, что сорбенты имеют размер зерен от 1 до 10 мкм, средний размер 5 мкм. Удельная поверхность сорбентов 204,35 м²/г (К-1), 153,9 м²/г (К-2).

Они устойчивы к воздействию ультразвука при мощности 50 Ватт, при частоте 36 кГц, в течении 10 мин.

Изучены сорбционные свойства сорбентов для большого числа металлов (более 30) в широком диапазоне рН от 1 до 8 для различных навесок от 10 до 100 мг в статическом режиме. Изучена кинетика сорбции благородных металлов в диапазоне от 10 мин до 24 часов при рН 1,7.

При рН 6 оба сорбента количественно извлекают РЗЭ, индий, железо, галлий, ванадий, хром, медь, торий, уран, висмут. Из более кислых растворов рН 3 также эффективно сорбируются скандий, палладий, серебро, висмут, уран, торий, но К-2 лучше извлекает свинец, платину, РЗЭ, скандий, бериллий.

Во всех случаях количественная десорбция металлов наблюдается при использовании 0,5 М азотной кислоты.

№ 505

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИЗА МЫШЬЯКА В ПРОДУКТАХ И ОТХОДАХ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Михеева Т.Н.¹, Сафарова В.И.¹, Шайдулина Г.Ф.¹, Вдовина И.В.²,
Низамутдинова Н.Р.¹*

¹ГБУ РБ «Управление государственного аналитического контроля»,
г. Уфа, guugak@mail.ru

²ГОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»

Контроль содержания мышьяка в процессе добычи и обогащения полиметаллических руд необходим в связи с тем, что в результате переработки руды происходит перераспределение этого элемента между отходами производства и конечными продуктами технологии обогащения: медным и цинковым концентратами.

Все распространенные методы анализа требуют переведения определяемых элементов в раствор. Рассмотрены различные способы пробоподготовки для последующего атомно-абсорбционного и фотометрического определения мышьяка. Исследованы методы разложения проб с использованием ультразвука, ультрафиолетового и микроволнового излучения, кислотного разложения в открытых стаканах.

Измерение содержаний мышьяка в полученных растворах проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-7000 (фирма «Shimadzu») с электротермическим атомизатором и спектрофотометре «ЮНИКО 1201».

Проведен подбор оптимальных параметров пробоподготовки: масса навески, состав окислителей и их смесей, конечный объем анализируемого раствора, а также физических параметров (температура, мощность магнетрона, интенсивность ультразвука) при отработке микроволнового и ультразвукового методов разложения.

Правильность полученных результатов оценивалась с помощью государственных стандартных образцов. Рассчитан процент извлечения мышьяка из различных стандартных образцов, подготовленных к анализу вышеописанными способами разложения.

Сопоставление разных методов пробоподготовки показало, что все они пригодны для определения мышьяка в исследуемых образцах, при этом погрешность измерения не превышает установленного предела. Однако, УФ-обработка проб характеризуется низкой степенью извлечения мышьяка, минерализация в открытых стаканах протекает в течении длительного времени при высоком расходе кислот.

В то же время для целей экоаналитического контроля большое значение имеет быстрота и надежность пробоподготовки. Высокая эффективность установлена для микроволнового и ультразвукового способов пробоподготовки. Извлечение мышьяка достигает 90 % и более. Однако, использование ультразвука позволяет достичь максимального извлечения мышьяка из сложных матриц исследуемых образцов без перевода других элементов в раствор, что уменьшает матричные помехи при проведении измерения содержания мышьяка.

Таким образом, ультразвуковая обработка проб в царской водке является наиболее эффективным способом минерализации образцов готовой продукции и отходов горно-обогатительных комбинатов по переработке полиметаллических руд.

Сафарова В.И.¹, Хадыев И.Р.², Шайдуллина Г.Ф.¹, Сираева И.Н.¹

¹ГБУ РБ «Управление государственного аналитического контроля», г. Уфа guugak@mail.ru

²Министерство природопользования и экологии Республики Башкортостан, г. Уфа

В условиях ускоренного научно-технического развития и бурного роста промышленного производства охрана окружающей среды стала одной из важнейших проблем современности, решение которой неразрывно связано с охраной здоровья населения. Возрастающее загрязнение биосферы, связанное с промышленным производством, требует создания эффективной системы управления качеством окружающей среды.

Одной из важнейших составляющих системы управления качеством окружающей среды является государственный аналитический контроль, обеспечивающий возможность определения влияния источника загрязнения на природные среды. В Республике Башкортостан (РБ) аналитический контроль источников загрязнения и оценку их влияния на окружающую среду с целью проверки соблюдения предприятиями-природопользователями природоохранного законодательства осуществляет ГБУ РБ «Управление государственного аналитического контроля» (УГАК).

УГАК представляет собой специализированную многофункциональную структуру, аккредитованную на техническую компетентность и независимость, в том числе на идентификацию токсикантов и анализ сложных смесей органических соединений, обеспечивающую получение экоаналитической информации, необходимой для управления качеством окружающей среды в РБ. Для выполнения поставленных задач в УГАК используются современные методы анализа: хромато-масс-спектрометрия, газовая и жидкостная хроматография, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК и УФ спектрофотометрия. Аналитическая служба управления оснащена высокоэффективным оборудованием зарубежных и отечественных фирм.

Управление является одной из основных структур республики, выполняющей государственный аналитический контроль при различных режимах работы предприятий: в штатном режиме проводится комплексный систематический контроль источников загрязнения и их влияния на природные среды; при аварийных и чрезвычайных ситуациях проводится оперативная оценка загрязненности природных объектов и осуществляется оперативный поиск источника загрязнения. Полученная аналитическая информация поставарийного мониторинга ложится в основу принятия решений при ликвидации аварий.

Управлением государственного аналитического контроля отработан и внедрен в практику порядок оперативного поиска источников загрязнения водных объектов и атмосферного воздуха по "отпечаткам предприятий". В настоящее время в городе Стерлитамаке внедрена система автоматизированного контроля атмосферного воздуха и промвыбросов во взаимосвязи с источниками загрязнения, позволяющая оперативно устанавливать источник техногенного загрязнения по наличию в воздухе индикаторных ингредиентов, присущих конкретному предприятию.

Таким образом, в Республике Башкортостан разрабатывается система управления качеством окружающей среды, которая позволит повысить экологическую безопасность крупных промышленных центров

Куприянова Т.А., Лямина О.И., Филиппов М.Н.

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, kupr@igic.ras.ru

Современные инструментальные методы чрезвычайно чувствительны и позволяют определять малые содержания большинства элементов таблицы Менделеева и получать данные об изменении микроэлементов в тканях и жидких средах организме человека. Сложность интерпретации результатов заключается в том, что полученные данные находятся на стыке трех областей знаний, связанных с объектом исследования, методом анализа и возможностями использованной аппаратуры. Результаты анализа будут корректными, если, во-первых, аналитик либо располагает сведениями об анализируемом веществе, либо проводит самостоятельно предварительные исследования, разрабатывая методику анализа данного круга объектов. Во-вторых, если выбран адекватный инструментальный метод (по результатам анализа аналогичных веществ). В-третьих, если будут учтены физические и химические процессы, происходящие в пробе при получении аналитического сигнала, и выбраны соответствующие экспериментальные условия (полнота этих знаний зависит от квалификации аналитика).

На примере анализа стандартных образцов состава (СОС) печени крупного рогатого скота NBS SRM 1577, NBS SRM 1577 а, NIST SRM 1577 b, BCR 185R и NCS ZC 85005 проведено сравнение аналитических характеристик инструментальных методов по литературным данным. Проанализированы результаты большого числа работ, полученные методами атомно абсорбционного анализа (ААА), атомно эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭА ИСП), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МСМ ИСП), нейтронно-активационного анализа (НАА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с возбуждением рентгеновского излучения протонами (PIXE), РФА с возбуждением синхротронным излучением (РФАСИ), как в стандартном варианте, так и в варианте микроанализа, традиционного РФА с дисперсией по энергии, РФА с полным внешним отражением, рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФМА) и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА). Приводятся результаты сравнения диапазонов определяемых элементов и их содержаний, пределов обнаружения, относительного расхождения содержания элементов $\Delta, \%$, времени получения аналитического сигнала и пр.

Показано, что ткани являются весьма неоднородными объектами, поэтому предпочтительно их исследование методами с высокой локальностью: РФМА с капиллярной оптикой и локальным РФА с синхротронным возбуждением. Кроме большей доступности, у метода РФМА практически отсутствуют требования к подготовке проб для анализа, что позволяет проводить неразрушающий многоэлементный анализ малых площадей органических образцов сразу после получения материала для исследования (биопсии или цельной крови). Малая мощность трубки (менее 50 Вт) является еще одним преимуществом РФМА, позволяющим избежать тепловых повреждений образца и связанных с ними проблем (потери летучих элементов и изменение химического состава).

Козьмин Ю.П., Каламбет Ю.А.*

ЗАО «Амперсанд», Москва, kalambet@ampersand.ru

**Институт Биоорганической Химии РАН, Москва*

Метод внутреннего стандарта [1-3] был изобретен для целей максимально точного расчета концентраций в условиях нестабильных откликов детектора, ошибок ввода пробы и потерь вещества, связанных с пробоподготовкой. Он попал во множество официальных документов, в большинстве случаев в формулировке, схожей с той, которая приведена в Европейской Фармакопее [4]: «В рабочий и градуировочный растворы вводятся одинаковые количества компонента (внутреннего стандарта), который будет отделен от исследуемого вещества. Внутренний стандарт выбирается таким образом, чтобы он не реагировал с исследуемым веществом, был стабильным и не содержал примесей с таким же временем удерживания, как анализируемое вещество. Концентрация исследуемого вещества определяется сравнением отношения площадей или высот пиков, относящихся к исследуемому веществу и внутреннему стандарту в рабочем растворе и отношения площадей или высот пиков, относящихся к исследуемому веществу и внутреннему стандарту в градуировочном растворе.»

Другими словами, обязательной характеристикой такой градуировки является использование при ее построении отношения откликов детектора на аналит и стандартный компонент (далее – Стандарт). Реализация этого постулата такова, что в большинстве программ градуировку предлагается строить в координатах «отношение концентраций»/«отношение откликов».

Нами сконструирован наглядный модельный эксперимент, для которого традиционный метод Внутреннего Стандарта дает ошибку определения концентрации даже при линейных градуировочных зависимостях и точных измерениях. Описан альтернативный метод учета концентрации стандартного компонента – Относительная концентрация, основанный на градуировке методом Внешнего Стандарта и альтернативный вариант градуировки (Универсальная градуировка). Эти методы реализуют метод Внутреннего Стандарта в программе «МультиХром» уже около 20 лет. Универсальная градуировка применима как в случае линейных, так и нелинейных градуировочных зависимостей, а также в широком диапазоне концентраций стандартного компонента. Показано, что имеется естественный набор весовых коэффициентов Универсальной градуировки, для которого она дает те же результаты предсказания концентрации, что и «традиционное» решение.

Сконструированный пример может наглядно продемонстрировать ошибочность «традиционной» схемы расчета в методе Внутреннего Стандарта и будет способствовать продвижению метрологически более обоснованных схем расчета.

1. N.H.Ray. J.Appl.Chem., 1954, v.4, p.21
2. D.E.Willis, Chromatographia 5, #1, 42-43 (1972)
3. R.W.Yost, L.S.Ettre, R.D.Conlon. Practical Liquid Chromatography. An Introduction. Perkin-Elmer, 1980
4. The European Pharmacopoeia 6th ed., Council of Europe European (COE) - European Directorate for the Quality of Medicines [http:// www.edqm.eu](http://www.edqm.eu) (2007)

Юрченко О.И., Титова Н.П., Черножук Т.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, г. Харьков

yurchenko@karazin.ua

Впервые предложено использовать β -дикетонаты металлов для создания стандартных образцов состава. Применение β -дикетонатов металлов в пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет увеличить время удерживания атомов в пламени, что существенно повышает прецизионность и точность атомно-абсорбционных определений. Показана возможность применения β -дикетонатов металлов в качестве стандартных образцов состава для рентгенофлуоресцентного определения металлов в почвах. Предложенный способ градуировки обеспечивает более прецизионные результаты по сравнению со способом, предусматривающим применение для градуировки стандартных образцов состава растворов ионов металлов, особенно при определении ртути. Применение полифункциональных образцов в эмиссионном спектральном анализе с дуговым возбуждением спектров позволило получить улучшенные метрологические характеристики при анализе исходных веществ для производства монокристаллов. Используя β -дикетоны в качестве экстрагентов, а β -дикетонаты металлов в качестве стандартных образцов состава при экстракционно-атомно-абсорбционном определении металлов, впервые обеспечили идентичность состава образцов сравнения и анализируемых экстрактов. При этом сокращено время анализа, ассортимент реактивов, снижена нижняя граница определяемых количеств, увеличена прецизионность и точность экстракционно-атомно-абсорбционных определений микроколичеств металлов в исходных материалах, деионизированной воде, стандартных образцах состава цветных металлов и сплавов. Показано, что повышение прецизионности и правильности атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения металлов в нефтепродуктах обеспечивается использованием поверхностно-активных веществ для образования эмульсий, а β -дикетонатов металлов в качестве стандартных образцов состава в виде растворов, содержащих то же количество поверхностно-активных веществ. Максимальное извлечение металлов из проб нефтепродуктов достигается при использовании растворов поверхностно-активных веществ и ультразвуковой обработки. Такой же обработке подвергаются градуировочные растворы.

Впервые на основе β -дикетонатов металлов изготовлены и аттестованы стандартные образцы состава для ряда предприятий, предназначенные для градуировки аналитических приборов и контроля правильности результатов анализа. Разработаны и внедрены в аналитическую практику промышленных предприятий и других организаций методики определения микроколичеств металлов в сырье, водах, стандартных образцах состава цветных металлов и сплавов, продуктах питания, воздухе промышленного предприятия, нефтепродуктах с использованием β -дикетонатов металлов в качестве стандартных образцов состава и растворов поверхностно-активных веществ в качестве модификаторов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАБОЛИЧЕСКИХ СТЕРОИДОВ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Буякова А.А.

Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, г. Москва, alter_idem@bk.ru

Анаболические стероиды (АС) – широко распространенная группа физиологически активных веществ, в которой часто появляются новые синтетические вещества с ранее неописанными характеристиками.

Практически все АС, попадая в организм, метаболизируются. Метаболиты АС коммерчески недоступны, однако именно их наличие в биологических жидкостях является маркером применения АС.

Метаболиты АС присутствуют в биологических образцах в нанограммовых количествах на фоне большого количества сопутствующих примесей, что не позволяет разработать методики их дериватизации с использованием биообъектов.

В большинстве случаев метаболиты АС теряют структурные особенности (функциональные группы) исходных АС, способствующие их успешному детектированию. Поэтому необходима разработка методик дериватизации и обнаружения их в биологических образцах в виде производных.

Наиболее широко в анализе АС применяют метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС). Обладая высокой чувствительностью и специфичностью данный метод позволяет посредством дериватизации определять АС на уровне 1 – 20 нг/мл.

Как правило, в качестве дериватирующего реагента широко применяют N-метил-N-триметилсилилтрифторацетамид, активированный этантиолом и йодидом аммония (МСТФА I). Однако для АС станозолола и его метаболитов предел обнаружения с использованием МСТФА I довольно высок и составляет 20 нг/мл, что не удовлетворяет требованиям Всемирного антидопингового агентства (ВАДА) (предел обнаружения не более 10 нг/мл (соотношение сигнал:шум составляет при этом 10:1)).

Осуществлено разделение 7 АС (станозолола, местеролона, метандиенона, дростанолона, оксандролона, этрилэстронола, местанолона) и 14 метаболитов АС (тестостерона, эпитестостерона, андрост-4-ен-3,17-диона, 17 α -метилтестостерона (внутреннего стандарта в скрининговых методиках), 19-норандростендиона, местанолона, 3'-гидроксистеранозолола (метаболита станозолола), 17 α -метиландростан-3 α ,17 β -диола (метаболита 17 α -метилтестостерона, местанолона, оксиметолона), 1 α -метиландростан-3 α ,17 β -диола и 1 α -метил-3 α -гидроксиандростан-17-она (метаболитов местеролона), 2 α -метиландростан-3 α ,17 β -диола и 2 α -метил-3 α -гидроксиандростан-17-она (метаболитов дростанолона), болденона (метаболита болденона), тренболонна (метаболита тренболонна)).

Использование при дериватизации приема совместного силилрования-ацилирования позволяет снизить предел обнаружения по станозололу и его метаболиту вдвое, для остальных АС и их метаболитов предел обнаружения не превышает 5 нг/мл.

№ 511
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ
В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Никитинская Т.Л., Рудёва Н.Ф., Литус А.А.
ООО «Балаковские минеральные удобрения», nruleva@phosagro.ru

Комплексное использование минерального сырья - важнейшее направление деятельности ЗАО «ФосАгро АГ».

Проведение массового определения отдельных РЗЭ стало возможным с развитием физико-химических методов анализа. К таким методам относится и метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). На предприятии ООО «Балаковские минеральные удобрения» метод реализован прибором «Optima 5300DV» фирмы «Perkin Elmer» (с радиальным и аксиальным наблюдением плазмы).

В процессе разработки методики определения РЗЭ в экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК) методом АЭС-ИСП:

- выбраны условия измерения элементов на приборе «Optima 5300DV»;
- построены градуировочные характеристики для определения элементов;
- проанализированы сравнительные результаты определения РЗЭ методом АЭС-ИСП на приборе «Оптима 5300DV» и методом МС-ИСП (по результатам анализа ФГУП «ИРЕА» и ФГУП «ВИМС»): полученные расхождения (Таблица) между методами определения РЗЭ для содержаний (0,00002-0,04) % абс. не превышают значения погрешности (40 % отн.) определения РЗЭ (Y, La, Ce) по аттестованной методике [1].

Проводится аттестация методики определения РЗЭ в ЭФК методом АЭС-ИСП.

Таблица

Отклонение результатов определения некоторых РЗЭ в ЭФК
методом АЭС-ИСП от метода МС-ИСП

Показатель	La	Nd	Y	Sm	Tb	Yb	Lu
Содержание элемента методом АЭС-ИСП, % абс.	0,003-0,03	0,004-0,04	0,0003-0,02	0,001-0,006	0,0001-0,001	0,0001-0,001	0,00002-0,0001
Отклонение от результата МС-ИСП (% отн.)	0-20	2,5-28	0-17	10-20	0-7	0-25	0-22

Библиографические ссылки

1 ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твёрдых объектах методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М., 1998 г.

2 Евдокимов И.И. Применение «адекватных» образцов сравнения для анализа оксидов редкоземельных металлов методом АЭС-ИСП. //Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции. Краснодар. – 2012. – с. 49.

3 Лисиенко Д.Е., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д. Приготовление многоэлементных стандартных растворов для градуировки ИСП-спектрометров. //Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции. Краснодар. – 2012. – с. 297.

РАЗРАБОТКА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В АЛКИЛМЕТИЛФОСФОНАТАХ

Кобцов С.Н., Штыков С.Н., Мандыч В.Г., Язынин С.В., Исаев И.Н.

1206 Объект по хранению и уничтожению химического оружия, г. Пенза, stask@bk.ru

Алкилметилфосфонаты (АМФ) являются продуктами деструкции фосфорорганических токсичных химикатов (ТХ), составляющих основную часть всех заявленных запасов химического оружия (ХО) в Российской Федерации. В настоящее время ведется активное крупномасштабное уничтожение имеющихся запасов ХО с всесторонним обеспечением общей безопасности всего комплекса технологических процессов. В соответствии с существующими требованиями к химико-аналитическому контролю за уничтожением ТХ, а также экологическому обеспечению таких объектов и работ, попадающих в сферу государственного регулирования обеспечения единства измерений, необходимо обязательное применение государственных стандартных образцов (ГСО) состава контролируемых веществ. В данный перечень входят как сами ТХ, так и продукты их деструкции, являющиеся маркерами соответствующих ТХ в объектах окружающей среды.

Для метрологической аттестации ГСО состава продуктов деструкции ТХ необходима разработка надежных методик определения массовой доли основного вещества в их стандартных образцах. Одним из наиболее простых, экономичных и надежных методов определения основного вещества в стандартных образцах является титриметрический, который как показал анализ литературы, широко применяется при определении содержания основного вещества как в различных ТХ, так и в продуктах их деструкции. Основными недостатками используемых в настоящее время титриметрических методик определения массовой доли основного вещества в АМФ методом обратного визуального титрования с химическим индикатором являются их длительность, влияние человеческого фактора и достаточно большая погрешность. Кроме того, такие методики не вполне соответствуют Федеральному закону от 26 июня 2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», который вводит ряд новых требований к методикам и новые процедуры, в частности, в статье 2 п.18 впервые законодательно на территории Российской Федерации требуется обеспечение «прослеживаемости» средств измерений к первичным эталонам.

В связи с этим, при аттестации стандартных образцов актуальным является внесение в существующие методики измерений (МИ) корректив в соответствии с новыми требованиями данного закона. Изменения должны касаться не только используемых метрологических параметров МИ, но также тенденции к инструментализации и автоматизации анализа, позволяющих исключить влияние индивидуальных особенностей оператора при выполнении измерений.

Целью работы являлась разработка и метрологическое обоснование методик определения массовой доли основного вещества в алкилметилфосфонатах (АМФ) методом автоматического потенциометрического титрования. В процессе исследования нами изучены протолитические свойства трех АМФ, определены константы их диссоциации и дано обоснование определения массовой доли в их стандартных образцах прямым потенциометрическим титрованием стандартным раствором гидроксида натрия. Разработана математическая модель, позволяющая оптимизировать параметры автоматического потенциометрического титрования АМФ, проведена их метрологическая оценка, дана схема прослеживаемости к эталону массы, выявлены преимущества нового метода перед визуальным титрованием.

Мchedlishvili M.M., Карякин А.А.

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Химический
Факультет, Москва.*

E-mail: medico.mchedlishvili@gmail.com

Для определения лактата широко используют биосенсоры с иммобилизованным на них ферментом – лактатоксидазой [1]. При этом детектирование осуществляется через определение пероксида водорода, выделяющегося в ходе ферментативной реакции. Одними из наиболее эффективных датчиков на пероксид водорода считаются электроды, модифицированные Берлинской Лазурью, которые позволяют избирательно определять пероксид водорода по реакции его восстановления в присутствии кислорода [2].

В ходе данной работы были подобраны оптимальные условия и состав мембраны для иммобилизации фермента, наносимой на планарный электрод, модифицированный Берлинской Лазурью, для улучшения аналитических характеристик биосенсора для определения лактата.

Была проведена иммобилизация лактатоксидазы в различные мембраны из γ -аминопропилтриэтоксисилана и нафiona, данный метод иммобилизации протестирован при использовании планарных биосенсоров и методом сканирующей электрохимической микроскопии. Было показано изменение аналитических характеристик биосенсора при использовании матрицы из силоксана и нафiona.

Был создан датчик для определения лактата с диапазоном определяемых концентраций от 5×10^{-6} до 5×10^{-3} М и чувствительностью $270 \text{ mA/M} \times \text{cm}^2$, что демонстрирует увеличение чувствительности биосенсора по сравнению с ранее показанными результатами почти в 10 раз. При этом фермент был иммобилизован в мембрану из 1.5% γ -аминопропилтриэтоксисилана.

Литература

1. Karyakin A.; Gitelmacher O.; Karyakina E. A. High-Sensitive Glucose Amperometric Biosensor Based on Prussian Blue Modified Electrodes.// Anal. Letters. 1994. V. 27. P. 2861-2869.
2. Karyakin A.A. Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and Analytical applications (review). // Electroanalysis. 2001. V. 13. P. 813-819.

Шпигун О.А., Смоленков А.Д., Лошин А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, zeloynha@mail.ru

Основным недостатком колонок на основе полиэлектролитных анионообменников, применяемых для разделения анионов в ионной хроматографии, является их низкая стабильность, как физико-химическая (выражающаяся в снижении селективности и эффективности разделения анионов), так и механическая, которая приводит к усадке сорбента в колонке и увеличению обратного давления в процессе эксплуатации. Возможны следующие причины низкой эксплуатационной устойчивости полиэлектролитных анионообменников: сорбция тяжелых металлов и микробная контаминация сорбента, плохая упаковка в колонке, удаление модификатора вместе с подвижной фазой, растворение сорбента в подвижной фазе и т.д.

В работе проведено систематическое исследование факторов, влияющих на длительность и особенности эксплуатации полиэлектролитных катионообменников: природа матрицы сорбента и модификатора, условия модифицирования сорбентов и заполнения сорбентов в колонки (варьировали температуру, давление, конструкцию установки, растворы суспензии для заполнения колонок), условия эксплуатации (природа подвижной фазы, кислотность, перерывы в эксплуатации) при использовании варианта ионной хроматографии с косвенным УФ-детектированием для разделения смеси хлорида, нитрата, сульфата, иодида и роданида.

В результате решения обозначенной многофакторной задачи выбраны оптимальные условия упаковки сорбентов (которые, как выяснили, для каждого материала сорбента имеют свои особенности). Установлены факторы, которые позволяют повысить срок службы колонок: использование в качестве модификатора матрицы полимеров на основе поливинилпиридина (в сравнении с полимерами класса ионенов), плотность упаковки сорбентов (несмотря на то, что все сорбенты на основе силикагеля дают усадку сорбента, за счет подбора оптимальных условий заполнения колонок можно повысить срок их эксплуатации), использование в качестве основы подвижной фазы деионизованной воды.

Хроматографические свойства колонок (селективность и эффективность разделения), ухудшение которых происходит в ходе эксплуатации, возможно заметно восстановить промывкой колонок с полиэлектролитными сорбентами в обратном направлении 10 мМ раствором ЭДТА, по-видимому, благодаря снижению загрязнения полиэлектролитного сорбента катионами металлов.

НОВЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ СИСТЕМЫ И УСТРОЙСТВА
ДЛЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Веселова И.А., Родионов П.В., Борзенкова Н.В., Буслова Т.С., Малинина Л.И.,
Ахметзянова Л.Р., Шеховцова Т.Н.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия, e-mail: irina.veselova@mail.ru*

Поиск высокочувствительных, селективных и экспрессных индикаторных систем, создание новых устройств, схем анализа, позволяющих определять различные биологически активные вещества (фенольные соединения, флавоноиды, катехоламины, фенотиазины, дибензотиоафен и продукты его окисления, органические пероксиды) в объектах со сложной матрицей (в том числе водонерастворимой) без предварительной пробоподготовки, является одним из актуальных направлений развития биохимических методов анализа.

Авторами настоящей работы созданы твердофазные оптические сенсоры для определения фенольных соединений, флавоноидов, катехоламинов и органических пероксидов, аналитический сигнал (спектрофотометрический или флуоресцентный) которых формируется не в матрице анализируемого образца, а непосредственно в биораспознающем слое на поверхности носителя (оптического стекла). Действие разработанных сенсорных устройств основано на молекулярном распознавании определяемых соединений ферментом, в роли которого выступает пероксидаза хрена (все перечисленные выше соединения являются ее субстратами), заключенная в оптически прозрачную пленку на основе природного полисахарида – хитозана.

Для чувствительного и селективного определения перечисленных выше соединений предложены новые индикаторные системы, основанные на взаимодействии аналитов с функциональными группами хитозана, ферментативной дериватизации аналитов, эффекта субстрат-субстратной активации. Показано, что направленный выбор матрицы (хитозана) для иммобилизации пероксидазы позволяет не только сохранить высокую каталитическую активность фермента, но и повысить селективность определения ряда его органических субстратов с помощью разработанных биосенсоров. Прием формирования и измерения спектрофотометрического или флуоресцентного аналитического сигнала непосредственно в твердой матрице реализован также при разработке схем извлечения и биокаталитического определения дибензотиофена и его производных, а также фенотиозинов. В качестве сорбента для извлечения серосодержащих соединений использованы гидрогели хитозана, полученные методом ковалентной сшивки в лунках полистирольного планшета для иммунохимического анализа. Продемонстрирована перспективность использования для биокаталитической конверсии трудно- и среднеокисляемых серосодержащих соединений в агрессивных средах аналога пероксидазы - гемоглобина из крови быка.

Предложенные индикаторные системы, устройства и схемы анализа были апробированы в анализе реальных объектов различного состава (в том числе водонерастворимых).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 12-03-00249-а) и Министерства образования и науки РФ (Соглашения 8425 и 8448 от 31.08.2012).

АККУМУЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ ЧЕРНОМОРСКИМИ МИДИЯМИ MYTILUS GALLOPROVINSIALIS

Сидоров С.И., Темердашев З.А., Каунова А.А.

Кубанский Государственный Университет, Краснодар, syd.phoenix@gmail.com

Загрязнение морских вод нефтепродуктами, поверхностно активными веществами, тяжелыми металлами наносит большой вред росту и развитию морских аквакультур. Большинство из этих загрязнителей имеет антропогенное происхождение и угрожает в основном прибрежным водам, причем наиболее существенную роль в данном процессе играют береговые стоки. Известно, что многие морские организмы способны аккумулировать и трансформировать загрязнители из морской среды, переводя их в нетоксичные формы в процессе жизнедеятельности. Наиболее перспективны в этом отношении считаются мидии, обладающие мощным фильтрационным потенциалом.

В связи с тем, что для объектов морской экосистемы характерно повышенное содержание мышьяка интересным представлялось изучить способность мидий вида *Mytilus Galloprovincialis* к очищению воды от наиболее распространенных химических форм мышьяка, таких как арсенобетаин, моно- и диметиларсиновая кислоты, арсенит и арсенат. Для этого были смоделированы морские экосистемы, содержащие воду с моллюсками разных возрастов, в которые вводили индивидуальные добавки форм мышьяка на уровне, в пять раз превышающем ПДК мышьяка для морской воды. Контроль содержания форм мышьяка в воде осуществляли до и после введения добавки в течении недели, мидии отбирали через 7 дней после введения добавок и анализировали мягкие ткани, межстворчатую жидкость и раковины отдельно.

Контроль содержания форм мышьяка в исследуемых объектах осуществляли методом ионообменной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Для этих целей оптимизированы условия определения аналитов в морской воде: программа градиентного элюирования, состав подвижной фазы, степень разбавления образцов, при котором нивелируются матричные влияния. В данных условиях получены градуировочные графики, изучены диапазоны линейности и определены пределы обнаружения для всех исследуемых форм мышьяка. Извлечение форм мышьяка из мягких тканей моллюска и раковин осуществляли с помощью ультразвуковой экстракции смесью метанол-вода (1:3), межстворчатую жидкость анализировали после разбавления 1%-ным раствором азотной кислоты.

Анализ полученных данных показал способность моллюсков очищать морскую воду от арсенобетаина и аккумулировать его в мягких тканях. Содержание в морской воде As(V), DMA(V) и MMA(V) в системах с соответствующими добавками в ходе эксперимента практически не изменялось, при этом происходило снижение концентрации As(V) в тканях мидий на фоне повышения содержания As(III), что связано с восстановлением As(V) до As(III) в процессе метаболизма в организме моллюска. В системах с добавкой As(III) уже через сутки наблюдалось снижение его концентрации в морской воде и увеличение концентрации As(V), который частично усваивается мидиями.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПУЛЬМОНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Комкова М.А., Карякин А.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Лаборатория электрохимических методов, Москва, mkomkova@gmail.com

Среди известных методов неинвазивной диагностики большой интерес представляет анализ КВВ, содержащего множество метаболитов [Manolis A. et al. // *Clin Chem* 1983. V.29(1). P.5-15]. Показано, что наблюдая за концентрацией пероксида водорода, важнейшего биомаркера, содержащегося в КВВ, можно не только диагностировать пульмонологические заболевания, но и контролировать эффективность проводимого лечения [Loukides S. et al. // *Chest* 2002. V.121(2). P.338-346; Antczak A. // *European Respiratory Journal* 1997. V.10(6). P.1235-1241].

Ввиду сложности отбора и хранения КВВ, перспективной для использования в целях клинической диагностики является разработка сенсорной системы, позволяющей проводить анализ выдыхаемого воздуха, минуя стадию пробоподготовки.

В качестве альтернативы известному электрохимическому методу анализа КВВ с помощью электродов, модифицированных берлинской лазурью [Курицына Е.А., 2006, Москва], создан прототип аналитической системы на основе трех электродов, объединенных капиллярными волокнами, позволяющей проводить анализ влажного воздуха непосредственно в момент выдыхания. В качестве аналитического сигнала системы рассматривался токовый отклик, обусловленный восстановлением пероксида водорода, содержащегося во влажном воздухе. Насыщение воздуха пероксидом водорода проводилось барботированием воздушного потока через модельные растворы различных концентраций пероксида водорода. В ходе оптимизации сенсорной системы проварьированы следующие параметры: материал капиллярных волокон, расстояние между электродами, скорость воздушного потока. Определена конфигурация системы, демонстрирующая наилучшие аналитические характеристики.

В ходе испытаний новой системы получена градуировочная зависимость величины амперометрического отклика системы в зависимости от концентрации пероксида в насыщающем растворе. При концентрациях пероксида водорода в насыщающем растворе в диапазоне $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ М наблюдается линейная зависимость величины отклика сенсорной системы от концентрации. Такой линейный диапазон достаточен для определения концентраций, ожидаемых при анализе выдыхаемого воздуха. Чувствительность анализа, рассчитанная как тангенс угла наклона соответствующей градуировочной зависимости, составила $8 \text{ А}/(\text{М} \cdot \text{см}^2)$. При использовании электродов, модифицированных берлинской лазурью и гексацианоферратом никеля [Karyakin A.A. et al. // *Analytical Chemistry*, 2011, V.83(6), P. 2359–2363], система демонстрирует стабильный отклик в течение более 50 последовательных измерений при концентрации пероксида водорода в насыщающем растворе $1 \cdot 10^{-5}$ М.

№ 518
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА
ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АЗОРЕАГЕНТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Михайлова А.В., Щербакова Я.И., Саввин С.Б.
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,
Москва, yana.igorevna@list.ru

Выбор матрицы в твердофазных спектрометрических и визуальных тестовых методах зависит от многих факторов – от: класса иммобилизованного органического аналитического реагента, определяемого элемента, условий проведения эксперимента, способа регистрации и некоторых других. Нами выбрано целлюлозное волокно в виде ткани крупного плетения. Такие матрицы удобны в работе, огнеустойчивы, экологичны, обладают гигроскопичностью и механической прочностью, выпускаются промышленностью, что гарантирует получение полотна со стандартными характеристиками. Однако, в обычном виде такие волокна обладают низкой способностью к иммобилизации органических моно- и бис-азореагентов и требуется предварительная подготовка материала.

Известно, что органические реагенты этой группы изначально предназначались для работы в воде (хорошая растворимость обеспечивается наличием сульфогрупп), они обладают ценными аналитическими характеристиками – высокой избирательностью и чувствительностью. Для тест-систем их используют редко, т. к. они либо не иммобилизуются на матрицу и вымываются, либо при иммобилизации теряют способность образовывать комплексы. В ГЕОХИ синтезировано много реагентов этой группы, накоплен большой опыт работы по комплексообразованию с элементами (более 50-ти) и разработаны методики анализа различных объектов. Комплексообразование с этими реагентами на твердой фазе позволяет добиться лучших аналитических параметров, но таких систем мало.

Известно, что обработка волокон вискозы щелочью или другим реагентом улучшает их гигроскопичность и окрашиваемость за счет разрушения надмолекулярной структуры и приводит к получению так называемой мерсеризованной целлюлозы. Такая обработка также приводит к изменению заряда поверхности. Модифицированная целлюлоза предложена для тест-метода определения кальция в виде окрашенного комплекса с реагентами ГОЦАХ или арсеназо III. Изменение окраски матрицы хорошо заметно на глаз и наблюдается уже при $C(\text{Ca}^{2+}) = 2\text{мМ}$.

В работе рассмотрены условия выбора реагента для мерсеризации, приведены оптимальные условия иммобилизации органических реагентов разных групп, показана возможность улучшения комплексообразования за счет варьирования кислотности среды при иммобилизации и определении.

ОБНАРУЖЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МАРКЕРОВ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ - МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Ревельский А.И., Родионов А.А., Чепелянский Д.А., Оленин А.Ю.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
sorbent@yandex.ru

Метаболомика, активно развивающаяся область науки, основанная на определении низкомолекулярных органических веществ – маркёров биохимических процессов в живых системах. Обнаружение, идентификация и последующее определение таких веществ представляют научный и практический интерес. Эти вещества могут быть использованы и при диагностике различных патологий в организме человека. При этом возможно применение инвазивной (кровь, сыворотка крови, клетки тканей) и неинвазивной диагностики (конденсат выдыхаемого воздуха). Часть таких соединений термостабильны и летучи и их можно разделить и обнаружить методом газовой хроматографии с различными детекторами непосредственно. Большинство же таких соединений – это высокополярные вещества, в том числе и нелетучие и для их обнаружения методом газовой хроматографии необходим (или целесообразен) предваряющий анализу перевод в термостабильную и летучую форму (дериватизация). Часто содержание биомаркеров находится в образце на низком уровне. В этом случае, а особенно в случаях поиска потенциальных, заранее неизвестных биомаркеров для обнаружения искомых веществ или их производных помогает метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией электронной и химической ионизацией. Метод ГХ-МС позволил обнаружить в конденсате выдыхаемого воздуха десятки термостабильных и летучих органических веществ, из которых удалось выделить маркеры таких заболеваний, как хроническая обструктивная болезнь лёгких и астма. Селективное и чувствительное определение таких низкомолекулярных веществ, как моносахариды, аминокислоты, нуклеозиды, жирные и дикарбоновые кислоты, фенил-карбоновые кислоты в различных средах удалось осуществить методом ГХ-МС благодаря выбору условий получения термостабильных и летучих производных этих веществ. Для этого использовали различные дериватирующие агенты (в основном, для силилирования определяемых веществ). Полученные производные удалось не только селективно отделить друг от друга, но и выбрать в соответствующих масс-спектрах характеристичные значения m/z , отражающие особенности строения определяемых веществ, позволяющие определить молекулярные массы, выделить хроматографические пики следов веществ на масс-хроматограммах. В случае разработки методов диагностики патологических биохимических процессов в организме помимо использования идентифицированных соединений представляет интерес и использование массива неидентифицированных веществ, аналитические сигналы которых (например, масс-спектр электронной ионизации) позволяют отличить патологию от нормы. Применение метода ГХ-МС для анализа производных низкомолекулярных органических веществ, помимо получения наиболее воспроизводимых на сегодняшний день масс-спектров электронной ионизации позволяет «сузить» многообразие химических свойств полярных органических веществ (и их особенности поведения в хроматографической системе в случае использования ВЭЖХ) превратив их в относительно неполярные производные, которые эффективно разделяются на капиллярных колонках.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ОКСИТЕРМОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕЛЕЙ

Зуев Б.К., Роговая И.В., Моржухина С.В. , Титова Т.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) , г. Москва*

**Государственное образовательное учреждение высшего образования Московской области
Международный университет природы, общества и человека «Дубна», г. Дубна , e-mail:
zubor127@yandex.ru*

Создан и применен в образовательных и научных целях аналитический метод, названный окситермографией. Метод основан на программируемом высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарного газа «кислород – инертный газ» или в потоке атмосферного воздуха и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление. Строго говоря, измеряется окисляемость анализируемого образца, показатель, аналогичный химическому потреблению кислорода (ХПК). Новизна данного подхода была подтверждена несколькими патентами РФ [1,2].

Было создано два типа приборов. В одном из них программируемый нагрев анализируемых образцов осуществляется в потоке бинарной смеси. В другом типе приборов программируемый нагрев и соответственно окисление органического вещества осуществляется в потоке атмосферного воздуха. Важно отметить, что получаемая информация помимо общего содержания органического вещества в образце несет сведения о структуре органического вещества, являясь своеобразным «отпечатком пальцев» исследуемого объекта.

С использованием созданных установок были выполнены следующие работы: определение пленки нефтепродуктов на поверхности воды; определение труднолетучих органических веществ в легколетучих жидкостях; количественное определение органических веществ во фракциях природной воды, полученных после мембранной фильтрации; предложен новый метод изучения сорбционной емкости пористых твердых материалов; разработан новый метод диагностики кожи человека; проведено изучение термодеструкции органических веществ при нагреве в воздухе; определение органического вещества в различных типах почв; изучение процессов прививки органических веществ к твердой неокисляемой матрице. Неоспоримым преимуществом этого метода является то, что в анализе не используются химические реагенты. В случае использования воздуха вообще ничего не требуется, кроме электричества. Это также является неоспоримым преимуществом метода для его использования в учебном процессе.

Возможность получения быстрого результата (в режиме реального времени) и отсутствие необходимости в пробоподготовке делают исследования «живыми». Это захватывает студентов, побуждает их к новым идеям и самостоятельным исследованиям и способствует привлечению их к работе в образовательных и исследовательских учреждениях.

1. Зуев Б.К. Способ окситермографии. // Патент на изобретение № 2411509
2. Зуев Б.К., Моржухина С.В. //Патент на полезную модель № 81336

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-0104а

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОДИМА, ЖЕЛЕЗА И БОРА
В МАГНИТОТВЕРДОМ МАТЕРИАЛЕ НЕОДИМ-ЖЕЛЕЗО-БОР

Великанова Т.В., Журавлева Л.И., Тихонова Н.О., Федоровская О.Ю.**
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, tat_vel@mail.ru
** Уральский электромеханический завод, Екатеринбург*

Современная техника широко использует разнообразные композитные материалы сложного состава на основе боридов редкоземельных элементов. Бор способен модифицировать свойства твердосплавных и магнитных материалов. В магнитотвердом материале неодим-железо-бор бор участвует в формировании кристаллической структуры типа $Nd_2Fe_{14}B$.

Сплав Nd – Fe – В содержит железо ≈ 80 (мас.%), неодим ≈ 20 (мас.%) и бор в пределах 0,1 – 2,0(мас.%). Наибольшую сложность при анализе данного материала представляет определение бора.

В настоящее время общепринятым вариантом титриметрического метода определения бора при содержании более 0,1(мас.%) является ацидиметрический метод, заключающийся в титровании щелочью маннитоборной кислоты с визуальной или потенциометрической (стеклянный электрод) индикацией конечной точки титрования. Применение потенциометрического способа индикации позволяет наиболее точно определять конечную точку титрования и проводить определение бора в разбавленных растворах. Для устранения влияния железа и неодима, мешающих определению бора вышеуказанным методом, применяют предварительное отделение этих элементов в виде гидроксидов.

Целью настоящей работы является исследование возможности последовательного определения железа (III), неодима и бора титриметрическим методом с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с использованием ЭДТА как для устранения влияния Fe (III) и Nd(II) вследствие комплексообразования, так и для комплексонометрического определения Fe (III) и Nd(II) с использованием фторид-селективного электрода в присутствии индикаторных количеств фторид-ионов.

Возможность комплексонометрического определения элементов при их совместном присутствии, а также последовательность титрования определяются условными константами комплексообразования ионов с ЭДТА и фторид-ионами.

В результате проведенного исследования установлена возможность дифференцированного комплексонометрического определения железа (III) при $pH=2,0$ и неодима (II) при $pH=5,5$, основанного на различной устойчивости комплексов железа (III) и неодима (II) с фторид-ионами и ЭДТА в зависимости от кислотности среды.

Устранение влияния Fe (III) и Nd(II) вследствие комплексообразования с ЭДТА при $pH < 6,0$ позволяет использовать для определения бора метод «постоянного значения pH», основанный на титровании анализируемого раствора ($pH < 6,0$) щелочью до определенного значения pH ($pH=7,0$), добавлении комплексообразующего вещества (маннит) и последующем титровании раствора до первоначального значения $pH=7,0$.

Установлено, что использование при обработке результатов анализа метода градуировочного графика позволяет учитывать влияние всех факторов на определение железа (III), неодима(II) и бора. Применение метода последовательных добавок в один и тот же анализируемый раствор позволяет минимизировать влияние всех мешающих факторов.

Разработана методика последовательного титриметрического определения железа(III), неодима и бора в магнитотвердом материале неодим – железо – бор.

Систематическая погрешность методики анализа не превышает 1,2%.

ОЦЕНКА ПОДЛИННОСТИ ВИНОГРАДНЫХ ВИН ПО РЕГИОНАЛЬНОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ НА
ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИХ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Петров В.И., Каунова А.А., Цюпко Т.Г., ТемердашевЗ.А., Пинчук В.О.
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет, Краснодар»,
e-mail: analyt@chem.kubsu.ru

Сложной аналитической задачей с точки зрения оценки подлинности вин является установление критериев их происхождения. Используемые критерии, основанные на анализе органических компонент (фенольных, легколетучих соединений, аминокислот и других), зачастую малоэффективны и привязаны к определенному месту производства или партии напитка. В настоящее время, предпочтение отдается макро- и микроэлементному составу вин из-за высокой связи их минерального состава с составом почв с мест произрастания виноградного сырья.

Нами предложен подход для идентификации вин по региональной принадлежности на основе сравнения параметров функций классификации для почв и вин, рассчитанных исходя из найденных в них содержаний металлов. Разработанный подход позволил дифференцировать вина, произведенные на территории Краснодарского края, по наименованию и региональной принадлежности. Апробацию данного подхода проводили с использованием почв и вин, отобранных на одном предприятии Анапского района и не входивших в массив данных при составлении модели. Содержание элементов в винах и вытяжках из почв определяли методом АЭС-ИСП.

Анализ данных, полученных при испытании почв, отобранных в разные периоды развития виноградного растения: в сезон созревания винограда и сбора урожая, показал, что общее содержание кислоторастворимых форм элементов изменяется незначительно. Последующий дискриминантный анализ не выявил существенных различий между почвами, используемыми для выращивания винограда различных сортов, в пределах всего предприятия. При этом 75% испытываемых образцов были положительно отнесены к группе почв Анапского района согласно установленной классификационной модели для почв Краснодарского края. Разработанный подход позволил идентифицировать молодые вина данного предприятия по наименованию и региональной принадлежности.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТНЫМ СОСТАВОМ ПОЧВ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ И
ВЫРАЩЕННОГО НА НИХ ВИНОГРАДА

Пинчук В.О., Каунова А.А., Темердашев З.А., Петров В.И.
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар,
e-mail: analyt@chem.kubsu.ru

Проблема идентификации вин по их региональной принадлежности является весьма актуальной задачей во многих странах мира и сводится к установлению связи элементного состава вин и почв, соответствующих области произрастания винограда. Химический состав винограда и произведенных из него вин зависит от сорта, климата, геохимического происхождения почв и определяется, как правило, биодоступностью химических соединений почв для виноградного растения. Интересным представлялось изучить элементный состав почв Краснодарского края и винограда разных сортов, произрастающего на них, и исследование взаимосвязи между ними.

В этих целях нами был проведен мультиэлементный анализ почв и винограда трех сортов («Каберне», «Мерло» и «Мускат»), отобранных на территории одного предприятия по производству вин, методами спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Подготовку проб ягод винограда осуществляли способом СВЧ-кислотной минерализации с азотной кислотой в качестве окислителя. Для изучения миграции элементов из почвы в растения кроме валового состава почв определяли кислоторастворимые и подвижные формы элементов, извлекаемые ацетатно-аммонийным буфером. Данные растворы позволяют выделить наиболее подвижные и в той или иной степени усвояемые растениями соединения микроэлементов в почвах.

Линейный дискриминантный анализ, используемый для статистической обработки полученных результатов, не выявил существенных различий между содержаниями кислоторастворимых форм элементов в почвах в пределах изучаемой территории, но при этом на основе содержаний элементов в ацетатно-аммонийной вытяжке позволил дифференцировать данные почвы по сорту винограда, выращиваемого на них. Для испытуемых образцов винограда удалось также установить четкую дискриминацию трех групп по наименованию их сортов.

Давлетчин Д.И.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Московский государственный технический университет
радиотехники, электроники и автоматики", г.Москва, damir2000@mail.ru*

Родившись в Москве 5 января 1933 года Рашида Мухамет-Фатиховна Салихджанова, хотела стать женщиной-дипломатом по образу Коллонтай А.М., легендарная судьба которой впоследствии была описана в фильме «Посол Советского Союза». Поэтому Рашида Мухамет-Фатиховна поступает в «Московский государственный институт международных отношений Министерства иностранных дел СССР», но из-за реструктуризации факультета ее судьба меняется, в 1957 году она окончила Московский государственный педагогический институт иностранных языков по специальности «Немецкий язык», а в 1960 году - Московский энергетический институт, специальность «Радиотехника». В 1966 году защитила кандидатскую, впоследствии (1983 год) докторскую диссертацию, получила звание профессора в 1986 году. С 1984 года и до окончания трудовой и научной деятельности была профессором Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики (технического университета).

Р.М.-Ф. Салихджанова активно работала в Научном Совете по Аналитической Химии, в редколлегии журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» представляла секцию «Анализ вещества». Имела звание заслуженного работника высшей школы Российской Федерации.

Областью научных интересов профессора Салихджановой являлись теория и практика электрохимического приборостроения, в первую очередь вольтамперометрической техники. Результатом данной деятельности стали 13 типов полярографов, в том числе 8 типов серийных приборов. 3 типа полярографов были автоматизированы с приложением оригинального программного обеспечения. Теоретические достижения получили свое отражение в более чем 400 статьях, учебно-методических изданиях, 6 монографиях и 6 учебных пособий. Также профессором Салихджановой получено 15 авторских свидетельств.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТКИ В ИММУНОХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ

*Горячева И.Ю., Белоглазова Н.А. Сперанская Е.С., Гофтман В.В. Потапкин Д.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
goryachevaiv@mail.ru*

Иммунохимические тест-методы занимают лидирующие позиции в области быстрого скрининга, когда результат надо получить немедленно.

Само понятие тест-метод не предполагает проведения длительной пробоподготовки и концентрирования, при этом зачастую требуется определять сверхнизкие концентрации. Для решения этой проблемы существуют два основных подхода. Первый состоит в улучшении свойств иммунореагентов (система распознавания) и оптимизации методик проведения анализа. Второй подход включает разработку новых меток, отвечающих за возникновение аналитического сигнала, и соответствующих считывающих устройств.

В последнее десятилетие в качестве меток наибольший интерес привлекают различные *наночастицы*, рассмотрению достоинств и недостатков, принципов генерации аналитического сигнала и перспективам применения которых в иммунных методах посвящен данный доклад.

Считается, что оптимальные метки должны быть коллоидными в воде, иметь однородный размер и форму, легко конъюгироваться с биомолекулами, генерировать интенсивный аналитический сигнал и демонстрировать устойчивость к агрегации при хранении и в ходе выполнения анализа. Конъюгация наночастиц с биомолекулами, как правило, осуществляется при помощи amino- или карбоксильных групп. Основная особенность наночастиц, в отличие от молекулярных меток, - фотостабильность и устойчивость к деградации. Оптимальный размер нанометок 15-800 нм, что позволяют таким частицам без существенных затруднений перемещаться вдоль мембраны при реализации иммунохроматографических методов.

Прогресс в области разработки новых меток и оптимизации способов применения уже разработанных наночастиц лежит на стыке наук о наноматериалах, биохимии, аналитической химии, оптики и фотоники. Объединение материалов с разным уровнем организации (от атомно-молекулярного до макроскопического), неорганической и органической природы - позволяет создать современные, эффективные решения для аналитических и биомедицинских приложений.

Помимо коллоидного золота – самой популярной метки, используемой в иммунохимических тест-методах, - рассмотрены так же «коллоидные» красители, квантовые точки, люминофоры с двухфотонным возбуждением, наночастицы с долгоживущим свечением и др.

ТЕСТ-ПОЛОСКА – СВЕТОФОР: РАЗРАБОТКА ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСКОЛЬКИХ АНТИБИОТИКОВ

Таранова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, E-mail: taranovana@gmail.com

Квантовые точки (КТ) – флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы, для которых характерно возбуждение эмиссии в широком диапазоне длин волн и выраженная зависимость пика излучения от диаметра частицы. Варьируя диаметр КТ на основе селенида кадмия от 2 до 8 нм, можно получить частицы с пиками флуоресценции во всем диапазоне видимого света. В связи с этим КТ представляют интерес для систем одновременного определения нескольких соединений, т.к. связывание в результате тестирования реагентов разной специфичности может быть наглядно охарактеризовано по окраске образующихся комплексов.

В разработке предложено использование сочетания КТ разного цвета (с разными пиками эмиссии) в мультипараметрической иммунохроматографической тест-системе для одновременного определения нескольких антибиотиков. Предлагаемый анализ основан на принципе иммунохроматографии, в которой все реагенты до проведения анализа нанесены на мембранные компоненты тест-полоски в виде ряда зон, а контакт тест-полоски с образцом инициирует движение жидкости вдоль мембран и все последующие специфические взаимодействия. Аналитические зоны в разрабатываемой тест-системе представляют собой нанесенные на мембрану линии с разными по специфичности иммунореагентами. Содержание аналитов в пробе характеризуется по флуоресценции в аналитических зонах визуально (качественно) или с помощью портативного флуоресцентного детектора (количественно).

При разработке данного мультипараметрического иммунохроматографического анализа были использованы покрытые полимером водорастворимые КТ фирмы «Invitrogen» красного (пик эмиссии 625 нм), желтого (пик эмиссии 585 нм) и зеленого (пик эмиссии 525 нм) цветов и моноклональные мышинные антитела против антибиотиков разных классов. Ковалентную конъюгацию аминокислотных групп антител с карбоксильными группами на поверхности КТ проводили карбодиимидно-сукцинимидным методом. Молярное соотношение квантовые точки:антитела при синтезе составляло 1:2.

На первом этапе работы красные КТ использовались для контроля хлорамфеникола, зеленые КТ – для контроля стрептомицина. Рабочие диапазоны предложенной тест-системы для одновременного определения двух антибиотиков при приборной регистрации флуоресценции составили 0,3-10 нг/мл. Время анализа – 10 мин.

Показана возможность одновременного иммунохроматографического определения трех соединений с использованием КТ в качестве маркера. Универсальность предложенного подхода определяет его перспективность для контроля соединений разных классов, требующего одновременной характеристики наличия и содержания нескольких веществ.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (государственный контракт № 14.740.11.1065, соглашение № 8242).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСП-АЭС
ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ БЫТОВЫХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Баранова М.А., Волков Д.С., Михеев И.В., Проскурнин М.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3.
e-mail: mikheev.ivan@gmail.com

Вода необходима каждому живому существу. Однако в ней присутствуют многочисленные загрязнения, как природные, так и техногенные. В частности, в ней присутствуют токсичные тяжелые металлы и органические соединения. Вследствие этого для большинства природных вод, а также водопроводной воды существует большое число нормативных документов, регулирующих ее показатели. К сожалению, несмотря на системы очистки водопроводной воды и нормативные документы, ее качество в России во многих случаях довольно низкое, поэтому для бытовых нужд все большее распространение получают бытовые системы очистки водопроводной воды (фильтры). На сегодняшний день представлен огромный выбор бытовых фильтров, которые могут быть насадочными, встраиваемыми или представлять собой целую систему очистных устройств. Самыми популярными являются кувшинные фильтры. Они просты в использовании, не требуют специальной установки и просты в обслуживании. Однако для подобных систем воды не предложено экспрессных, чувствительных и объективных методов сравнения их качества.

В данной работе для определения эффективности фильтрации водопроводной воды и оценки качества бытовых кувшинных фильтров использовали метод ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы. Для проверки эффективности очистки водопроводной воды после бытовых систем фильтрации выбрали 6 типов фильтров двух торговых марок: «Новая вода» и «Барьер». В качестве системы для оценки эффективности абсорбции загрязняющих элементов приготовили искусственный модельный раствор с высокой концентрацией 14 тяжелых металлов (Cu, Zn, Ba, Al, Cr, Co, Fe, Cd, Pb, Be, V, Ni, As, Mn), из которого готовили более разбавленные с концентрацией 0.05, 0.5, 5 и 250 мг/л. Через каждый фильтр пропустили по 1 л смеси, измеряя время фильтрации и отбирая пробы воды после прохождения фильтра. В полученных пробах измеряли содержание металлов и сравнивали его с исходным.

В результате проведенное исследование показало, что метод ИСП-АЭС возможно применять для экспрессной и объективной оценки эффективности водоочистных систем. На основании полученных данных установлено, что из серии проанализированных фильтров фильтры «Новая Вода» К9994 и «Барьер» Стандарт имеют самые лучшие характеристики. Наибольшим ресурсом обладает кассета «Новая Вода» К9994, а наибольшей скоростью фильтрации - «Барьер» Стандарт.

Благодарности. Работа выполнена в партнерской лаборатории Agilent Technologies с Аналитическим центром Химического факультета МГУ и поддержана грантами РФФИ 12-03-31569-мол_а, 13-03-00535, Государственным контрактом № 16.740.11.0471.

№ 531

ОБРАЗОВАНИЕ БРОМСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ВОДЫ ВОДОИСТОЧНИКОВ ПОВЕРХНОСТНОГО И ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО ТИПА

*Вождаева М.Ю., Кантор Л.И., Кантор Е.А. *, Филиппова О.Л.*

** Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа
МУП «Уфаводоканал», Уфа, vozhdaeva@mail.ru*

Методом газовой хроматографии с атомно-эмиссионным (ГХ-АЭД) и масс-селективным детектированием (ГХ-МСД) выполнен мониторинг состава и содержания ограниченно-летучих органических соединений (ОЛОС, $T_{кип}=150-500^{\circ}\text{C}$) в питьевой воде водозаборов поверхностного (ПВ) и инфильтрационного (ИВ) типа г. Уфы за период 2002-2012 г. В качестве дезинфектанта на водозаборах используется молекулярный хлор, с одной стороны обеспечивающий пролонгированное действие, необходимое при подаче воды по распределительным сетям на удаленные расстояния, с другой – способствующий образованию большого числа побочных продуктов хлорирования (ППХ), в том числе хлор-, бромсодержащих. Ранее предложенные обобщенные показатели качества воды – общий органический бром (ООбр), общий органический хлор (ООХл), общий органический кислород (ООКл), техногенный органический углерод (ТОУ), получаемые с помощью системы газового хроматографа с атомно-эмиссионным детектором (патент РФ № 2339939), при используемых условиях пробоподготовки и анализа отражают суммарное содержание каждого из элементов в общем содержании ОЛОС.

При анализе питьевой воды ПВ и ИВ выявлена общая тенденция к образованию ограниченно-летучих ППХ с большим содержанием брома, чем хлора (табл.). По данным метода ГХ-МСД к их числу относятся бромзамещенные спирты, кетоны, алканы, летучие ароматические углеводороды. Интересно отметить, что отношения бромсодержащих ППХ к общей сумме ОЛОС в питьевой воде водозаборов разного типа являются величинами одного порядка. Однако причины, приводящие к подобному эффекту, разные. В питьевой воде ИВ образование большого числа бромсодержащих ППХ объясняется главным образом присутствием в воде из скважин неорганических бромидов. Влияние примеси бромид-иона в самом хлорирующем агенте не отрицается, хотя доза хлора для обеззараживания природной подземной воды с низкой хлоропоглощаемостью минимальна. При хлорировании речной воды одной из причин образования большого числа бромсодержащих ППХ является использование относительно больших доз хлора, имеющего примеси бромсодержащих компонентов, включающихся в окислительные процессы.

Таблица. Среднегодовые значения обобщенных показателей, суммы ОЛОС ($C \times 10^{-3}$, моль/дм³) и их отношений в питьевой воде поверхностного (ПВ) и инфильтрационного (ИВ) водозаборов за период 2002-2012г.

Период отбора	ООХл		ООбр		ΣОЛОС		ООХл/ΣОЛОС		ООбр/ΣОЛОС	
	ПВ	ИВ	ПВ	ИВ	ПВ	ИВ	ПВ	ИВ	ПВ	ИВ
2002-2003	0,0070	0,0073	0,025	0,012	0,40	0,40	0,018	0,018	0,063	0,030
2003-2004	0,042	0,0051	0,030	0,0060	0,60	0,30	0,070	0,017	0,050	0,020
2004-2005	0,016	0,0068	0,034	0,025	0,80	0,60	0,020	0,011	0,043	0,042
2005-2006	0,011	0,0019	0,029	0,012	0,90	0,50	0,012	0,0038	0,032	0,024
2006-2007	0,013	0,0023	0,046	0,017	1,10	0,80	0,012	0,0029	0,042	0,021
2007-2008	0,015	0,0077	0,046	0,024	1,30	0,80	0,012	0,010	0,035	0,030
2008-2009	0,012	0,0062	0,030	0,031	0,90	1,10	0,013	0,0056	0,033	0,028
2009-2010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2010-2011	0,025	0,0062	0,075	0,014	0,90	0,40	0,028	0,016	0,083	0,035
2011-2012	0,055	0,042	0,25	0,13	3,40	2,00	0,016	0,021	0,074	0,065

Ермакова Н.А.

*ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень,
nermacova@utmn.ru*

В федеральных государственных стандартах высшего профессионального образования в требованиях к результатам освоения основных образовательных программ перечислены общекультурные и профессиональные компетенции выпускника, являющиеся результатом обучения и воздействия на студентов социально-воспитательной среды вуза.

Общий курс аналитической химии как учебная дисциплина в рамках компетентностного подхода обладает большим воспитательным потенциалом. Традиционными формами образовательной деятельности являются интерактивные учебные занятия, индивидуальные и групповые творческие задания, исследовательские проекты. В то же время следует отметить ряд проблем, которые необходимо решать для эффективной реализации компетентностного подхода. Не в полной мере разработаны фонды оценочных средств по измерению степени сформированности профессиональных и, особенно, общекультурных компетенций. Не все преподаватели готовы признать воспитательную работу со студентами как одну из обязательных составляющих своей профессиональной деятельности. С другой стороны, результаты проведенных опросов показывают, что большинство студентов и преподавателей считают, что воспитание в вузе и формирование компетенций осуществляется, прежде всего, через общение с преподавателями и учебный процесс.

В основной образовательной программе по направлению подготовки 020100.62 «Химия» имеется перечень формируемых общекультурных (ОК) и профессиональных (ПК) компетенций. В учебно-методических комплексах по аналитической химии, разработанных в различных университетах, как правило, представлены ОК-6, ОК-9, ПК 1-4, ПК 6-8. Проведенный анализ (респонденты – студенты второго курса, изучившие общий курс аналитической химии в данном учебном году) показал, что наиболее важными общекультурными компетенциями, формируемыми в результате освоения аналитической химии, являются ОК 5-7, ОК-9, ОК 13-14. Указанные компетенции формируются в процессе лекционных и практических занятий, выполнения учебно-исследовательских работ, лидирует по количеству выбранных вариантов ответа лабораторный практикум. Умение логически верно, аргументированно и ясно строить устную и письменную речь (ОК-5) формируется в ходе выполнения и подготовки к защите курсовой работы по дисциплине и в лекционном курсе. Оценка формирования или отсутствия общекультурных компетенций вызвала значительно больше полярных мнений, чем оценка профессиональных компетенций. В формировании ПК-1 и ПК-2 основное значение имеет лекционный курс, для ПК 3-4, ПК 6-9 большую роль играет лабораторный практикум и курсовая работа. Выполнение учебно-исследовательских проектов под руководством преподавателя получило высокую оценку студентов как путь к формированию профессиональных навыков, умению работать в коллективе, настойчивости в достижении цели, пониманию сущности и социальной значимости профессии. Полученные данные позволяют обсуждать направления совершенствования преподавания общего курса аналитической химии, использования традиционных и внедрения новых образовательных технологий.

ПРОТОЧНЫЕ МЕТОДЫ КАК МАГИСТРАЛЬНЫЙ ПУТЬ АВТОМАТИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Шпигун Л.К.**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, shpigun@igic.ras.ru*

Автоматизированный химический анализ включает применение комплекса средств (автоматических устройств), позволяющих выполнять несколько или все последовательные операции анализа (отбор, транспортировка и подготовка пробы, измерение аналитического сигнала, идентификация компонентов и математическое вычисление и выдача результатов определения) без непосредственного участия человека. Интенсивное развитие автоматизированного анализа обусловлено не только необходимостью повышения производительности труда химика-аналитика, но и возрастающими требованиями современной науки и техники к качеству и объему получаемой аналитической информации. К настоящему времени описаны несколько сотен автоматизированных аналитических систем и устройств, предназначенных как для проведения научных исследований, так и для рутинного анализа состава природных и сточных вод, растительных и биомедицинских материалов, воздуха и газовых выбросов в атмосферу.

Среди различных подходов к автоматизации лабораторного химического анализа и производственного контроля в жидких средах важное место занимают проточные методы, основанные на выполнении аналитических определений в гидродинамических условиях. Решающим шагом в этом направлении считается появление в 1957 г. автоматического анализатора фирмы Technicon. Такой анализатор функционирует по принципу непрерывного проточного анализа (НПА), основанного на сегментировании потока пробы пузырьками газа (воздуха). Изготовленные по этому принципу многоканальные автоанализаторы со спектрофотометрическим детектором до сих пор довольно широко используются в различных лабораториях. В 1970-х годах была разработана новая концепция проточного анализа, получившая название Flow Injection Analysis (FIA) – проточно-инжекционный анализ (ПИА). В период первого этапа своего развития (1975 – 1980 гг.) ПИА зарекомендовал себя как «высоко-производительная машина» для выполнения одноэлементных определений в жидких средах. Второй этап развития ПИА (1981 – 1989 гг.) был связан с появлением оригинальных исследований, посвященных реализации разнообразных подходов к повышению селективности и чувствительности определений. Эти исследования способствовали становлению ПИА как новой методологии проточного анализа и химической диагностики. Третий, современный этап развития ПИА (1990 г. – по настоящее время) характеризуется появлением новых идей по миниатюризации и компьютеризации проточного анализа. Так, на основе новой стратегии переноса вещества в ПИ-системе разработан Sequential Injection Analysis (последовательный инжекционный анализ). Позднее появилась его модификация – Bead Injection Analysis, в основе которой лежит дополнительное введение в систему суспензии шариков-бусинок (30-150 микрон), в качестве которых могут быть использованы частицы ионообменника, биолиганды или даже живые клетки. Развитие последовательного инжекционного анализа в свою очередь инициировало и создание систем последовательной инжекционной хроматографии, а также мезо- и микрофлюидных систем типа Lab-on-Chip и Lab-on-valve. Все эти методы позволяют существенно расширить сферу практического применения аналитической химии.

СПОСОБ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ МЕТОДОМ ГХМС
ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ

Фатюшина Е.В., Буслаева Е.Ю., Ткачев С.В., Шаляпина А.Я.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31, E-mail: fat@igic.ras.ru

Работа посвящена разработке способа анализа растворов сложного состава, образующихся в результате взаимодействия сверхкритических спиртов и неорганических соединений (оксидов металлов и неметаллов, сложных оксидов, солей различных соединений). В процессах восстановления оксидов (в том числе оксида графена) и солей различных элементов, в том числе и сложных солей, всегда образуется ацетон.

В ряде случаев, когда нет прямого свидетельства процессов превращения вещества в твердой фазе или оно является затруднительным в силу ряда причин (например, недостаточное количество образца для исследования методом РФА), наличие косвенного свидетельства - ацетона является незаменимым. В остальных случаях, наличие ацетона является подтверждением процессов восстановления, обнаруженных другими методами.

Суть разработанного способа состоит в определении ацетона в матрице близкипящего сверхкритического изопропанола, подборе оптимальных условий аналитического контроля процессов восстановления, обеспечивающих селективность разделения перекрывающихся хроматографических пиков.

Запись спектров осуществляли в режиме экстракции ионной хроматограммы и селективном детектировании характеристических линий, т.е. не по полному ионному току, а по наиболее характерным для данного вещества ионам. Такая хроматограмма, в отличие от обычной, содержит пики лишь тех компонентов, в масс-спектрах которых есть такие ионы. Критерием отсутствия процесса восстановления оксидов и сложных солей являлось отсутствие одного хроматографического пика характеристического иона ацетона в пределах 0,02 мин времени удерживания при наличии всех других пиков.

Этот способ позволил достичь большей чувствительности анализа, так как накопление сигнала происходило только по выбранным ионам. Диапазон определяемых содержаний в режиме полного сканирования составлял 0.05 – 10000 мкг/мл, в режиме селективного мониторинга выбранных ионов 0.005 – 10000 мкг/мл. Погрешность определения не превышала 10% и 5% на уровне определяемых концентраций 0,005-0,5 и 0,5 –1000 мг/мл, соответственно.

Работа выполнена на хромато-масс-спектрометрической системе фирмы "Agilent" (США), состоящей из квадрупольного масс-анализатора Agilent 5973, газового хроматографа Agilent 6890.

Разработанный способ хромато-масс-спектрометрии можно использовать для поиска, идентификации и количественного анализа вещества с известным масс-спектром в составе сложной смеси с высокой долей достоверности.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

И.А. Волков, А.А. Лизунова, А.А. Ефимов, В.В. Иванов
ООО “МЦ РОСНАНО”, г. Москва, Ivan.Volkov@rusnano-mc.com

Одной из важных задач метрологического обеспечения измерений в постоянно развивающихся отраслях нанотехнологий является создание стандартных образцов, используемых для контроля точности результатов измерений параметров качества создаваемой продукции, оценки компетентности испытательных лабораторий, установления гигиенических нормативов содержания наноматериалов в воздухе, воде, пищевых продуктах и других средах. По данным организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) одними из наиболее востребованных (с точки зрения оценки безопасности) наноматериалов являются наноразмерные оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO .

В настоящей работе представлены результаты отработки технологических процессов получения стабильных и однородных коллоидных растворов оксидов титана, кремния, цинка и алюминия, которые используются для приготовления стандартных образцов размерных характеристик четырех утвержденных типов (номера в госреестре: ГСО 10144-2012, ГСО 10145-2012, ГСО 10146-2012, ГСО 10147-2012). Аттестованными характеристиками стандартных образцов являются среднечисленный диаметр и средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы, определяемые методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света (ДРС), соответственно. Номинальное содержание дисперсной фазы в образце каждого типа составляет 5 г/л.

В соответствии с отработанными технологическими процессами коллоидные растворы оксида титана и оксида алюминия получают через стадию ультразвукового диспергирования соответствующих порошковых материалов в водных растворах ионногенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) с последующим фракционированием формируемых суспензий методом высокоскоростного центрифугирования; используемые порошковые материалы синтезируются методом лазерного испарения и конденсации. Коллоидные растворы оксида кремния и оксида цинка получают из коммерческих высококонцентрированных суспензий методом их разбавления супернатантом с применением специальных стабилизирующих агентов.

Сформированная партия аттестованных стандартных образцов дополнительно изучена методами акустической спектроскопии, релаксометрии ядерного магнитного резонанса, электроакустического эффекта, электронной дифракции, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и сканирующего анализа электрической подвижности аэрозольных частиц, что позволило охарактеризовать их следующими важными физико-химическими параметрами: медианным массовым размером коллоидных объектов, степенью агломерации первичных частиц, удельной площадью смоченной поверхности, дзета-потенциалом, фазовым составом дисперсной фазы, а также модальным размером фракции неагломерированных частиц, переведенных в аэродисперсное состояние.

В ближайшее время планируется изучение стабильности и однородности получаемых коллоидных растворов по перечисленным выше параметрам. Оптимизированные с учетом требований стабильности и однородности технологические процессы в перспективе будут использованы для получения стандартных образцов, аттестуемых по более широкому спектру параметров.

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА В РОССИИ:
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Будников Г.К., Широкова В.И.[▲]

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
Herman.Budnikov@ksu.ru*

[▲]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119990, г. Москва, ул. Косыгина, 19, shirokova@geokhi.ru*

Интерес к истории химической науки, в том числе к истории методов аналитической химии, не случаен и объясняется теми же причинами, что и интерес к истории науки вообще. В частности, методы исследования и анализа всегда рассматривались как структурообразующий фактор в историко-логическом подходе. Периодически проходят конференции по истории химии как науки и дисциплине, а также по истории и методологии аналитической химии. В ряде журналов присутствуют соответствующие рубрики, в которых описываются события, даются биографические справки об ученых, заметки о прошлом становлении методов и т.д. В последние годы в мире наблюдается интерес к истории развития электроанализа, в том числе и в России. В частности, ряд зарубежных ученых опубликовал статьи на эту тему, правда, в заметной мере субъективные. В связи с этим нельзя не отметить в целом положительный интерес, проявившийся в работах об электроаналитиках-женщинах, профессиональная деятельность которых проходила в советский период, хотя этот интерес имел своеобразный взгляд при отражении событий, расстановке акцентов о роли персоналий, с отсутствием ссылок на многочисленные российские публикации по персоналиям и т.д. Следует отметить, что большое внимание к истории и методологии аналитической химии, ее философским аспектам, ученым аналитикам уделяет ИСХ РАН и «Журнал аналитической химии», имеются многочисленные публикации, в том числе и по персоналиям.

В докладе рассмотрена эволюция методов кулонометрии в СССР и России. Более чем столетний период времени охватывает и зарождение научных исследований, и разработку новых подходов и методов. Освещена история становления и развития методов кулонометрии в их различных вариантах применительно к разнообразным объектам. Материал о развитии того или иного метода, новых идеях и их авторах получен как из оригинальных публикаций, обзоров так и из материалов специализированных конференций. При рассмотрении истории развития методов кулонометрии использована статистика по конференциям по ЭМА, показана роль и вклад российских ученых в ее развитие. Отмечено, что в СССР и в России в свое время сложился ряд крупных научных центров, в которых на высоком научном и экспериментальном уровне проводились (а в ряде из них проводятся до сегодняшнего дня) исследования с применением аналитической кулонометрии. На большом фактическом и мемуарном, а также архивном материале обсуждены направления исследований по кулонометрии, формирование научных школ, деятельность ученых и специалистов, внесших свой вклад в развитие области анализа как в СССР, так и за рубежом.

В нашей стране кулонометрический анализ развивается сравнительно давно, но в течение относительно длительного времени ему уделялось и уделяется со стороны электроаналитиков значительно меньше внимания, чем, например, полярографии, вольтамперометрии и другим электрохимическим методам. В 1954 г. в предисловии к книге Делакса П. Кольтгоф И.М. написал: «...Прогресс естественных наук создается в результате развития теории и сопутствующего ему развития техники. Этот процесс развивается медленно, если теория и техника не развиваются в тесном взаимодействии. Последнее положение наглядно иллюстрируется на примере сравнительно недавнего развития кулонометрического анализа, основанного на открытом более ста лет назад

законе Фарадея (1833-1834 г.г. – примечание авторов). Быстрое развитие кулонометрического метода анализа после 1938 г. оказалось возможным благодаря сочетанию более глубокого понимания кинетики и механизма электродных процессов с достижениями современной техники...». В это же время появляются и первые работы по кулонометрии в СССР: 1938 г.-Захарьевский М.С., 1948 г.-Тришин Ф.И., 1951 г. - Козловский М.Т., 1956 г. - Агасян П.К. и другие. Исследования по кулонометрии, главным образом при постоянном токе, проводились в МГУ под руководством Агасяна П.К., Государственном институте прикладной химии в Ленинграде, Самаркандском университете, Казанском университете (Костромин А.И., имеются публикации у Тороповой В.Ф., в настоящее время метод развивается на кафедре аналитической химии). В ГЕОХИ РАН под руководством Петриковой М.Н. кулонометрическое титрование нашло применение в ультрамикрoанализе – уникальной области аналитической химии. Исследования по кулонометрии при контролируемом потенциале (ККП) проводились в ИОНХ РАН (Езерская Н.А. с сотрудниками). ГЕОХИ РАН является одним из немногих центров, где в течении многих лет проводятся систематические работы по развитию ККП: Это работы Складенко И.С. с сотрудниками, Сентюрин И.Г., Кабановой О.Л. с сотрудниками, а также исследования по развитию приборной базы метода - Могилевского А.Н. и других.

К настоящему времени методы кулонометрии в различных вариантах применяются для определения подавляющего числа элементов периодической системы в различных химических формах. Исторически так сложилось, что понятийный аппарат метода и его аналитические возможности развивались на примерах аналитов неорганической природы. Лишь со временем, когда появились электрогенерированные титранты, быстро и количественно реагирующие с аналитами органической природы, развитие метода пошло по пути органического анализа. Обширный материал обобщен в монографиях, обзорах и большом числе оригинальных работ. Монография Г.А. Речница (в переводе) и первая отечественная монография Зозули Л.П. выдержали по два издания, причем с небольшим перерывом во времени. Последняя, наиболее полная систематизация данных по кулонометрическим методам определения неорганических веществ в отечественной литературе была проведена Агасяном П.К. и Хамракуловым Т.К. в книге, охватившей литературу примерно по 1983 г.. За рубежом монография Г.А. Речница постоянно переиздается, последнее издание - в 2013 г..

Интерес представляют некоторые основные даты в развитии ККП неорганических веществ. Первая работа появилась в печати в 1917 г.. В 1942 г. впервые описана схема, обеспечивающая автоматическое поддержание потенциала, после чего в 1943 –1960 г.г. начинается интенсивное развитие ККП как физико-химического метода определения. Главным образом за рубежом, появляется ряд публикаций, ведется разработка аппаратного оформления и техники измерений (Lingane J.J. и др.), начинается выпуск серийных приборов и решение практических задач. Основной датой в современном развитии метода считается изобретение Буменом электронного кулонометра в 1957 г. В СССР метод начал развиваться в начале 60-х, когда по инициативе ГЕОХИ РАН в Центральной лаборатории автоматизации была изготовлена небольшая партия электронных кулонометров, дающих точность около 1%. В настоящее время в ряде современных приборов достигнута аппаратная погрешность 0,01% и менее.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СУЛЬФИДНЫХ РУД

Рощина И.А., Хохлова И.В., Кузьмина Т.Г.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской академии наук, Москва,

[*khokhlova.i.v@gmail.com*](mailto:khokhlova.i.v@gmail.com)

Сульфидные руды являются важным источником получения цветных металлов: Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Mo, Bi, Sb, Hg. В некоторых типах этих руд присутствуют в промышленно значимых количествах такие примесные элементы, как Pt, Pd, Au, Ag, Cd, In, Tl, Ge, Se, Te, As. В настоящее время интенсивно разрабатываются континентальные месторождения сульфидных руд и в качестве альтернативных источников сырья рассматриваются глубоководные полиметаллические сульфиды дна Мирового океана. Трудность решения аналитических задач, связанных с определением химического состава сульфидных руд, обусловлена широким диапазоном изменения концентраций входящих в них элементов.

В работе предлагается методика многоэлементного (до 30 элементов) рентгенофлуоресцентного анализа сульфидных руд из одной навески пробы (5г). Предварительно все имеющиеся в нашем распоряжении стандарты полиметаллических руд и рабочие пробы, проанализированные различными методами, были разделены на группы, отличающиеся по концентрациям петрогенных и рудных элементов. Для этого был использован Ward's method (метод Уорда) кластерного анализа – одного из многомерных статистических методов. При этом пробы разделились на два больших кластера, каждый из которых, в свою очередь, разделился еще на две группы. Рассчитанные для всех проб коэффициенты поглощения флуоресцентного излучения для всех анализируемых элементов подтвердили обоснованность подобного разделения. С использованием проб, входящих в тот или иной кластер, способом α – коррекции были получены 4 набора калибровочных уравнений. Для того чтобы определить, по какому из четырех вариантов методики анализировать пробу неизвестного состава, предварительно необходимо получить характеристику элементного состава исследуемого образца, используя методику полуколичественного анализа IQ+, (способ фундаментальных параметров), входящую в комплект программного обеспечения спектрометра. Проведена метрологическая оценка методики.

Работа была выполнена на рентгенофлуоресцентном спектрометре AXIOS Advanced (фирмы "PANalytical B.V.", Holland), который обеспечивает возможность количественного определения концентраций широкого круга элементов от кислорода до урана в диапазоне 10⁻⁴ - 100 %. Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh анодом, мощностью 3 kW.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЛЬДЕГИДАМИ

Елисеева Т.В.¹, Воронюк И.В.¹, Черникова И.Ю.¹, Сенявин В.М.², Иванов В.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет», Воронеж,

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва,

E-mail: chem.vrn@mail.ru

Ионообменные материалы (мембраны, гранулированные и волокнистые ионообменники) способны к поглощению различных соединений как в ионизированном, так и в неионизированном состоянии. Для выявления механизма поглощения необходимы методы исследования полимерных сорбентов, дающие информацию о происходящих изменениях в структуре. Установление природы взаимодействий в системе раствор сорбтива – ионообменник является актуальной научной задачей и стимулом для развития направленного синтеза селективных к определенному классу веществ ионообменников.

Ранее установлено, что низкоосновные анионообменники проявляют сродство к соединениям с карбонильной группой. Целью настоящей работы являлось выявление механизма взаимодействия альдегидов с низкоосновными анионообменниками с использованием в качестве методов структурно-группового анализа инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Для анализа изменений в структуре сорбентов получены ИК- и КР-спектры полифункционального анионообменника А 830 до и после поглощения альдегидов. В качестве объектов исследования выбраны представители алифатических альдегидов: формальдегид, ацетальдегид и пропионовый альдегид.

Анализ полученных спектров позволил установить существенные изменения в структуре сорбента в результате поглощения альдегидов. Полосой, характерной для ИК- и КР-спектров анионообменника после сорбции альдегидов, является полоса в области 1650-1660 см⁻¹. Поглощение электромагнитного излучения в этом диапазоне свидетельствует об образовании новой ковалентной связи C=N, что доказывает образование иминов в фазе сорбента при извлечении карбонильных соединений. Помимо этого методы молекулярной спектроскопии позволили отметить и различия при сорбции каждого из исследуемых альдегидов. Так, например, при поглощении ацетальдегида в ИК-спектре появляется полоса 1577 см⁻¹, которая характеризует наличие в сорбенте при высоких степенях заполнения альдегидом второго типа иминогрупп, сопряженных с двойной углерод-углеродной связью. Образование подобных соединений связано с протеканием в системе низкоосновный анионообменник – раствор альдегида побочного процесса альдольной конденсации, продуктом которой является непредельный альдегид. Непредельный альдегид также реагирует с первичным амином сорбента, при этом в структуре анионообменника появляются сопряженные иминогруппы.

Применение ИК- и КР-спектроскопии доказывает предполагаемый механизм поглощения альдегидов низкоосновным анионообменником, показывает особенности поглощения разных представителей данного класса органических соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-08-97565 р_центр_а и
ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы
Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение № 14.В37.21.0804*

Ю.М. Дедков

(Московский государственный областной университет, г. Москва)

J13021936@yandex.ru

Недостаточная активность аналита в химических процессах чаще всего проявляется в недостаточной скорости процесса, Наиболее известна инертность иона Co^{3+} и некоторых его электронных аналогов. Однако часто активация аналита играет более существенную роль, нежели просто формирование кинетических особенностей реакции.

Инертность аналита связана с его электронным строением. В том числе на аналитические характеристики реакций влияет строение внутренней сферы частицы. При этом важна не только, например, гидратация центрального иона с последующим его гидролизом и постепенным изменением реакционной способности, но и частичная или полная пересольватация с заменой во внутренней сфере центрального иона воды на растворитель и формированием фактически нового аналита с новыми свойствами. Это существенно меняет характер его реакционной способности, обычно приводя к улучшению кинетики реакции и увеличению ее чувствительности. В отдельных случаях отмечаются нехарактерные для аналита в обычных условиях свойства, пример - взаимодействие иона $\text{Ti}(\text{IV})$ с *o,o'*-дигидроксиазосоединениями в среде метанола. К такого рода процессам можно отнести и изменение свойств аналита в мицеллярных системах и вообще системах с развитой поверхностью, электромагнитных и ультразвуковых полях, в присутствии наночастиц и т.п. Эти системы изучаются, однако к исследованию механизмов процессов в них проявляется недостаточное внимание.

Для превращения приемов лабилизации аналитов в рутинный метод улучшения метрологических характеристик методик анализа необходима разработка соответствующего теоретического оформления используемых для этих целей идей. Такое теоретическое оформление должно обеспечивать четкое представление о причинах инертности аналита в тех или иных процессах, давать возможность формулировать перспективные направления лабилизации (причины инертности могут носить весьма сложный характер), позволять конструировать перспективные рабочие схемы.

Имеются лишь отрывочные наблюдения, например, влияния на характеристики цветных реакций буферных смесей, (чаще всего ацетатных или фосфатных).

В докладе обсуждаются вопросы развития теоретических аспектов активации аналита в рамках аналитического процесса. Предполагается:

- обобщить причины инертности аналитов в реакциях;
- классифицировать их;
- сформулировать возможные подходы их лабилизации аналитов в каждом рассматриваемом случае.

В качестве примера была рассмотрена лабилизация в аналитических реакциях инертных борной кислоты и родия(III)/

В случае родия(III) показано, что оптимальным вариантом является переводение его в карбонилгалогенид родия(II). Лабилизация протекает в достаточно мягких условиях в течение 3 мин.

Для активации борной кислоты предложено переводение ее в борополиольные комплексы. Время протекания фотометрической реакции 20 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 12-03-01152-а.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
ВОД

Дедков Ю.М.¹, Кельина С.Ю.², Цымбал Д.О.²,

*Московский государственный областной университет, г. Москва

**Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова,
г. Николаев, Украина, e-mail: sk21@rambler.ru

Проблемы анализа различных типов вод не теряют своей актуальности. Чаще всего для оценки качества вод используют обобщенные показатели. Одним из таких показателей является окисляемость компонентов вод. Величина окисляемости характеризуется количеством кислорода, которое может быть потрачено на окисление примесей в воде. Определение этого показателя необходимо для контроля кислородного режима водоемов, сточных и питьевых вод.

Уже несколько десятилетий наиболее используемым является дихроматный метод определения химического потребления кислорода. Стандартная методика основана на окисляемости компонентов вод 0,25 н. раствором дихромата калия в 18 н. серной кислоте при кипячении раствора в течение 2 часов. Недостатки дихроматного метода определения (ХПК) известны – экстремальные условия и длительное время анализа, использование токсичного (HgSO_4) и дорогого (Ag_2SO_4) реактивов, невысокая степень воспроизводимости результатов. Стремление решить эти недостатки вынуждает активно искать новые окислительные системы, одними из которых являются системы фотокаталитической минерализации в присутствии нано-оксидов.

Известно, что при действии UV -света в полупроводниковом оксиде электроны валентной зоны (\bar{e}) переходят в зону проводимости, оставляя там положительно заряженные вакансии – дырки (h^+), которые являются сильными окислителями (φ^0 достигает +3,5 В). Доказано, что потенциал дырок возможно использовать для минерализации органических веществ. Параллельно происходит обратный процесс – рекомбинация носителей заряда, который снижает квантовый и химический выходы системы. Для повышения химического выхода реакции минерализации, в систему можно внести дополнительный окислитель ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), который будет выступать в качестве поглотителя электронов на границе разделения фаз, тем самым снижая часть рекомбинированных носителей заряда.

Изучение фотокаталитической минерализации органических веществ проводилось в фотореакторе специальной конструкции. Он состоял из реакционной цилиндрической колбы, в центр которой непосредственно помещалась UV -лампа мощностью 9 Вт ($OSRAM$). Колба помещалась в водяную баню. Реакционная смесь внутри колбы поддерживалась в суспензированном состоянии с помощью магнитной мешалки. Общий объем реакционной смеси поддерживался на уровне 50 см^3 в каждом эксперименте.

Нами всесторонне исследована фотокаталитическая система нано- TiO_2 - UV - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Были изучены следующие факторы: влияние температуры, кислотности, времени, количества фотокатализатора, мощности лампы, исходной концентрации поглотителя электронов, «темновые» и сорбционные явления. Регистрация результатов проводилась титриметрическим и фотометрическим способами.

Оптимизация хода реакции была проведена с использованием стандартного вещества (глюкозы) и на основе результатов исследования разработана и предложена фотокаталитическая методика определения ХПК природных, чистых и питьевых вод, со следующими условиями проведения реакции: $t = 85 \dots 90^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин., $\text{pH} \sim 0,5$, $C(\text{нано-TiO}_2) = 4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, $C_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Методика была испытана на образцах водопроводной и бутилированной вод, воды после промышленной очистки, образцах воды рек Южный. Буг и Ингул. Результаты совпадали, или были немного выше результатов, полученных при использовании арбитражной методики определения ХПК.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ
В СЛОЖНЫХ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

З.М. Арабова*, Ю.М. Дедков*, Н.В. Корсакова**

*Астраханский государственный университет

**Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского

zarema21g67k@mail.ru

Несмотря на малое содержание родия в природных объектах, интерес к его способам определения, связанный с широким применением этого металла в промышленности, значителен.

Предложена сорбционно-спектрофотометрическая методика определения родия на стандартных образцах состава массивных сульфидных медно-никелевых руд Норильских месторождений пирротиновой и халькопирит-пирротиновой руд, а также шлама медного СОП ШП-М ГМК НН.

Методика заключается в сорбционном концентрировании родия на углеродном наноматериале (УНМ), десорбции его, экстракционном (с помощью трибутилфосфата) удалении из десорбата платины, палладия и др. сопутствующих элементов и спектрофотометрическом определении родия с помощью реагента 5-Br-ПААФ. Диапазон определяемых содержаний родия 2 - 50 мкг/25 см³ фотометрируемого раствора.

Ранее в [1, 2] Rh(III) описана методика восстановления комплексов родия до низших степеней окисления в мягких условиях, основанная на переводе его в карбонилхлориды.

Сорбционное концентрирование проводили на УНМ «Таунит», предварительно очищенные кипячением в течение 7 часов с конц. азотной кислотой [3]. Найдено, что сорбция Rh(III) на УНМ «Таунит» составляет 23-30%, а карбонилхлорида родия на УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» - 92-97%. Десорбция родия с УНМ «Таунит» (в присутствии тиомочевины) протекает количественно [2].

Разложение стандартных образцов проводили по [2].

Предлагаемая методика обеспечивает получение удовлетворительных результатов, что подтверждено анализом стандартных образцов. При паспортном содержании родия в стандартных образцах: пирротиновой руды 1,93 г/т, халькопирит-пирротиновой руды 1,04 г/т и шлама медного СОП ШП-М ГМК НН 0,023 г/т найдено: 2,02 г/т, 1,10 г/т и 0,019 г/т, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 12-03-01152-а.

Литература

1. Арабова З.М., Дедков Ю.М., Корсакова Н.В. Лабелизация родия(III) в процессах проведения цветных реакций. Химия и химическая технология. Т. 56. Вып. 1. 2013. 84-88 с.
2. Арабова З.М., Корсакова Н.В., Дедков Ю.М. Сорбционно-спектрофотометрическое определение родия с помощью гетероциклических азосоединений. Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1.
3. Арабова, З.М., Т.А. Казакова, Д.Б. Петренко, О.А. Тютюнник, Ю.М. Дедков Очистка углеродного наноматериала «Таунит» для сорбционного концентрирования ионов металлов // Материалы 2-ой научной региональной конференции с международным участием «Химия –2011. Физическая химия: теория, эксперимент, практика. (26–27 мая 2011, Коломна). Коломна: Мос. гос. обл. социально-гуманитарный ин-т, 2011. 63-64 с

Т.А. Казакова, Ю.М. Дедков

Московский государственный областной университет, г. Москва

tanyakasakova@mail.ru

Анализ литературных источников позволил сделать вывод, что наиболее чувствительной, контрастной, избирательной, устойчивой к влиянию температуры и действию света цветной реакцией на H_3BO_3 является реакция с бериллоном III. Однако чувствительность данной методики не всегда достаточна.

Для повышения чувствительности определения перспективны экстракционно-фотометрические (ЭФ) варианты цветных реакций, применение которых обычно также приводит к повышению избирательности определения.

С целью повышения чувствительности и селективности определения бора был разработан экстракционно-фотометрический вариант методики. В случае реагентов содержащих сульфогруппы такая модификация методики обычно связана с блокированием ионизованных в обычных условиях сульфогрупп с помощью крупных органических катионов, такой ассоциат становится электронейтральным и в результате возможна экстракция реагента и комплекса с металлами в несмешивающемся с водой изобутанолом, н-бутанолом и изоамиловым спиртами.

В качестве катиона мы использовали дифенилгуанидиний. Экстракционно-фотометрическая методика превосходит фотометрическую по чувствительности в 2 раза. Достижимая при этом селективность показана в табл.1.

Таблица 1. Селективность реакции бериллона III на H_3BO_3 в случае классической и в случае экстракционно-фотометрической методик.

Ион	*ПДК, мг/мл	ФС классической методики	ФС в случае ЭФ-методики
Be^{2+}	0,0002	750	15000
Al^{3+}	0,5	5	250
Fe^{3+}	0,3	5	100
Fe^{2+}	0,3	1000	20000
Cu^{2+}	1	25	125
Cr^{3+}	0,5	350	400
Ti^{4+}	0,1	1,5	2
VO_4^{3-}	0,1	5	100
Sn^{2+}	0,01	10	200
Hg^{2+}	0,0005	5	100
NO_2^-	3,3	5	100
$C_2O_4^{2-}$	0,2	50	1000

*ПДК для В(III) 0,5 мг/л (питьевое водоснабжение) и 0,017 мг/л (водоемы рыбохозяйственного значения), в пересчете на H_3BO_3

Использование экстракции в присутствии маскирующих веществ делает реакцию практически абсолютно избирательной.

Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0,004 мкг/мл.

Предложенным методом проанализированы реальные образцы поверхностных и минеральных вод. Правильность результатов анализа подтверждена методом «введено-найденно» и независимым методом (ИСП-АЭС).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 03-12-).

№ 545

СИСТЕМА КОМПЛЕКСНОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА СОЧИНСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА И ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ В ПРОЦЕССЕ СТРОИТЕЛЬСТВА СПОРТИВНЫХ И ИНЫХ ОБЪЕКТОВ ОЛИМПИЙСКИХ ИГР «СОЧИ- 2014»

*В.М.Шершаков, В.Г.Булгаков, С.А.Сарычев, В.С.Косых,
М.А.Запечалов, Д.Р.Нечаев, И.В.Семенова, А.Л.Любимцев*
ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск, Калужская обл., zapevalow@mail.ru

В рамках программы строительства олимпийских объектов и развития города Сочи как горноклиматического курорта на базе действующей наблюдательной сети Росгидромета создана и функционирует система комплексного экологического мониторинга (СКЭМ) Сочинского национального парка и прилегающих территорий.

В основу СКЭМ были положены требования Международного олимпийского комитета, рекомендации Всемирной организации здравоохранения, а также российские национальные стандарты и требования по организации мониторинга окружающей среды.

Основными задачами системы являются:

получение объективных данных о состоянии окружающей среды и прогнозирование возможного его изменения в районе г. Сочи в период подготовки и после проведения Олимпиады для принятия управленческих решений в области охраны окружающей среды, в том числе по снижению негативного воздействия на окружающую среду строящихся олимпийских объектов;

контроль соблюдения государственных и международных стандартов качества компонентов окружающей среды в период подготовки и проведения Олимпийских игр;

информирование общественности о состоянии окружающей среды, как в период подготовки Олимпиады, так и во время ее проведения, предупреждение о резком повышении уровня загрязнения.

Основными инновационными элементами СКЭМ являются:

автоматизация наблюдений за уровнями загрязнения атмосферного воздуха и поверхностных вод (установлено 6 новых автоматических станций контроля загрязнения атмосферного воздуха, на которых контролируется 11 показателей, и две новых автоматических станции контроля воды на р.Мзымта, на которых контролируется 9 показателей);

принципиально новая технология получения, сбора, обработки и представления информации о состоянии окружающей среды, позволяющая в оперативном режиме (фактически в режиме реального времени) фиксировать случаи высокого и экстремально высокого уровней загрязнения и принимать на основе полученной информации управляющие решения.

расширенный перечень контролируемых показателей качества окружающей среды и включение в их состав ряд загрязняющих веществ, рекомендованных ВОЗ для контроля качества атмосферного воздуха: приземный озон, мелкодисперсная пыль (PM10 и PM2,5), ПАУ, летучие органические соединения.

Опытная эксплуатация СКЭМ завершена с положительными результатами и приказом Росгидромета с апреля 2013 г. система введена в постоянную эксплуатацию. Полученный практический опыт по созданию автоматизированных региональных систем мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды, несомненно, будет востребован в рамках модернизации государственной системы мониторинга окружающей среды в различных регионах РФ.

Ларина Н.С., Меркушина Г.А., Меньщиков А.Н.

Тюменский государственный университет, г. Тюмень, nslarina@yandex.ru

Торф как объект анализа, представляет собой сложную систему, состоящую из органической, минеральной частей и живых организмов. Эти части не изолированы друг от друга; они находятся в тесном и постоянном взаимодействии. При этом органическое вещество является одним из важнейших факторов, определяющих поведение тяжелых металлов в почве и их доступность для растений. Органические соединения в почве способны образовывать с ТМ различные по растворимости комплексы, поэтому способность почв связывать металлы или содержать их в растворенном виде сильно зависит от характера и количества органического вещества. Основными продуктами взаимодействия являются простые соли – гуматы и фульваты тяжелых металлов, а также комплексные и внутрикомплексные (хелатные) металлосодержащие соединения. Прочность связи ТМ в этих соединениях неодинакова.

Для оценки органоминеральных взаимодействий Mn и Fe из разреза верхового торфяника Топорковский рям (Омская область) были отобраны образцы верхового и низинного торфа. Зольность верхового торфа составляет $2,3 \pm 0,1$ %, низинного $6,9 \pm 0,4$ %. Исследуемые пробы торфа были подвергнуты последовательному фракционированию по методике И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой. Среднее содержание гуминовых кислот (ГК) в образцах верхового торфа исследуемого торфяника составляет $3,0 \pm 0,9$ %, фульвокислот (ФК) – $16,3 \pm 3,3$ % в пересчете на воздушно - сухую почву. Концентрация гуминовых и фульвокислот в пробах низинного торфа составляет $6,5 \pm 1,9$ % и $9,5 \pm 2,8$ % соответственно. В полученных фракциях была определена концентрация железа и марганца. По данным исследования 42% марганца и 38% железа, связанных с органическим веществом в верховом торфе, находятся в виде гуматов 1-й фракции (свободная и связанная с подвижными полуторными окислами) и 3-й фракции (связанная с глинистыми минералами и устойчивыми полуторными окислами). Гуматы железа низинного торфа находятся на уровне не более 8%, тогда как концентрация гуматов марганца составляет более 49% от связанных с органическим веществом рассматриваемых элементов. Содержание, как железа, так и марганца в низинном торфе определено в составе фракций фульвокислот свободных и связанных с полуторными оксидами (64% и 40% железа и марганца соответственно), а также фракции, связанной с глинистыми минералами и устойчивыми полуторными окислами (28% и 10% железа и марганца соответственно).

Таким образом, соотношение гуматов и фульватов марганца в образцах верхового и низинного торфа находится на одном уровне. Связывание железа в низинном торфе происходит в основном фульвокислотами, тогда как в верховом торфе гуматы и фульваты железа присутствуют в равной степени.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (ГК №14.В37.21.1900); грантов РФФИ №11-05-01173-а.

Зевакин Е.А.

ГЕОХИ РАН им. В.И.Вернадского, Москва, Zevakin@geokhi.ru

Центральная часть выполняет в современных аналитических комплексах (АК) большое количество функций [1]. Причём, чем сложнее АК, тем больше этих функций. Нагрузка на центральную часть велика, поэтому возникает вопрос о дозировании и упорядочивании её.

Разными путями решается данная задача.

Во-первых, сама центральная часть может быть организована по иерархическому принципу. Должно быть ядро (или несколько ядер), выполняющее самые главные, основные задачи, и периферия самой центральной части, которая снижает основную долю нагрузки на центральную часть. Во-вторых, снять нагрузку с центральной части могут и периферийные структуры всего АК [2].

Практически, периферийная структура АК выполняет всю необходимую работу по поддержанию в нужном состоянии всего АК и попутно помогает решать основную (стратегическую) задачу АК. Одна из важнейших задач – поддержание безопасности как всего АК, так и его отдельных структур. От того, как будет решена эта задача, во многом зависит и выполнение функций АК. Система безопасности также построена по иерархическому принципу, начиная с безопасности самых элементарных структур и заканчивая глобальной безопасностью всего АК.

Например, если рассматривать безопасность самолёта, то необходимо иметь ввиду, что здесь важна безопасность каждого элемента, поэтому существует сложнейшая система безопасности, которая отслеживает, сканирует весь самолет, вводит корректировки в соответствующие подсистемы. Система безопасности самолёта отслеживает такие вопросы, как состав и наличие топлива, режимы работы и состояние двигателей, соблюдение курса, тангажа и высоты полёта, скоростной режим, физическое состояние несущих конструкций, температурные режимы, состояние внешней обстановки и т.д.

Периферийные структуры выполняют практические задачи, которые способствуют центральной системе оценить вероятность того или иного события, прогнозировать влияние этих событий на состояние АК, определить необходимость применения упреждающих и защитных мер [4].

Происходит непрерывное взаимодействие центральной части АК и периферийных структур. Центральная часть получает самую важную, основную информацию о текущих событиях, основные результаты практической работы, перерабатывает эту информацию и выдаёт соответствующие указания периферийным структурам и системам обеспечения связи для непрерывного сканирования состояния связи, организации новых маршрутов связи, трассировки прохождения информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зевакин Е.А. Аналитические комплексы и физико-химические исследования в науках о Земле // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле: материалы десятой международной конференции.- Москва, 2009, - С. 133.
2. Зевакин Е.А. Структура аналитических комплексов для физико-химических исследований в науках о Земле // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле: материалы десятой международной конференции.- Москва, 2009, - С. 144.
3. Зевакин Е.А. Чувствительные элементы аналитических комплексов: структура, функционирование, проектирование // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле: материалы десятой международной конференции.- Москва, 2009, - С. 148.
4. Согомонян Е.С., Слабоков Е.В. Самопроверяемые устройства и отказоустойчивые системы. М., «Радио и связь», 1989.

Зевакин Е.А.

ГЕОХИ РАН им. В.И.Вернадского, Москва, Zevakin@geokhi.ru

Любая аналитическая работа (научно-исследовательская работа, промышленное производство, технологические процессы и т.д.) разделяется на две основные части:

- 1) аналитическая часть: методика, подход, предыдущий опыт, алгоритм действий и т.д.; этой частью занимается учёный-аналитик, который, обладая определённым опытом и используя соответствующий инструментарий, получает необходимый результат;
- 2) инструментальная часть: приборы, оборудование, установки, приспособления, оснастка и т.д.

Если переложить всю работу учёного-аналитика на применяемое оборудование с целью получения оптимального результата в кратчайшие сроки с минимальными затратами, то такое оборудование можно назвать аналитическим комплексом (АК) [1],[2].

При разработке АК в первую очередь рассматривают функции этого АК (они сложные и их много). В процессе проектирования необходимо предусмотреть проведение аналитической работы по подбору параметров отдельных элементов АК, выбору оптимальных режимов, а также проведение самоорганизации и структурирования систем АК для достижения поставленной перед АК цели с максимальной эффективностью [3].

Независимо от характера и назначения АК предлагается единый принципиальный подход к их разработке и проектированию. Суть этого метода состоит в системном подходе [4], представляющем направление методологии научного познания, в основе которого лежит рассмотрение объекта как системы, ориентация исследователя на раскрытие целостности объекта, на выявление многообразия типов связей в нём и сведение их в единую теоретическую картину.

В начале разработки подробно изучается процесс или явление, для моделирования и исследования которого необходимо разработать АК. Рассматриваемый процесс или явление представляется в виде отдельных процессов, которые, в свою очередь, делятся на ещё более мелкие процессы и т.д. Такое деление можно производить на много уровней, если это необходимо. Этот этап, по сути дела, представляет собой анализ рассматриваемого процесса [3].

Следующим этапом является разработка системы для реализации каждого процесса. Причём, для реализации конкретного процесса можно предложить несколько вариантов систем. Имеется два поля: поле процессов и поле систем. Необходимо выбрать из поля систем наиболее эффективные системы для реализации соответствующих процессов. Система считается эффективной, если в результате её применения получают оптимальное значение необходимого параметра при минимальных затратах ресурсов.

На очередном этапе системного подхода производится синтез разработанных систем в единый комплекс с помощью введения соответствующих связей [3]. Наконец, заключительный этап посвящается проведению процессов проверки и увязки параметров систем для повышения эффективности АК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зевакин Е.А. Аналитические комплексы и физико-химические исследования в науках о Земле // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле: материалы десятой международной конференции.- Москва, 2009, - С. 133.
2. Шаумян Г.А. Комплексная автоматизация в машиностроении и её экономическая эффективность. «Вестник Академии наук СССР», № 7, 1957.
3. Волчкевич Л.И. и др. Автоматы и автоматические линии. Ч.1. Основы проектирования. Под. ред. Шаумяна Г.А. Учебное пособие для вузов. М., «Высшая школа», 1976.

4. Большой энциклопедический словарь. Под. ред. А.М.Прохорова. М., научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 2004.

№ 549

«ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОЛЕЙ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ И АЛКИЛПИРИДИНИЯ В МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Кулапина Е.Г., Погорелова Е.С.

Саратовский Государственный Университет им.Н.Г.Чернышевского, Институт химии, Саратов, e-mail: kulapinaeg@mail.ru, jewel89@mail.ru

Определение катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в различных объектах значительный практический интерес. Наиболее широко КПАВ используются в кондиционирующих образцах, как антисептики, дезинфицирующие вещества и консерванты в лекарственных препаратах. КАТАПАВ предназначены для использования в качестве активной основы в производстве дезинфицирующих средств широкого назначения, в составах для консервации древесины, обработки воды, в качестве функциональных добавок в производстве технических моющих средств, товаров бытовой химии, текстильно-вспомогательных веществ, композиций для обработки кожи и меха, лакокрасочных материалов, синтетических каучуков, а также в составах для нефтегазодобычи. Потенциометрические твердоконтактные селективные сенсоры в составе мультисенсорной системы типа «электронный язык» позволяют экспрессно определять КПАВ в различных объектах с использованием доступной и дешевой аппаратуры.

В работе исследовали хлориды алкилпиридиния $C_nH_{2n+1}C_5H_4NCl$ ($n=10-18$) и тетраалкиламмония: бензилдиметилдодецил-, бензилдиметилтетрадецил-, диметилдистеариламмония. В качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) пластифицированных поливинилхлоридных мембран сенсоров, селективных к катионным ПАВ, использовали ионные ассоциаты тетрафенилбората и додецилсульфата с солями алкилпиридиния и тетраалкиламмония.

Селективность мембран КПАВ-сенсоров на основе различных ЭАК оценивали методом смешанных растворов и бионных потенциалов. Полученные коэффициенты селективности варьируются в интервале 0,7 – 1,2, что свидетельствует о неселективности электродов.

Линейность электродных функций твёрдоконтактных сенсоров сохраняется в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-4}$) – $5 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-6}$) М.

Мультисенсорная система типа «электронный язык» предложена для отдельного определения гомологов алкилпиридиния и тетраалкиламмония в 3-х и 4-х компонентных смесях. Исследуемые твёрдоконтактные сенсоры проявляют высокие параметры перекрёстной чувствительности (S_{cp} – средний наклон электродных функций, F – фактор неселективности, K – фактор воспроизводимости): $47 < S_{cp} < 61$; $23 < F < 16$; $20 < K < 60$, следовательно, могут быть применены в мультисенсорных системах типа «электронный язык»

Для анализа 3-4 компонентных смесей гомологов ПАВ использовали массивы из 12 сенсоров. Концентрационные диапазоны КПАВ варьировались в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М в различных соотношениях. Аналитические сигналы от массивов сенсоров обрабатывали методом искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибок. Полученные данные были случайным образом разделены на калибровочный (30-55 смесей), валидационный (10-30) и тестовый (7-15) наборы.

Относительные погрешности определения гомологов ПАВ в 3х и 4х-компонентных модельных смесях составляют 5 – 10%. Также был определен состав технических препаратов КАТАПАВ (гомологов тетраалкиламмония). Правильность определения контролировали методом «введено-найдено» и потенциометрическим титрованием раствором тетрафенилбората натрия.

СОРБЦИЯ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

Погорелова Е.С., Кулатина Е.Г.

Саратовский государственный университет, г. Саратов, jewel89@mail.ru

В последние годы синтезирован новый тип минерального наноразмерного наполнителя – полититанат калия (ПТК) общей формулы $K_2O \cdot nTiO_2$. К числу перспективных наполнителей полимерных композитов относятся субмикроразмерные ПТК, обеспечивающие повышение эксплуатационных свойств композитов на основе различных полимерных матриц. Субмикродисперсная структура этих соединений обеспечивает создание металл-матричных, стекло-матричных и керамических композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами. Для модификации морфологии поверхности полититанатов и расширения области их применения в качестве добавок используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), благодаря их способности сорбироваться на границах раздела фаз. Перспективно использование титанатов калия в производстве огнеупорных и теплоизоляционных материалов, теплозащитных и огнезащитных красок и покрытий, материалов и изделий для автомобилестроения.

В настоящей работе была количественно изучена сорбция катионного ПАВ цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) на поверхности и в объеме ПТК. Для контроля содержания ЦТАБ, сорбированного полититанатом калия, использовали метод потенциометрического титрования; индикаторный электрод – твердоконтактный сенсор с поливинилхлоридной пластифицированной мембраной на основе ионного ассоциата тетрафенилбората цетилпиридиния; титрант – тетрафенилборат натрия. Расчет содержания ЦТАБ в суспензии ПТК проводили по кривым титрования.

Изучение сорбции ЦТАБ полититанатом калия проводили при варьировании условий перемешивания (стационарные условия и механическое перемешивание) и концентрации ПАВ ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М). Установлено, что сорбция достигает максимального значения (85 – 100% при перемешивании и 52 – 94% в стационарных условиях) за 2-3 часа, затем происходит частичная десорбция ЦТАБ с поверхности ПТК. Предположительно десорбция происходит из-за изменения морфологии поверхности ПТК и преданию его нанокристаллам слоистой структуры. Равновесие в системе ЦТАБ-ПТК устанавливается за 20 часов. Количество ПАВ, адсорбированного полититанатом калия к моменту равновесия, составляет 52-80%.

Величину удельной адсорбции ЦТАБ на поверхности ПТК вычисляли по формуле: $\Gamma = (C_{нач.} - C_{равн.})V/m$, моль/г, где где m – навеска ПТК, г; V – объем раствора, взятый для адсорбции, мл; $C_{нач.}$ – молярная концентрация ЦТАБ в растворе до адсорбции; $C_{равн.}$ – молярная концентрация ЦТАБ в растворе после адсорбции. Значения Γ в момент равновесия представлены в табл.

Таблица. Удельная адсорбция ЦТАБ на поверхности ПТК ($n=3$, $p=0,95$).

Постоянное перемешивание		Стационарные условия	
$C_{исх. ЦТАБ}, M$	$\Gamma, \text{ моль/г}$	$C_{исх. ЦТАБ}, M$	$\Gamma, \text{ моль/г}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$

Таким образом, значение Γ не зависит от условий перемешивания, а обработка полититаната калия катионным ПАВ позволяет изменить морфологию поверхности ПТК и снизить склонность его частиц к агломерации, что приведет к улучшению эксплуатационных характеристик полититаната калия.

№ 551**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ**

Грибов Л.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им В.И.Вернадского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19.*

E-mail: l_gribov@mail.ru

Обсуждается вопрос об аналитической задаче проектирования эксперимента, т.е. об априорном планировании состава оборудования и ожидаемой точности анализа многокомпонентных смесей веществ. Подчёркивается, что такое проектирование наиболее перспективно в тех случаях, когда анализ базируется на фундаментальных характеристиках молекул, непосредственно связанных с их строением. Наиболее привлекательным для решения подобных задач являются методы оптической спектроскопии и ЯМР.

Обсуждается вопрос о такой математической обработке экспериментальных результатов, при которой происходит разложение суммарных на составляющие с одновременной оценкой возможной погрешности результатов. Указывается, что наиболее полное представление о результате анализа получается только в том случае, когда он представляется в виде гистограмм распределений измеряемых величин.

Специально обсуждается вопрос об анализе в тех случаях, когда эксперимент задаётся в виде нечёткого множества. Показывается, что в этом случае, как измеряемые спектры сумм веществ, так и спектры индивидуальных компонент математически могут быть представлены в виде прямоугольных матриц. Указывается, каким образом на основе сочетания методов теоретической и экспериментальной спектроскопии могут быть проведены определения абсолютных концентраций компонент смеси без использования образцов стандартного состава. Рассматривается вопрос об обработке, как простых двумерных спектров, так и многомерных, когда сигнал зависит от нескольких внешних факторов.

В качестве примера приводятся так называемые синхронные спектры люминесценции и зависящие от времени спектры, отвечающие фотохимическим реакциям.

№ 552

КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ОСНАЩЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

Ведутенко В.В., Нежинская Е.Н.

Группа компаний «ИнтерАналит», г. Москва, info@analyt.ru

Современное аналитическое приборостроение – это одна из наиболее быстро развивающихся отраслей. Такой темп развития в первую очередь связан с востребованностью аналитических приборов в таких важных областях, как обеспечение безопасности и качества пищи и лекарственных средств; экологический анализ воды, воздуха и почвы, с каждым годом ужесточаются требования к контролю безопасности продукции. Широкое применение аналитические приборы получили в металлургии, нефтегазовой отрасли и машиностроении.

Учитывая все более высокие требования к качеству анализа и расширению круга определяемых параметров, актуальна не только поставка хорошего оборудования, а в первую очередь комплексных решений: методическая поддержка, пробоподготовка, и аналитический прибор, который подобран под задачу.

Группа компаний «ИнтерАналит» уже более 12 лет предлагает своим клиентам лучшие комплексные решения для аналитических задач любой сложности. Главной особенностью является не просто подбор аналитического оборудования, но и разработка аналитических методик, обучение персонала, инсталляция и обслуживание приборов, тщательно подобранных для спектра решаемых задач, профессиональное сервисное и методическое обслуживание. Все это позволяет нашим клиентам получить лабораторию, отвечающую строгим требованиям современной аналитической химии.

Являясь генеральным дистрибьютором корпорации Shimadzu (Япония) – одного из ведущих мировых производителей аналитического оборудования - ГК «ИнтерАналит» предлагает полный спектр аналитических приборов для исследований в практически любой отрасли.

Важную роль в науке и производстве сегодня играет и совершенствование методов пробоподготовки, являющейся важной частью работы современной лаборатории. ГК «ИнтерАналит» - эксклюзивный российский дистрибьютор компании SEM Corp. (США) - крупнейшего производителя лабораторных микроволновых систем для пробоподготовки, производственного контроля и органического синтеза.

№ 553
ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ *

*Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В.,
Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

15 февраля 2013 г примерно в 9 ч. 22 мин. местного времени многими жителями Курганской, Тюменской, Свердловской и Челябинской областей наблюдался мощный болид. 19 февраля ГЕОХИ РАН направило в район падения экспедицию для сбора метеоритных фрагментов. После доставки образцов институт, был проведен их комплексный анализ (минералогический, элементный и изотопный и дана их геохимическая интерпретация).

Большая часть (2/3) собранных фрагментов состоит из светлого материала имеющего хондритовую структуру. Средний размер хондр около 0.93 мм. Такие крупные хондры характерны для LL хондритов. Примерно треть собранных фрагментов состоит из ударно-расплавной брекчии, состоящей из почерневших хондритовых обломков в тонкозернистой матрице.

Химический состав исследуемого метеорита определялся с использованием нескольких методов: рентгеноспектральный микроанализ (химический анализ минеральных фаз и их однородность), ИСП-МС, ИСП-АЭС (основные и следовые элементы), РФА (основные элементы), трековый анализ (делящиеся элементы). Для определения ряда элементов методом ИСП-АЭС (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, P и Ti и др.) использовали химическое разложение и концентрирование, в частности, Au, Pd, Pt, Ir. Комплексообразование разных методов повысило надежность анализа и достоверность геохимических выводов. На основании результатов анализа построены корреляционные зависимости содержания редкоземельных элементов, халькофильных, сидерофильных элементов по отношению к хондритам.

Результаты факторного анализа показали высокую степень корреляции его состава с хондритами LL- и L-типов, а низкое содержание металлического железа, позволяет уверенно отнести метеорит Челябинск к LL-группе. Детальный анализ показал, что метеорит относится к группе LL5 обычных хондритов, характеризуясь умеренной степенью ударного метаморфизма. Исследованные образцы метеорита при общем сходстве с составом LL-хондритов показывают некоторое обеднение платиноидами, обогащение K, Ag, Bi и характеризуются несколько повышенным содержанием тяжелых редкоземельных элементов и Eu.

Как упоминалось, метеорит Челябинск содержит значительное (около одной трети объема) количество ударно-расплавного материала. Этот материал по составу близок к основной части метеорита. Результаты изотопного анализа (Sm/Nd и Rb/Sr) позволяют предполагать, что ударное событие в истории образования метеорита произошло по Sm/Nd изотопным данным приблизительно 290 млн. лет назад.

Статья опубликована в специальном выпуске журнала Геохимия (2013), №6, стр. 580-599.

*Бурмистрова Н.А., Перфилова О.А., Дюеркон А.**

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
naburmistrova@mail.ru*

**Университет г. Регенсбург, Германия*

В настоящее время большое количество исследований направлено на изучение процессов происходящих в биологических системах. Одним из направлений в этой области является изучение процессов образования и роли активных форм кислорода, в том числе пероксида водорода, в регуляции внутриклеточных процессов. Необходимость детектирования H_2O_2 обусловлена с одной стороны, тем, что он является индикатором окислительного стресса и воспалительных процессов в организме, а с другой стороны, выполняет функции сигнальной молекулы. Несмотря на значительное число известных методик и тест систем для определения H_2O_2 , актуальной остается задача их совершенствования в направлении повышения чувствительности, стабильности и воспроизводимости результатов, биосовместимости, а также снижения стоимости, упрощения процедуры анализа. Нами рассмотрены возможности и перспективы применения флуоресцентных зондов для определения H_2O_2 в биологических объектах. Интерес к флуоресцентным зондам основанных на явлении фотоиндуцированного переноса электронов (ФПЭ) обусловлен возможностью разработки аналитических методик с высокими аналитическими характеристиками, а также обратимостью окислительно-восстановительных процессов полезных при разработке сенсорных систем. Существенное достоинство этого ряда соединений - возможность объяснения и прогнозирования их свойств методами компьютерной химии, а, следовательно, целенаправленный синтез реагентов с заданными свойствами.

Исследована возможность применения флуоресцентного зонда HP Green, основанного на явлении ФПЭ, и включенного в полиуретановый полимерный коктейль для определения H_2O_2 в формате микропланшета (V-лунки) методом флуоресцентной спектроскопии. Установлено, что ферментативное окисление HP Green позволяет определять микромолярные концентрации H_2O_2 на уровнях до 300 мкМ с ПО 10 мкМ. Проведенные исследования позволили разработать методику высокопроизводительного скрининга H_2O_2 в растворах с физиологическими значениями pH, которая характеризуется малым временем отклика (10-20 мин), низкой себестоимостью и возможностью трехкратного использования системы. Методика успешно апробирована для анализа реальных биологических образцов при использовании стандартного оборудования (GENios Plus MTP, Tecan), показана возможность неинструментального распознавания сигнала сенсорной панели по значениям RGB.

Для объяснения поведения HP Green проведено теоретическое квантово-химическое изучение (программный пакет Firefly, приближение V3LYP6-31**) геометрического строения и электронных характеристик HP Green в молекулярном, протонированном и окисленном состоянии, а также его фрагментов и сходного по строению аналога. Исследованы направления протонирования HP Green и установлено, что распределение заряда на атомах азота не позволяет однозначно указать положение присоединения протона. Сопоставление значений энергий граничных орбиталей рецептора и флуорофора в различных состояниях хорошо согласуются с теорией ФПЭ и полученными экспериментальными данными, что открывает возможность предсказания эффективности явления ФПЭ на основе теоретического прогноза для соединений с аналогичным строением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-92699-ИНД_а.

№ 555
СОСТОЯНИЕ И ЗАДАЧИ ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
В РОССИЙСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ

Шеховцова Т.Н.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия, e-mail: tnshekh@yandex.ru*

Вступление российских вузов в новую стадию реформирования высшего образования – обязательный переход на двухуровневую схему обучения «бакалавр – магистр» (в некоторых случаях «специалист по направлению 020201 Фундаментальная и прикладная химия») по образовательным стандартам третьего поколения требует осмысления состояния подготовки профессиональных химиков-аналитиков в различных университетах страны, понимания того, каких выпускников готовит каждый вуз, какие кафедры обучают студентов аналитической химии; по каким программам и учебным планам; какие учебные дисциплины химико-аналитической направленности должны изучать студенты; какие специальные курсы (обязательные и по выбору) читают будущим бакалаврам и магистрам; по каким учебникам занимаются и на каком оборудовании работают в практикумах современные студенты и т.д. Эти и многие другие вопросы поставлены в анкетах, направленных Комиссией по преподаванию аналитической химии ИСАХ РАН, классическим, техническим, технологическим, медицинским, сельскохозяйственным университетам и другим вузам весной этого года.

В докладе будут обсуждены итоги проведенного анкетирования, обобщена и проанализирована полученная информация, обсуждены изменения в преподавании аналитической химии и подготовке профессиональных аналитиков, накопившиеся проблемы и тенденции, возможные пути улучшения ситуации.

Золотов Ю.А.

Химический факультет Московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Химфак МГУ

zolotov@analyt.chem.msu.ru

Неопубликованный результат исследований – это, как известно, еще и не результат. Существенно и то, где опубликовать полученные данные, на каком языке. Статья, напечатанная на русском языке в нереферируемом издании, практически погибает. Пополнив список публикаций автора, будучи в лучшем случае использована в его диссертации, в большой науке она следа не оставит. Между тем мы хотим, чтобы наши ученые делали хорошие научные работы, получали важные и интересные результаты. Мы хотим, чтобы российская наука вносила весомый, крупный вклад в науку мировую. Мы хотим, чтобы достижения нашей науки обогащали человеческое знание и, по возможности, приносили пользу. Но о наших достижениях должно быть известно, они не должны пройти мимо мирового научного потока. Сами исследователи, их учреждения, области науки и страна в целом – все заинтересованы в укреплении позиций нашей науки, улучшении её имиджа, в признании отдельных учёных. Мы не должны давать возможность нашим коллегам, участникам всеобщего соревнования умов, пренебрегать нашими результатами сознательно или, чаще, конечно, бессознательно, просто потому, что они опубликованы на русском языке в вестнике периферийного университета и не отражены в реферативных журналах, в серьезных базах данных, индексах цитирования и т.д. Тот факт, что большое число научных работ в России публикуется в изданиях, не сканируемых мировыми информационными службами, объективно наносит ущерб нашей науке. Скажем, индексы цитирований рассчитываются без учета этих публикаций (а в них множество ссылок), поэтому индексы цитирований российских ученых заведомо сильно занижены уже по одной этой причине.

Региональные и ведомственные издания, не получающие выхода в мировой научный поток, должны либо добиваться такого выхода, либо не использоваться как научные издания. Скажем, вестник университета может служить информационным журналом, отражать жизнь вуза, публиковать статьи общего характера, научно-популярные сообщения, но не оригинальные научные работы. Кстати, в большинстве стран и нет таких научных изданий. Разве слышали мы о таких научных журналах, как бюллетень Кембриджского университета или вестник Массачусетского технологического университета? Соответственно, исследователи должны избегать таких журналов, равно как и сборников научных работ, которые большей частью тоже в мировой информационный поток не попадают. Увы, статьи на русском языке мало кто читает, как и на японском, китайском, португальском, хинди, турецком, польском и даже на французском, испанском и итальянском. Значит, публикуясь только на русском языке, мы обрекаем себя на неизвестность. Страдаем не только мы сами как авторы, как ученые, падает авторитет российской науки, падает авторитет России. Кто же больше патриот: кто печатается на русском языке или кто часто посылает свои статьи в авторитетные международные и иностранные журналы, выходящие на английском языке? Или в наши журналы, которые переводятся. Мне кажется, что ответ ясен.

Нравится ли нам это или не нравится, но английский язык, как в свое время латынь, давно стал общим языком научного сообщества. Немцы и испанцы, японцы и поляки, в патриотизме которых кто бы сомневался, свои национальные журналы, издававшиеся на национальных языках, либо превращают в международные англоязычные, либо вообще закрывают, предоставляя своим ученым возможность печататься в международных англоязычных журналах.

Статьи у нас иногда публикуют не столько для того, чтобы о содержащихся в них результатах узнал научный мир, сколько для обеспечения самого факта опубликования. Нужно иметь публикации перед защитой диссертации; нужно, чтобы список публикаций пополнялся перед аттестацией, чтобы прилично выглядел отчет по гранту или служебный годовой отчет. Мы подчас сталкиваемся с ситуацией, когда основной целью является не собственно развитие науки в чистом виде, чему способствует широкая информация через солидные журналы, а цели превходящие. Это в некоторых случаях стимулирует измельчение публикаций, увеличение их числа ради числа, нередко в ущерб качеству. В XIX веке и первой половине XX столетия не заботились о числе публикаций, оценивали реальный вклад в науку, а внесен ли этот вклад одной статьей или несколькими, или целой серией, не имело значения. Библиометрические данные, конечно, полезны, но они не должны быть единственным критерием оценки ученого или коллектива, учреждения, области науки и т.д. Самым лучшим критерием оценки был и остается метод экспертных оценок, несмотря на исходно заложенный в нем субъективный фактор.

Список журналов ВАК сам по себе пока нужен, по своей идее он направляет течение в сторону наиболее солидных изданий, и это правильно. Но в том виде, какой в настоящее время приобрел список ВАК, он не выполняет той задачи, для решения которой был предназначен. Он получился слишком обширным, в нем много журналов, которые едва ли могут обеспечить необходимый научный уровень. Руководители журналов делали все возможное, чтобы их детище попало в список, и ВАК часто им не отказывала. В настоящее время в списке журналов ВАК несколько сот наименований, а для определения индекса цитирований, скажем фирмой Thomson Reuters обрабатывается не более 150-170 отечественных изданий, в основном это журналы, издаваемые Академией наук. Расхождение очевидно.

№ 558
К АНАЛИТИЧЕСКОМУ ОБЕСПЕЧЕНИЮ РАБОТ
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ МОНИТОРИНГУ

Глухов Г.Г

*Физико-технический институт Томского политехнического университета, г. Томск,
E-mail: lab31radcontrol@rambler.ru, lrk31@tpu.ru*

Лаборатория № 31 «Радиационный контроль» Физико-технического института Томского политехнического университета обладает уникальным комплексом для работ по обследованию нефтегазодобывающих предприятий, которые оказывают влияние на экологическую обстановку региона.

Лаборатория находится на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т с мощностью 6 МВт с плотностью потока до $1,2 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см².с.

Лаборатория оснащена спектрометрическим оборудованием РЭУС-II-4, УРС-06/07, МКС-01А «МУЛЬТИРАД-АС», различными средствами измерения мощности экспозиционной дозы (МЭД) на испытательном оборудовании.

Все исследовательское оборудование аттестовано соответствующими организациями ФГУП «ВНИИФТРИ» и Томским ЦСМ.

Лабораторией используется методика дозиметрического контроля для измерений МЭД гамма-излучения на объектах нефтегазодобывающего комплекса. На правах разработчика методики, при практическом выполнении исследований, мы считали возможным незначительные отступления от общепринятых требований, не вносящих искажения в достоверности полученных результатов. Обычно, это связано с большим разнообразием технологических процессов первичной подготовки нефти на отдельных предприятиях.

При выборе контрольных точек для измерения МЭД на объектах цехов первичной подготовки нефти мы руководствовались следующими соображениями, основанными на предыдущем опыте:

- радионуклиды поступают на вход установок первичной подготовки с жидкостью (вода, нефть);

- выделение, осаждение естественных радионуклидов совместно с другими металлами (железо) происходит в силу резкого изменения физико-химических условий, в первую очередь в устройствах предварительного отбора газа, компенсационных трубах, в установках быстрой сепарации, в нефтегазосепараторах, в отстойниках, в резервуарах временного содержания нефти. Их прохождение через эти установки до комплексной системы узлов учета, насосных маловероятно и обычно повышенного фона на этих узлах не обнаруживается.

Максимальная активность осадков наблюдается в нижней части упомянутых аппаратов и резервуаров.

Исходя из этого, количество контрольных точек измерений на технологическом оборудовании ограничено участками возможного накопления естественных радионуклидов.

Литература:

Федеральный закон Российской Федерации от 11 июля 2011г. № 190-ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».

К.Г. Боголицын

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова, Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, k.bogolitsin@narfu.ru, bogolitsyn@iepn.ru

Несомненным приоритетом совершенствования форм «опережающей» подготовки специалистов в области химического анализа и экологического контроля является внедрение в образовательный процесс инновационных научно-образовательных принципов: получение новых знаний через научный поиск. Такой подход полностью согласуется с принятой «Стратегией развития арктической зоны РФ и обеспечения национальной безопасности на период до 2020г.» и Программой её реализации, а также Программой развития Северного Арктического федерального университета и программами РАН. Ключевым моментом в данных документах является подготовка специалистов и проведение научных исследований по научному направлению «Комплексная оценка экологического состояния арктических и субарктических территорий в условиях изменения климата, глобальных природных и техногенных воздействий». Организация и проведение в 2012 и 2013 гг. экспедиций «Арктический плавучий университет», где в тесном сотрудничестве работают ведущие учёные, специалисты, аспиранты и студенты как раз и решает эти задачи. В итоге у молодых исследователей, участников рейса формируется комплексное представление об Арктике и актуальных задачах, связанных с освоением данного региона. В ходе экспедиции выполняются комплексные океанографические, гидрохимические, физико-химические, метеорологические, радиологические и сейсмологические, биологические и другие исследовательские работы на акватории Белого и Баренцева морей Северного Ледовитого океана, материковых и островных территориях.

Во время экспедиции 2012г. участники прошли на научно-исследовательском судне «Профессор Молчанов» более 8300 км по Белому и Баренцевуморям, изучили природную среду 8 арктических островов: острова Гукера и Нортбрука архипелага Земля Франца-Иосифа; острова Северный, Оранские, Баренца архипелага Новая Земля, остров Колгуев. Пересекли 80-ую широту в северном направлении. Отработали 130 станций на 14 гидрологических разрезах. Отобрано и проанализировано 8300 проб.

Во время экспедиций 2013г. планируется проведение эколого-аналитических исследований в акватории Белого, Баренцева и Карского морей, архипелага Шпицберген, о. Земли Франца Иосифа, о. Новая Земля, о. Врангеля и т.д.

Наряду с научными исследованиями программа экспедиций включает и большой образовательный блок (72 часа), предусматривающий проведение лекционных занятий по ключевым вопросам экологического мониторинга арктических территорий, практических занятий по освоению новых методик и приборов для проведения исследований, семинарных занятий, контрольных мероприятий.

Инновационный проект «Арктический плавучий университет» уже сейчас вызвал большой мировой интерес. Заинтересованность учёных в подобных комплексных научно-образовательных экспедициях проявили не только ведущие научные и образовательные центры России, но и ведущие международные центры и университеты, занимающиеся вопросами исследования Арктики. Несомненно, интеграция всех сил будет способствовать решению вопросов устойчивого развития арктического региона, а также соответствует задачам геополитического и геоэкономического позиционирования России в северных широтах.

№ 560

«ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ И АМИНОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ»

Рыбакова Е.В.

*Представительство «Абакус ГмбХ», Германия
(Дистрибьютор Dionex Corp. в России и СНГ)*

127106, Москва, Гостиничный пр-д, 4Б, офис 413, (495)7265540, lab@abacus-lab.ru

Ионохроматографическое определение катионов щелочных и щелочно-земельных металлов заметно меньше цитируется в литературе, чем публикаций, связанных с определением анионов. Но, несмотря на это, ионная хроматография является достаточно эффективным методом определения металлов. Метод ионной хроматографии в отношении катионов обычно характеризуются высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью анализа. Используются как двухколоночный, так и одноколоночный варианты ионной хроматографии.

Для определения катионов щелочных металлов и аммония обычно используют элюенты с низкой элюирующей способностью, поскольку эти катионы удерживаются на катионообменнике слабо. Сродство катионов к одному и тому же сорбенту увеличивается с повышением заряда исследуемого катиона.

Совместно с неорганическими катионами можно определять также органические катионы. Так, амины, благодаря наличию неподеленной пары электронов у атома азота легко присоединяют протон или кислоты Льюиса. Их основность проявляется в водных растворах, таким образом, на катионообменнике амины разделяются в виде катионов.

Амины также определяют как в двухколоночном, так и в одноколоночном варианте ионной хроматографии. Элюентами служат обычно растворы минеральных кислот, обладающие более высокой элюирующей способностью.

Для катионов одинакового заряда сродство к катиониту связано с радиусом гидратированного катиона, в случае аминов дополнительную роль играет геометрия и гидрофобность иона.

При выборе сорбента для одновременного определения неорганических и органических катионов предпочтение было сделано в пользу полимерных сорбентов на основе стиролдивинилбензола с различными функциональными группами, но и сорбенты на основе силикагеля также были исследованы для этих целей.

Данная работа показала принципиальную возможность одновременного определения катионов различной природы методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием, а также были подобраны условия ионохроматографического разделения катионов и аминов при разных соотношениях концентраций неорганических и органических катионов при совместном присутствии в пробе.

№ 561

«КАПИЛЛЯРНАЯ ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: ОТ ТЕОРИИ К РУТИННОМУ ПРИМЕНЕНИЮ»

Рыбакова Е.В.

*Представительство «Абакус ГмбХ», Германия
(Дистрибьютор Dionex Corp. в России и СНГ)*

127106, Москва, Гостиничный пр-д, 4Б, офис 413, (495)7265540, lab@abacus-lab.ru

Капиллярная Ионная хроматография – это вариант Ионной хроматографии, при котором используются капиллярные колонки (колонки внутренним диаметром 0,2 – 0.6 мм) и хроматографическая система с минимизированными объемами жидкостного тракта, микронасосом, микроинжектором и капиллярным кондуктометрическим детектором.

Повышение эффективности хроматографического разделения и чувствительности определения при переходе от аналитических колонок к микро, а теперь уже и к капиллярным с точки зрения теории исследовано и доказано давно. Но только теперь современное развитие колоночной технологии, техники и программного обеспечения позволили более года назад представить на мировой рынок первую капиллярную ионохроматографическую систему ICS5000, компании Dionex, США.

Dionex является создателем революционной технологии – безреагентной ионной хроматографии. С такой технологией нет необходимости в каких-либо реагентах для выполнения хроматографирования. Используя же капиллярные колонки в варианте безреагентной ионной хроматографии – сокращаются эксплуатационные расходы еще почти в 100 раз.

Капиллярная ионохроматографическая система потребляет только 15 мл деионизированной воды в сутки (5,2 л в год), а картридж генератора элюента работает непрерывно 18 месяцев без замены. Это значит, что можно использовать непрерывно работающий прибор 18 месяцев, не применяя реагенты и анализировать пробы, объемом только 0,4 мкл, не теряя чувствительности и качества хроматографического разделения. Стабильное состояние постоянно работающей системы позволяет избежать частые калибровки и делает результаты исследований воспроизводимыми.

Именно капиллярная система позволила использовать двумерную ионную хроматографию для таких приложений, например, как определение следов перхлората в воде с высочайшей чувствительностью при использовании кондуктометрического детектора. Ранее это было возможно только с использованием МС-детектора. Теперь чувствительность менее 30 нг/л достижима, даже в пробах, содержащих г/л хлорида, сульфата и карбоната. Разделение пробы на «первой размерности» происходит на аналитической колонке (диаметр 4 мм), затем удерживается фракция, где присутствует перхлорат на капиллярной концентрирующей колонке и эта фракция делится на «второй размерности» - на капиллярной колонке (диаметр 0,4 мм), специально предназначенной для разделения оксихалидов - IonPac AS20.

Применение инноваций в ионной хроматографии делают этот метод наиболее эффективным и простым в использовании вне зависимости от сложности аналитической задачи – будь то рутинное определение классических анионов и катионов или следовое определение перхлората или бромата, или же определение углеводов, аминокислот и других органических соединений в ионной форме. Современная ионная хроматография решит любую подобную задачу так, чтобы это было удобно и легко пользователю.

Д.А. Трофимов, В.М. Шкинев

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Изучение распределения радиоактивных, токсичных металлов и органических веществ между микро и наночастицами в природных объектах одна из интереснейших и труднейших задач. Наиболее часто для решения её используются мембранные методы. Основным недостатком данного подхода является возможность адсорбции определяемых компонентов на поверхности мембран, недостаточная производительность и прочность используемых мембран. Трековые мембраны (ТМ) лишены данных недостатков. Они обладают уникальными характеристиками по распределению размера пор, слабо сорбируют анализируемые компоненты вод, не выделяют заметных количеств дополнительных примесей, чем значительно отличаются от других известных мембран. Основным недостатком данных мембран является их относительно малая производительность. Для преодоления этого недостатка используются мембраны, полученные, после более интенсивного облучения, с большим числом пор на единицу площади, но это приводит к уменьшению механической прочности трековых мембран. Для борьбы с этим недостатком используется процесс ламинирования и модификация поверхности мембран. Проведен анализ возможности изменения свойств ТМ с использованием различных методов разработанных авторами.

Впервые для изучения распределения металлов между частицами различного размера применены армированные ТМ. Исследована работоспособность армированных мембран в процессах фракционирования компонентов природных вод. Разработанные мембраны были использованы для пробоотбора и пробоподготовки при определении состава вод рек Волги, Иртыша и Оби, а также питьевой воды г. Дубна и полученных после фракционирования водных фракций методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что формы существования металлов в водах рек Обь и Иртыш значительно различаются. Так в пробах вод реки Обь ртуть и никель содержатся в виде микро- и наночастиц. Цезий присутствует только в размерных фракциях 0,45 – 1,2; 1,2 – 8 мкм, что может указывать на присутствие минералов, содержащих данный элемент. В водах реки Оби до слияния с Иртышем редкоземельные элементы присутствуют в растворимом виде, в твердом виде их содержание невелико. Таким образом, трековые мембраны дают возможность получить более четкую картину распределения металлов в водах.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ
ЗЕЛЕННЫХ И ФЕРМЕНТИРОВАННЫХ ЛИСТЬЕВ БАДАНА
МЕТОДАМИ ГХ-МС И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ DART ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*Чернецова Е.С.^{1,2}, Шиков А.Н.³, Кроуфорд Е.А.⁴, Грасхорн С.², Лааксо И.⁵,
Пожарицкая О.Н.³, Макаров В.Г.³, Хилтунен Р.⁵, Морлок Г.Е.^{2,6}*

¹*Российский университет дружбы народов, Москва, chern_es@mail.ru*

²*Institute of Food Chemistry, University of Hohenheim, Stuttgart, Germany*

³*Санкт-Петербургский институт фармации, Санкт-Петербург, spb.pharmacy@gmail.com*

⁴*IonSense Inc., Saugus, MA, USA*

⁵*Faculty of Pharmacy, Division of Pharmaceutical Biology, University of Helsinki, Finland*

⁶*Institute of Nutritional Science, Justus-Liebig-University of Giessen, Giessen, Germany*

Изучен состав летучих компонентов зеленых и ферментированных листьев бадана (*Bergenia crassifolia* L.). Идентификацию компонентов проводили на основании сочетания данных газовой хроматомасс-спектрометрии и масс-спектрометрии DART (direct analysis in real time, "прямой анализ в режиме реального времени") высокого разрешения. Обнаружены следующие компоненты, представляющие потенциальный интерес для дальнейших исследований: фитол, неролидол, гераниол, линалоол, α -бисаболол, α -бисабололоксид В, α -кадинол, δ -кадинен, α -терпинеол, и др. Процесс ферментации существенно влиял на содержание этих компонентов в листьях. На примере анализа листьев бадана показано, что ГХ-МС низкого разрешения и масс-спектрометрия DART высокого разрешения являются взаимодополняющими методами, так как с их помощью можно получать разную информацию о составе образца.

Авторы выражают признательность Берталану Галамбози (MTT Agrifood Research Finland, Финляндия) за сбор и идентификацию листьев бадана, Марсею Бромирски (Thermo Fisher Scientific, Германия) за обеспечение доступа к масс-спектрометру Q Exactive Orbitrap, Брайану Муссельману (IonSense, США), Сью Кеннерли и Путу Райану (KR Analytical Ltd., Великобритания) за техническую поддержку, профессору Шваку (University of Hohenheim, Штутгарт, Германия) за помощь при организации взаимодействия с Thermo Fisher Scientific и за обеспечение условий для проведения исследований. Работа поддержана совместной программой DAAD и Министерства образования и науки РФ 'Михаил Ломоносов' и программой Erasmus Mundus Action 2 "IAMONET-RU".

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРОВ ДЛЯ
БИОМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Медянцева Э.П., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г.Казань, elvina.medyantseva@kpfu.ru*

Доклад посвящен перспективам использования амперометрических биосенсоров (БС) для определения биологически активных веществ, что с успехом находит применение в биомедицинских исследованиях, мониторингу лекарственных соединений в биологических жидкостях, оценке качества фармпрепаратов и пищевых продуктов в целях обеспечения здорового населения – здорового государства.

Использование **единых подходов** при разработке БС, основанных на сочетании иммунологических (в случае иммуносенсоров), биокаталитических (ферментативных) и электрохимических (электрокаталитических) реакций позволяет расширять круг определяемых соединений и микроорганизмов и рассматривать их как **универсальное устройство** для диагностики состояния живых организмов и т.д.

Для целенаправленного влияния на свойства БС используют печатные электроды с модифицирующими покрытиями, полученными с применением нанотехнологий: многослойными и однослойными углеродными нанотрубками, наночастицами металлов, нанокомпозитами, гексацианометаллатами.

Области применения БС, где преимущества их действия проявляются наиболее ярко определены. Это, несомненно, потребности медицины и фармации: контроль за качеством лекарственных соединений, выявление фальсифицированной фармацевтической продукции и определение остаточных количеств лекарственных веществ в биологических жидкостях, пищевых продуктах. БС применяются для лекарственного мониторинга (определение антибиотиков, сульфамидных препаратов, антидепрессантов, соединений, обладающих широким спектром антибактериального действия, нестероидных лекарственных и ферментных препаратов).

Имеются разработки одно- и многоэлектродных БС для проведения селективной и высокочувствительной экспресс-диагностики воспалительных, грибковых, а также аллергических заболеваний, в том числе, исходя из наличия и действия в одном организме сразу нескольких бактериальных или грибковых (например, *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Candida albicans*, *Alternaria tenuis*, *Cladosporium herbarum*) возбудителей. Возможность определения концентрации веществ до 10^{-12} мг/мл позволяет диагностировать инфекционные заболевания на ранних стадиях, селективность - идентифицировать в одном растворе нескольких возбудителей, что позволяет сократить время и проводить дифференцированную диагностику заболеваний. Круг определяемых соединений может быть легко переориентирован для определения других биологически активных веществ и микроорганизмов в зависимости от конкретной задачи, решаемой в данный момент.

Для безопасности в чрезвычайных ситуациях, связанных с угрозой **биотеррористических актов** БС легко могут быть переориентированы для своевременного выявления бактериальной зараженности населения, почв, вод микробными агентами, относящимся к смертельно опасным патогенам, вызывающим вспышки эпидемий (например, *Bacillus anthrax* - возбудителя сибирской язвы). БС весьма перспективны при скрининге больших партий образцов, являются мобильным и удобным инструментом для проведения анализов вне лабораторий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01101-а).

ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТРАССЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Шафигулин Р.В.¹, Онучак Л.А.¹, Копытин К.А.¹, Дудиков В.С.²

¹*Самарский государственный университет, Самара,*

²*ООО «Новые технологии-Сервис», Самара, kirko87@inbox.ru*

Эффективность разработки новых нефтяных месторождений во многом зависит от объема и качества информации о данном объекте разработки – нефтяном пласте. Среди существующих видов промысловых исследований нефтяных пластов индикаторный (трассерный) метод является одним из наиболее информативных. Развитие индикаторных методов связано с вводом в практику новых видов трассеров – как распределяющихся между водной и нефтяной фазами, так и нера распределяющихся. Последние являются индикаторами для изучения фильтрационных потоков водной фазы в пласте. Их использование позволяет получить качественную и достоверную информацию по фильтрационно-емкостным свойствам пород-коллекторов в тот или иной период разработки.

Целью работы являлась разработка методики количественного определения новых трассеров – изомерных фторбензойных кислот при их совместном присутствии в пластовых водах месторождений.

Объектами исследования являлись два нера распределяющихся трассера – 2-фторбензойная и 4-фторбензойная кислоты, растворенные в пластовой воде.

Хроматографическое исследование выполняли с использованием жидкостного хроматографа Милихром А02 с УФ детектором ($\lambda = 254$ нм). Использовали колонку (80×2 мм), заполненную октадецилсиликагелем ($d_p = 5$ мкм). В качестве подвижной фазы использовали смесь воды с ацетонитрилом. Для подавления ионизации фторбензойных кислот в элюент добавляли уксусную кислоту. Применяли как изократический режим элюирования, так и градиентный.

Установлено, что для раздельного определения исследованных изомерных кислот при их совместном присутствии в пластовых водах необходимо использовать линейный градиентный режим: концентрация ацетонитрила возрастает с 20 до 80 % об. за 20 мин. Минимально определяемая концентрация фторбензойных кислот составляет 0,02 мг/л. При этом пик кислоты полностью отделяется от фоновых соединений пластовой воды.

Опытные испытания по использованию изомерных фторбензойных кислот в качестве нера распределяющихся трассеров проведены на одном из морских нефтяных месторождений Российской Федерации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №13-03-97010 р_поволжье_а.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
И ПРЕПАРАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВОКУПНОСТИ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ РАВНОВЕСНОЙ
ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Крупнова Н.А.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара, onuchak@samsu.ru

Газовая хроматография – один из наиболее успешно применяемых методов исследования сложных смесей веществ. Применение капиллярных разделительных колонок, устройств для работы с программированием температуры и компьютерной обработки хроматограмм позволяет быстро и эффективно решать задачи разделения, идентификации (с помощью системы индексов удерживания) и количественного определения летучих компонентов сложных смесей. Хроматограмма, фиксируемая при разделении смеси, представляет собой сорбционный (хроматографический) спектр этой смеси (совокупность величин удерживания) на колонке с сорбентом, используемым в качестве неподвижной фазы. Используя хроматографические спектры можно идентифицировать многокомпонентный объект, не выполняя покомпонентного анализа. Этот подход является весьма перспективным для определения подлинности лекарственного растительного сырья, растительных сборов и фитопрепаратов, так как эти объекты являются многокомпонентными системами, летучие компоненты которых формируют «запах» растения.

Целью работы являлось исследование газохроматографических характеристик летучих компонентов лекарственного сырья (ЛРС) и препаратов на их основе с целью получения обобщенной совокупности сигналов, которая служит характерным признаком ЛРС и может использоваться для оценки подлинности. Объектами исследования являлись мята перечная, лаванда колосовая, трава тархуна, трава зверобоя, эфирные масла и препараты, получаемые из этих растений («Ново-пассит», «Персен», «Деприм», «Негрустин» и др.).

Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы растений и препаратов проводили с использованием хроматографа «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – водород. Использовали стандартные капиллярные колонки с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой и полярной неподвижной фазой ПЭГ-20М. Эксперименты проводили в режиме линейного программирования температуры (40 – 250°C, 5°C/мин.). Обработка результатов проводилась с использованием пакета программ «Хроматэк – Аналитик 2.5». На основании полученных хроматограмм для разделенных компонентов рассчитывали индексы удерживания при линейном программировании температуры Ван-ден-Доола и Кратца I_i^T и относительные площади пиков $A_{i,отн.}$. Проведена оценка прецизионности измерения индексов удерживания I_i^T на колонках с неполярной и полярной неподвижными фазами. Показано, что погрешность определения индексов удерживания уменьшается при повышении температуры колонки. Создан массив данных по хроматографическим характеристикам летучих компонентов, выделяющихся из исследованных растений и препаратов в равновесную паровую фазу. Выбраны характеристические летучие компоненты равновесной паровой фазы, совокупность которых является обобщенным сигналом, который служит характерным признаком растения и может быть использован для оценки подлинности как ЛРС, так и препаратов на его основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 13-03-97013

¹Сомова М.В., ¹Шафигулин Р.В., ²Мащенко З.Е., ¹Буланова А.В.

¹Самарский государственный университет, Самара, shafiro@mail.ru

²Самарский государственный технический университет, Самара

В настоящее время для анализа лекарственных препаратов в различных объектах применяются физико-химические методы анализа, в частности, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Высокоэффективная жидкостная хроматография – один из наиболее перспективных методов, позволяющих исследовать биологически активные вещества и моделировать различные процессы, протекающие в биохимических системах. Лекарственные препараты в значительном количестве попадают в различные экологические объекты (вода, почва) и их контроль в этих объектах в настоящее время является актуальной и достаточно сложной задачей.

Целью работы явилось качественное и количественное определение цефазолина в сточной воде, а также выявление возможности биodeградации антибиотика активным илом.

Эксперимент выполнен на жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (г. Новосибирск, Россия) со шприцевым насосом, с применением УФ-спектрофотометрического детектора. Детектирование осуществляли при длинах волн 248 и 254 нм. Для сбора и обработки хроматографических данных применяли программно-аппаратный комплекс «МультиХром», версия 3.x (Ampersand Ltd.). Хроматографическое исследование цефазолина проводили в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). В качестве сорбента использовали силикагель с привитыми октадецильными группами (размеры колонки: 80×2 мм) с размером частиц 5 мкм. Подвижная фаза представляла собой смесь ацетонитрила и водного 0,125 М раствора тетрагептиламмония бромида в объемном соотношении 70:30. Элюирование осуществляли в изократическом режиме при комнатной температуре. Скорость подвижной фазы составляла 90 мкл/мин. Первичные хроматографические характеристики получали из 3 параллельных измерений.

Были подобраны оптимальные условия ВЭЖХ-анализа цефазолина в модельной системе с активным илом. Построена градуировочная зависимость для количественного определения антибиотика в модельной гидрозкосистеме.

Показано, что с течением времени концентрация цефазолина в модельной системе в присутствии активного ила постепенно снижается. Это связано, по-видимому, с процессом сорбции активным илом антибиотика и последующей деструкцией фармацевтической субстанции. Для прогнозирования времени деструкции цефазолина активным илом была рассчитана константа скорости процесса его биодеструкции и период полураспада. Предполагали, что реакция соответствует псевдопервому порядку в связи с избытком микроорганизмов активного ила в реакционной системе.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ № 3.3209.2011.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ
ГИПОТЕНЗИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ В СУБСТАНЦИЯХ И ГОТОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ

Кураева Ю.Г., Васильева М.В., Онучак Л.А.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», г. Самара,
kuraeva81@mail.ru

Контроль качества поставляемых субстанций и производимых на их основе готовых лекарственных форм гипотензивных препаратов является актуальной проблемой для отечественной фармацевтической промышленности. В анализе лекарственных препаратов широко используются хроматографические методы. Однако нормативные документы зачастую предлагают хроматографические методики с использованием дорогостоящих, трудоемких в изготовлении и использовании подвижных фаз. Поэтому представляется интересной разработка методик определения гипотензивных препаратов методом ВЭЖХ с применением легко доступных и простых по составу элюентов. Повышение экспрессности контроля качества гипотензивных препаратов можно добиться с использованием метода капиллярного электрофореза, характеризующегося высокой эффективностью и экономичностью.

В связи с этим цель работы заключалась в выборе оптимальных условий хроматографического и электрофоретического определения действующего компонента в субстанциях и готовых лекарственных формах четырех гипотензивных препаратов (амлодипин, каптоприл, лизиноприл, клопидогрел).

Определение методом ВЭЖХ проводили с использованием хроматографа «Орлант 122» и колонки «Диасфер С18» (120 x 2,0 мм). В качестве подвижной фазы использовали смеси «ацетонитрил : фосфатный буфер» с различным содержанием органического модификатора. Рассмотрено влияние количества органического модификатора, режима подачи элюента и температуры колонки на удерживание и разделение основных компонентов исследуемых лекарственных препаратов от примесей. Выбраны оптимальные условия хроматографирования, позволяющие определять количественное содержание, подлинность и чистоту лекарственных препаратов в форме субстанций и таблеток на основе рассматриваемых веществ методом ВЭЖХ.

Для электрофоретического определения использовали систему капиллярного электрофореза "Капель-105М" (ООО "НПФ Люмекс", г. Санкт-Петербург) со сменной полярностью источника высокого напряжения, УФ-детектором, системой жидкостного охлаждения и пневматическим вводом пробы. Оптимизацию условий определения подлинности и чистоты исследуемых препаратов проводили при варьировании рН, ионной силы ведущего электролита, величины приложенного напряжения и температуры. Показана возможность количественного определения основного действующего компонента в субстанциях и таблетированной лекарственной форме в условиях капиллярного зонного электрофореза с применением метода внешнего стандарта.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта №13-03-97013
р_повольжье_а.*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРСЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Онучак Л.А., Кураева Ю.Г., Бурматнова Т.С., Уколова Д.А., Рычкова С.А.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара, onuchak@samsu.ru

Известно, что селективными сорбентами в газовой хроматографии по отношению к структурным изомерам являются жидкие кристаллы (ЖК). В последнее время активно исследуются системы на основе супрамолекулярных ЖК, которые образуются в результате супрамолекулярной самосборки за счет специфических взаимодействий протоно- и электронодонорных терминальных заместителей. Перспективным, на наш взгляд, является использование в составе композиционных сорбентов для газовой хроматографии супрамолекулярных ЖК и макроциклических циклодекстринов, обеспечивающих распознавание оптических изомеров за счет комплексообразования по типу «гость-хозяин».

Целью работы является разработка и исследование изомерселективных свойств бинарных сорбентов на основе супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(3-гидрокси-пропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и хиральных макроциклических добавок: β -циклодекстрин (β -ЦД) или *гептакис*(2,3,6-три-*O*-ацетил)- β -циклодекстрин (Ас- β -ЦД).

Мезоморфные свойства исходной и смешанных жидкокристаллических фаз изучали методами термополяризационной микроскопии и визуально-политермическим анализа. Исходный ГПОФАБ обладает смектической мезофазой (S_A), которая сохраняется при внесении Ас- β -ЦД и β -ЦД (10 % масс.).

Установлено, что исходный ГПОФАБ обладает высокой структурной селективностью по отношению к изомерам ксилола ($\alpha_{n/m} = 1,163$), которая сохраняется при внесении макроциклических компонентов в состав неподвижной фазы ($\alpha_{n/m} = 1,143$ для сорбента «ГПОФАБ – β -ЦД» и $\alpha_{n/m} = 1,177$ для сорбента «ГПОФАБ – Ас- β -ЦД»). Следует отметить, что структурная селективность супрамолекулярных ЖК систем значительно выше по сравнению с ранее изученными "классическими" нематическими ЖК.

Внесение хиральных селекторов в ЖК матрицу обеспечивает проявление энантиоселективных свойств композиционных сорбентов, причем наиболее высокие значения факторов разделения неполярных и полярных энантиомеров наблюдаются при использовании Ас- β -ЦД как в твердокристаллической области, так и в смешанной мезофазе (S_A) (рис. 1).

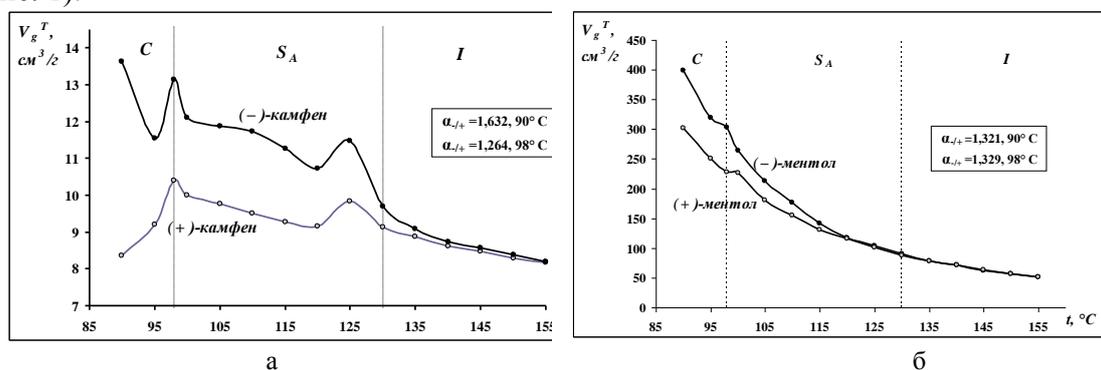


Рис. 1. Температурные зависимости V_g^T оптических изомеров камфена (а) и ментола (б) на колонке с неподвижной фазой «ГПОФАБ–Ас- β -ЦД».

Таким образом, использование супрамолекулярных ЖК с добавками хиральных макроциклических соединений является перспективным для создания универсальных изомерселективных сорбентов для газовой хроматографии.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ в рамках проекта №13-0301197/13

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ В ПОТОКЕ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ: ИСТОРИЯ, ПРИБОРЫ И ПРИМЕРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИМЕРОВ, МАКРОМОЛЕКУЛ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*А.С. Лермонтов, начальник отдела развития, Соктрейд, Москва
М. Палу, Postnova North Europe, Ванта, Финляндия*

Развитие нанотехнологий предъявляет все новые требования к анализу размеров частиц. С точки зрения химика-аналитика определение размеров наночастиц и их химического состава в однородной и унимодальной выборке, находящейся в отдельной емкости, не представляет особенных трудностей – для этого можно использовать обычные рентгеновские, оптические и спектроскопические методы. Однако, в реальности, часто приходится сталкиваться с химически неоднородными взвесями, природными коллоидами или смесями частиц разного размера, для определения элементов или веществ в которых сначала требуется провести разделение частиц на размерные фракции. Сложности также могут возникнуть при низкой концентрации наночастиц, например, в сточных или грунтовых водах или при существовании неустойчивой взвеси наночастиц в растворах или органических смесях определенного состава, например, нефти или физиологических жидкостях.

Несмотря на очевидную необходимость методов разделения частиц нанометрового размера, известных методов существует крайне немного. Упомянуть можно ГП и эксклюзионную хроматографию и ультрацентрифугирование, оба метода далеки от универсальности и обладают ограничениями, связанными с подбором колонок или со сложностью безопасной работы. В последние несколько лет коммерческую доступность в виде лабораторного оборудования получили методы Фракционирования частиц в потоке в поле внешних сил (Field Flow Fractionation или FFF). Данные методы основаны на противодействии диффузионных сил и внешнего поля в узком канале с ламинарным потоком. Методы обладают долгой историей, начиная с изобретения принципа профессором Кельвином Гиддингсом в 1966 году, до широкого распространения в Европейских лабораториях в последние 5 лет. Согласно природе внешнего поля и форме канала методы получили различные наименования - Flow FFF, Asymmetric Flow FFF (AF4), Hollow Fiber Flow FFF, Thermal FFF, Centrifugal FFF и Gravitational FFF¹. Главными преимуществами данных методов являются высокая селективность разделения, крайне свободные требования к природе элюента/растворителя, возможность препаративного разделения, отсутствие неподвижной фазы, прямой порядок выхода частиц, малая чувствительность к химическим и механическим загрязнениям образца, возможность повышения точности разделения за счет вариации потоков и т.п.



Рис. 1: Общий принцип разделения частиц в потоке во внешнем поле (FFF).

¹ Общепринятого перевода данных терминов на русский язык не существует

В данной лекции будет показана история методов, принципы, заложенные в конструкцию установок, а также показаны некоторые примеры из последних аналитических исследований Европейских аналитических лабораторий, включая, примеры совмещения FFF методов с методами светорассеяния и ИСП-МС, для решения задач по анализу природных и синтетических полимеров, макромолекул и наночастиц.

№ 571
**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИОСМЕКТИТА
В ОТНОШЕНИИ Zn(II)**

*Юшкова Э.Ю., Чепелев С.В., Пешая М.А., Оскотская Э.Р.
ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет», г. Орел,
E-mail: pesh-mariya@yandex.ru*

Существует ряд фармацевтических препаратов, обладающих сорбционной способностью. Один из них — *смекта* (диосмектит, *смектит диоктаэдрический, неосмектин*), *кристаллохимическая формула которого*: $Al,Mg[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$. Сорбционные свойства диосмектита объясняются его дискоидно-кристаллической структурой — плоской листовидной структурой, соединенной в единую систему, с размерами слоистых образований порядка 2 нм и достаточно большой удельной поверхностью (до 100 м²/г). Для подобной структуры характерно наличие двойного электрического слоя, где плоская часть пластинок имеет отрицательный заряд, а внешняя их обкладка – положительный, что существенно влияет на разнообразие поглощаемых молекул и облегчает коррекцию биологически важных катионов (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и др.) [1].

Цель настоящего исследования: определение оптимальных условий сорбции ионов Zn (II) и сорбционной емкости сорбента диосмектит в связи с возможностью использования в количественном анализе.

Исследуемый образец сорбента представляет собой порошок от желтовато- или серовато-белого цвета до серовато- или коричневатого-желтого цвета, хорошо растворим в воде. Экспериментальным путем установлены оптимальные условия количественной сорбции ионов Zn (II) диосмектитом: кислотность среды, время, температура и сорбционная емкость сорбента по методикам [2]. Количественная сорбция (R ≈ 99%) происходит при постоянном перемешивании в нейтральной среде (pH ≈ 7). Ион цинка двухвалентен и может существовать в нейтральных и кислых растворах. В оптимальных для сорбции условиях цинк может находиться в растворах в виде иона ZnOH⁺. При более высоких значениях pH сорбция уменьшается, что, возможно, связано с появлением в растворе гидролизованых форм Zn(OH)₂ и Zn(OH)₃⁻ [3].

Из полученных результатов следует, что продолжительность сорбции 35 минут, оптимальное значение температуры сорбции 300С. Сорбционная емкость сорбента диосмектита 14,5 мг цинка/г сорбента.

В результате проведенного исследования определены оптимальные условия количественного концентрирования катионов цинка (II). Эти данные положены в основу разрабатываемой методики определения микроколичеств цинка (II), включающей предварительное концентрирование сорбентом диосмектит.

Литература

1. Бгатов В.И., Бгатов А.В., Ван А.В., Паничев А.М. Природные сорбенты и животный мир. // Материалы международного симпозиума «Проблемы сорбционной детоксикации внутренней среды организма». Новосибирск. 1995. С. 25-28.
2. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Чепелев С.В. Концентрирование ионов Cd²⁺ полимерными сорбентами с окси-азо-ФАГ в модельных растворах// Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: естественные, технические и медицинские науки. Т.4(34), 2009. С. 20-24.
3. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. – М.: Наука, 1975. 200 с.

Н.К. Зайцев1, В.Н. Зайцев1, В.В. Юрицын2

1 МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2Ин-т Океанологии РАН, г.Москва, ionomer@ionomer.ru

Наиболее распространенные методы определения растворенного в воде кислорода - йодометрическое титрование по Винклеру и электрохимическое восстановление кислорода на электроде Кларка, то есть на платиновом катоде, отделенном от исследуемого раствора газопроницаемой мембраной. Первый метод плохо работает при концентрациях кислорода менее 1 мг/л. Второй метод, с использованием электрода Кларка, также имеет ряд недостатков. Во-первых, с помощью такого датчика невозможно определять кислород в присутствии сероводорода, так как платиновый электрод отравляется сероводородом. Во-вторых, стандартный электрод Кларка непригоден для измерений при повышенных давлениях, в то время как для некоторых применений, например, в энергетике и в океанологии, а также при скважинном каротажном зондировании желательнее иметь датчики, работоспособные при давлении 200-300 атм.

Перспективной альтернативой имеющимся датчикам могут оказаться датчики, действующие по принципу тушения фотолюминесценции подходящих меток, иммобилизованных в датчике. Динамическое тушение люминесценции количественно описывается известным уравнением Штерна-Фольмера:

$$I_0/I = \tau_0/\tau = 1 + k_q\tau_0 [O_2] \quad (1)$$

Где I_0 и I – интенсивности люминесценции, а τ_0 и τ - времена затухания люминесценции в отсутствие тушителя и при данной концентрации тушителя, в данном случае кислорода, $[O_2]$, а k_q - бимолекулярная константа скорости тушения.

При тушении люминесценции синглетно-возбужденных молекул с характерным значением τ_0 10^{-8} с при предельном значении k_q , составляющем 10^{10} л/моль*с, чтобы достигнуть измеримой величины $k_q\tau_0 [O_2]$, равной 0,1, концентрация кислорода должна составлять 10^{-2} моль/л. Такой датчик не представляет практического интереса, так как растворимость кислорода в воде при нормальных условиях составляет $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Однако если применить разработанные в последнее десятилетие платиновые и палладиевые комплексы порфиринов, способные к излучению фосфоресценции при комнатной температуре с характерным значением τ_0 порядка 100 мкс, становится возможным измерять концентрации кислорода порядка 10^{-6} моль/л и ниже, что не уступает по возможностям электроду Кларка.

В настоящей работе исследована зависимость от концентрации кислорода для времен затухания высокотемпературной фосфоресценции тетраакис (пентафторфенил) порфирина платины, растворенного в полимерной композиции на основе полибутилметакрилата. Для измерения использовался модифицированный фотометр Эксперт-003. Фотовозбуждение проводилось прямоугольным импульсом светодиода 470 нм с частотой 6 Гц, регистрация на длине волны 650 нм. В насыщенном кислородом водном растворе время затухания составляет 12,3 мкс, в отсутствие кислорода 42,0 мкс. Зависимость удовлетворительно описывается уравнением Штерна-Фольмера.

№ 573

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АТОМНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В МЕДНЫХ РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Белозерова А.А., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю.

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, aa_belozerova@mail.ru

Примеси мышьяка, которые могут присутствовать в рудах и концентратах, оказывают отрицательное влияние на качество продуктов их переработки, а также представляют некоторую опасность для здоровья человека и окружающей среды. Поэтому необходимо тщательно контролировать содержание мышьяка в рудном сырье. В аналитической практике для определения мышьяка в рудах и концентратах в диапазоне 0,01 - 1,0 масс. % широко используются методы атомной спектроскопии, например атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [1, 2]. Эти методы подразумевают перевод анализируемых образцов в раствор. Поскольку соединения мышьяка (III) легколетучи, в процессе пробоподготовки при нагревании могут произойти его потери, например, в виде $AsCl_3$. Это может привести к систематическому занижению результатов химического анализа.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование способов пробоподготовки для определения мышьяка в медных концентратах методом АЭС-ИСП и ААС-ЭТА. Определение содержания мышьяка проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «ОПТИМА 2100DV» фирмы PerkinElmer при длине волны 189 нм и на атомно-абсорбционного спектрометра SolAAar M с электротермической приставкой GF 95 Z (Zeeman Furnace) компании ThermoFisher Scientific при длине 197.3 нм.

Для этого были опробованы несколько способов разложения стандартного образца состава (аттестовано мышьяка 0.36 масс. %) и проб медной руды, в которые известное количество мышьяка было внесено в виде добавки ГСО 7976-2001 раствора ионов мышьяка (III), а именно:

- два варианта кислотного разложения (при необходимости – с последующим доплавлением нерастворившегося остатка);
- сплавление проб с содой и пероксидом натрия и последующее растворение полученного плава в смесях минеральных кислот;
- кислотное разложение в бытовой микроволновой печи.

Проведенные исследования показали, что наиболее предпочтительным является способ разложения с использованием смеси концентрированных азотной, соляной и плавиковой кислот в соотношениях 3:1:1 с добавлением пероксида водорода (с его применением аттестованные и найденные значения содержания мышьяка хорошо воспроизводятся).

1. Joio S. Barros. // Analyst, 1989. V. 114. P. 369-373.

2. Al-Harashsheh M., Kingman S., Somerfield C., Ababneh F. // Analytica Chimica Acta, 2009. V. 638. P. 101-105.

№574

АНАЛИЗ ОТХОДОВ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА СПЕКТРОСКАН

Григорьев А.В.

ООО «НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург, grigoriev@spectron.ru

Проблемы утилизации отходов, хранения и обращения с ними, напрямую связаны с классом опасности, который устанавливается, в том числе, на основании химического состава отходов. Необходимость периодически подтверждать класс опасности и паспортизировать отходы, установлена ФЗ от 24.06.1998 N 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления».

Рентгенофлуоресцентный метод анализа позволяет проводить многоэлементный анализ отходов без вскрытия проб и оптимально подходит для анализа отходов минерального происхождения, к которым относятся золы, шлаки, шламы, осадки очистных сооружений, разнообразны отложения и т.п.

Доклад посвящен разработке методики измерения массовых долей элементов, в отходах минерального происхождения, с применением спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GV. Спектрометр использует волнодисперсионный принцип разложения вторичного спектра и позволяет определять элементы в диапазоне от Na до U.

В основу разработки была положена идея разбавления проб отходов нейтральным разбавителем – борной кислотой. Это позволило существенно уменьшить матричные эффекты и межэлементные влияния, привести пробы разного состава к общей матрице, а также решить проблему со стандартными образцами для градуировки.

В качестве образцов для градуировки использовались стандартные образцы (СО) руд, концентратов, отложений, горных пород, шлаков, золы и т.д., разбавленные борной кислотой. Градуировочные уравнения подбирались при помощи стандартных приемов регрессионного анализа. Удалось добиться, при использовании одного градуировочного графика по каждому элементу, широкого диапазона определяемых содержаний от $n \cdot 0,1\%$ до $n \cdot 10\%$ для макрокомпонентов и от $n \cdot 0,01\%$ до $n \cdot 1\%$, для микрокомпонентов.

Помимо стандартного регрессионного подхода для построения градуировок, также применялся способ фундаментальных параметров. Установлено, что для столь широкого диапазона составов использование способа фундаментальных параметров не дает преимуществ, однако позволяет повысить правильность подбора градуировочных уравнений.

Разработанная методика может применяться для экспрессного, многоэлементного анализа отходов минерального происхождения, при паспортизации отходов.

№ 575

ОБ ОПЫТЕ УЧАСТИЯ КАФЕДРЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НОВОСИБИРСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА В ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ ПО ПРОГРАММЕ ЭРАЗМУС МУНДУС "КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ"

Коковкин В.В.

*Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
г. Новосибирск, basil@niic.nsc.ru*

Новосибирский госуниверситет является участником международного проекта по подготовке магистров по направлению «Контроль качества в аналитических лабораториях» в рамках программы Эразмус Мундус консорциума европейских университетов, в который входят университеты Барселоны и Кадиса в Испании, университет Альгарве в Португалии, университет Бергена в Норвегии и технологический университет Гданьска в Польше. Членами консорциума также являются университет Сан-Паулу в Бразилии, Центрально-Южный университет в Китае. Магистерская программа предназначена для менеджеров и научных работников, которые применяют системы контроля качества в работе аккредитованных аналитических лабораторий. Программа имеет историю, которая началась с 2003 года. В настоящее время это уже 5-ый проект. Преподавание курсов ведется на английском языке.

Набор студентов осуществляется базовым университетом. С 2013 года им является университет Барселоны. Учебным планом предусмотрено в течение первого года изучение лекционных курсов и практикумов общим числом 70 наименований. Они разделены на 3 группы: управление качеством (23), анализ данных (13), методы анализа (34). Каждый из курсов имеет объем до 2 кредитов. Из общего списка студенты обязаны прослушать 30 основных и 15 на выбор в базовом университете, чтобы набрать суммарно не менее 60 кредитов.

Второй год посвящен выполнению исследовательского проекта (60 кредитов). Утверждено 37 тем магистерских диссертаций на выбор студентов. Выполнение работы запланировано в том университете консорциума, который ее предложил. Часть работы (15 кредитов) можно выполнить по программе мобильности в одном из неевропейских университетов. После завершения учебы диплом европейского образца студенту выдает тот университет, в котором прошла защита. Кроме мобильности студентов предусмотрена и мобильность преподавателей университетов консорциума, участвующих со своими курсами в подготовке студентов.

Новосибирский госуниверситет в учебном плане представлен курсом “Environmental samples monitoring”. На предшествующих этапах участия в проекте мы имели статус ассоциированного члена. У НГУ также был двусторонний договор с университетом Альгарве, по которому существовала возможность обмена студентами и преподавателями. За прошедшие годы двое наших студентов участвовали в программе, пройдя соответствующий отбор. Кроме того группа преподавателей кафедры аналитической химии знакомилась с работой университета Альгарве. В последнем проекте мы получили статус полного членства. Хотя опыт участия НГУ в проекте до сих пор был относительно небольшим, однако он полезен, так как позволяет знакомиться с опытом зарубежных университетов по подготовке студентов-аналитиков не в качестве стороннего наблюдателя, а прямого участника всех проводимых руководством консорциума мероприятий. Кроме того, устанавливаются прямые контакты с представителями отдельных университетов для выполнения совместных исследовательских работ, в том числе и с участием студентов.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В РАБОТЕ ВЕДОМСТВЕННЫХ СЛУЖБ КОНТРОЛЯ

Лунёв М.И., Чиликина Л.Ю., Кочеткова Д.Л.
ВНИИ агрохимии им. Д.Н.Прянишникова, Москва, milunev@yandex.ru

Контроль состояния окружающей природной среды и сертификационные испытания сырья, кормов и пищевой продукции, проводимые ведомственными испытательными лабораториями и центрами, предполагают определение в контролируемых объектах загрязняющих веществ различного химического состава и иных показателей качества и безопасности продукции и окружающей среды. При проведении испытаний зачастую контролируют содержание как неорганических веществ, так и различных органических соединений. Последние представлены веществами антропогенного и биогенного происхождения, являющимися в определенных ситуациях экологическими и (или) санитарно-гигиеническими токсикантами. К органическим токсикантам относятся пестициды, микотоксины, нефтепродукты, фенолы, полициклические ароматические углеводороды и другие вещества.

При организации и проведении аналитических работ важную роль играет обеспеченность лабораторий стандартными образцами (СО) состава и свойств веществ. Неорганическую группу наиболее широко представляют СО катионов и анионов (около 50 наименований, в том числе около полутора десятков СО тяжелых металлов). Самый большой раздел в группе органических токсикантов образуют СО состава пестицидов – всего около 200 наименований. Их выпускают в виде действующих веществ пестицидов или состава растворов пестицидов. Они имеют статус либо государственных стандартных образцов (ГСО), либо стандартных образцов предприятия (СОП). В настоящее время в аналитической практике используется примерно по 100 наименований каждого из этих видов СО.

В практике аналитических лабораторий наряду с СО индивидуальных веществ используются СО состава таких объектов, как почва, пищевая и сельскохозяйственная продукция. При проведении экотоксикологического и испытательного контроля, в частности, бывают востребованы образцы состава почв и сельскохозяйственной продукции с аттестованным содержанием характеристических показателей, а также тяжелых металлов или, например, хлорорганических пестицидов как наиболее характерного класса органических загрязняющих веществ в этих объектах.

В случае пестицидов и других органических компонентов приходится сталкиваться с методологическими и методическими сложностями, которые возникают при подготовке и практическом использовании образцов почв и пищевой продукции (муки, сухого молока и др.) с внесением указанных токсикантов. Эти сложности определяются многими факторами, среди которых определяющую роль играет химическая нестабильность органического токсиканта и его связывание компонентами матрицы. Динамика разложения и других превращений вещества зависит от его химической природы, свойств матрицы, условий хранения образца. Таким образом, особенности производства и практического применения таких образцов обусловлены сложным составом матрицы и нестабильностью состояния и содержания вносимых компонентов. И если, например, по составу почвы разработаны и действуют десятки отечественных ГСО и отраслевых стандартов (ОСО), то по содержанию хлорорганических пестицидов в почвенной матрице соответствующие стандарты пока не существуют. В качестве промежуточного этапа по их разработке и утверждению ГСО представляется целесообразной отработка методики приготовления таких «матричных» стандартов, включая оценку стабильности контролируемого параметра во времени, и разработка методики их использования.

Капишук В.Н.

Представительство фирмы Уотерс ГмбХ, Австрия, Москва, waters@co.ru

Acquity UPC² производства Waters Corporation – первая в мире хроматографическая система на основе технологии UPLC, полностью разработанная для реализации сверхкритической флюидной хроматографии и обладающая ранее недостижимыми преимуществами перед нормально-фазовой жидкостной хроматографией. Проведение хиральных и ахиральных разделений на Acquity UPC² с использованием CO₂ как основного компонента подвижной фазы позволяет минимизировать использование токсичных растворителей с одновременным достижением качественно новой чувствительности, разрешения и скорости разделений. Система работает как с оптическими, так и с МС-детекторами, управляется с помощью программного обеспечения Empower либо Masslynx и может применяться как в исследовательской практике, так и в работе лабораторий контроля качества.

1. Первая полностью разработанная для аналитической СФХ моноблочная система, обладающая всеми достоинствами современных ЖХ-систем, которая привносит ранее недостижимый в аналитической СФХ уровень простоты использования и надежности в едином решении;

2. Система обеспечивает более высокую производительность при проведении хирального анализа, при этом позволяя отказаться от токсичных растворителей нормально-фазовой хроматографии;

3. Система разработана для работы с оптическими и МС-детекторами и может использоваться как в исследовательской работе, так и в аттестованных контрольных лабораториях;

4. Ультрапроизводительная конвергентная хроматография – мост между ВЭЖХ и ГХ.



ВЭЖХ-СИСТЕМЫ «СТАЙЕР» КОМПАНИИ «АКВИЛОН»

ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ ЗАО «АКВИЛОН» ФИЛИППОВ АНДРЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ
 ЗАО «АКВИЛОН» Г. МОСКВА www.akvilon.ru akvilon@akvilon.ru

Компания «АКВИЛОН» известна в России и странах ближнего зарубежья как разработчик и производитель современного аналитического оборудования и прежде всего систем для высокоэффективной жидкостной хроматографии — ВЭЖХ-систем «СТАЙЕР», а теперь уже и новой линейки – «Стайер-М», используемых для контроля показателей безопасности и качества воды, водных растворов, объектов окружающей среды, различных видов продукции и сырья, лекарственных препаратов и многих других объектов.



Богатый опыт, строгое соответствие историческим традициям развития инструментальной базы метода ВЭЖХ, а также разумная кооперация отечественных и зарубежных технологий позволяют утверждать, что эти приборы полностью удовлетворяют требованиям не только техники, но и технологии анализа ВЭЖХ.

Компания «АКВИЛОН» считает своей основной задачей комплексное решение проблем заказчика. Мы не просто производим и предлагаем оборудование, но и обеспечиваем серьезную информационную, методическую и сервисную поддержку. Для этого в компании создана специализированная лаборатория, а также организованы периодические семинары и курсы повышения квалификации персонала.

Все вышеперечисленное в сочетании с разумными ценами делают выбор нашего оборудования действительно оптимальным.

Наряду с хроматографическим оборудованием компания «Аквилон» производит:

- атомно-абсорбционные спектрометры;
- потенциометрические приборы (титраторы, рН-метры, ионометры, электроды);
- приборы инверсионной вольтамперометрии (анализаторы вольтамперометрические с методиками выполнения измерений на определение 15 элементов);
- спектрофотометрические приборы (спектрофотометры одно- и двухлучевые, анализаторы фотометрические универсальные с расширенным спектральным диапазоном);
- деионизаторы;
- дозаторы жидкости.

Все приборы, выпускаемые компанией «Аквилон» внесены в Государственный реестр средств измерений РФ.

Компания «Аквилон» обладает многолетним опытом оснащения и комплектации лабораторий современным аналитическим и лабораторным оборудованием ведущих отечественных и зарубежных производителей. Наши постоянные заказчики — Центры стандартизации и метрологии, Центры Госсанэпиднадзора, Центры контроля качества лекарственных средств и фармпредприятия, хлебные инспекции и предприятия пищевой промышленности, предприятия тепловой и атомной энергетики, организации мониторинга и контроля окружающей среды, производственные лаборатории различных отраслей промышленности, научные, медицинские и исследовательские лаборатории.

№ 579

АНАЛИТИК ЙЕНА АГ, ГЕРМАНИЯ (ANALYTIK JENA AG)

Штаб-квартира в городе Йена (Jena) по адресу: Конрад–Цузе–Штрассе (Konrad-Zuse-Strasse) 1, 07745. Сайт: www.analytik-jena.de

*ПП в России: 101000, Москва, Старосадский переулок, д. 7/10, стр.3. Тел.: +7(495) 6247748.
E-mail: jkrylova@analytik-jena.ru.*



Компания **Аналитик Йена** – немецкий производитель высокотехнологичного оборудования для проведения химического анализа спектральными методами и термического элементного анализа.

ПРОДУКЦИЯ КОМПАНИИ ПРЕДСТАВЛЕНА СЛЕДУЮЩИМ ОБОРУДОВАНИЕМ:

▪ Спектрофотометры УФ-ВИД области



Серия спектрофотометров SPECORD® PLUS представлена всеми типами приборов, от псевдодвухлучевых до реальных двухлучевых систем с двойным монохроматором. Серия SPECORD® S – это диодно-матричные спектрофотометры для проведения экспресс измерений.

Огромный перечень аксессуаров и библиотека готовых методик, вшитых в программное обеспечение, для всех типов приложений.

▪ Атомно-абсорбционные спектрометры



Традиционные спектрометры с ЛПК: бюджетные модели серии novAA® и тандемные спектрометры серии ZEE nit с усовершенствованным способом коррекции фона по методу Зеемана.

Системы для высокочувствительного анализа ртути mercur®.

ААС высокого разрешения с источником сплошного спектра contrAA®.

Приставки для прямого анализа твердых проб solidAA®.

Системы микроволновой проподготовки TOPwave®.

▪ Анализ суммарных параметров (общий органический углерод)



Приборы для определения общего органического углерода и общего связанного азота в различных типах вод серии multi N/C®, отличающиеся между собой по чувствительности (LOD от 2 ppb) и способу разложения проб (НТ или UV), а также различных форм органически связанных галогенидов (AOX/TOX, EOX, POX) серии multi X®.

▪ Элементные CNSX анализаторы



Умные приборы для проведения термического элементного анализа углерода, азота, серы и хлора в пробах с органическими матрицами серии multi EA[®] с уникальной чувствительностью и высочайшим уровнем автоматизации.

Компания осуществляет всестороннюю методическую поддержку, сервисное и техническое обслуживание оборудования, проводит ознакомительные и обучающие семинары. Все оборудование сертифицировано на территории Российской Федерации, программное обеспечение и руководство пользователя переведены на русский язык.

№ 580

«ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ: СВЕРХБЫСТРАЯ И МНОГОМЕРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ»

Фармаковский Д.А.

Шимадзу Европа ГмбХ, Москва, smo@shimadzu.ru

Комплексный многомерный хроматографический анализ («Comprehensive GC/GCMS») используется для качественного и количественного анализа образцов, содержащих большое количество (>100) определяемых компонентов и/или образцов со сложной матрицей (нефтепродукты, пищевые, косметические и парфюмерные продукты, лекарственные средства). Он существенно расширяет возможности хроматографического анализа и позволяет идентифицировать индивидуальные соединения, которые ранее не могли быть обнаружены при помощи традиционной одномерной хроматографии даже при использовании капиллярных колонок большой длины (> 50 метров).

Впервые предложенная Джю Филлипсом в 1989 году, комплексная двумерная хроматография/хроматомасс-спектрометрия основана на использовании криогенного модулятора производства Zoex Corporation и последовательно соединенных двух хроматографических колонок разной длины и с различными неподвижными фазами. В отличие от традиционной техники «вырезания» хроматографических пиков используется один масс-селективный детектор. Компоненты анализируемой смеси разделяются на первой длинной колонке и поступают в криогенный модулятор, который отделяет небольшие фракции элюата, фокусирует их в узкую зону и направляет во вторую короткую колонку. Каждый такт модулятора генерирует отдельную «быструю» хроматограмму с чрезвычайно узкими пиками, для регистрации которых необходимо использовать быстродействующий масс-селективный детектор.

Показаны примеры использования многомерной хроматографии для анализа экстрактов из пищевых и сельскохозяйственных продуктов, сырой нефти, парфюмерных композиций, объектов окружающей среды и пр.

Рыжов М.Ю.

ЗАО «МС-АНАЛИТИКА», Москва, misha.ryzhov@textronica.com

25 лет МС-АНАЛИТИКА/ТЕХТРОНИКА является эксклюзивным дистрибьютором наиболее совершенных масс-спектрометров всех классов и назначений. На сегодняшний день МС-АНАЛИТИКА представляет масс-спектрометры и хроматографы компании Thermo Fisher Scientific - мирового лидера в производстве исследовательского и лабораторного оборудования, вобравшего в себя все лучшие черты его предшественников – Finnigan, Carlo Erba, Thermo Quest.

В этом году компания Thermo Fisher Scientific представляет принципиально новый тип масс-спектрометра с орбитальной ловушкой- Orbitrap Fusion. Orbitrap Fusion сочетает в себе три совершенных масс - анализатора: орбитальную ловушку со сверхвысокой напряженностью поля, квадрупольный масс - анализатор, линейную ионную ловушку, благодаря этому достигается беспрецедентное удобство использования и исключительная универсальность прибора. Новый прибор характеризуется еще более высокой скоростью сканирования: 20 Гц (IT) и 15 Гц (FT), чувствительностью (100:1 для 100 фг резерпина (IT) и динамическим диапазоном (>5000), что позволяет еще глубже понять, что представляют из себя образцы. Сверхвысокое разрешение (15000 – 450 000 FWHM на m/z 200 a.e.m.) обеспечивает достоверность аналитических результатов путем определения молекулярной массы целых белков и точного анализа изобарных соединений. Непревзойденное разрешение системы особенно полезно при работе со сложными образцами в сверхмалых количествах в таких применениях как протеомика, метаболомика и липидомика. Новое поколение Orbitrap Fusion сочетает в себе лучшие характеристики и это позволяет максимально упростить работу пользователя при всей сложности анализа с трудными образцами, а также дать более быструю точную количественную и структурную характеристики даже в самых сложных образцах. Новое поколения аппаратного и программного обеспечения системы Orbitrap Fusion облегчает процесс настройки, методы становятся более мощными, эксплуатация более надежной.

В июне этого года Thermo Fisher Scientific представляет два совершенно новых тройных квадрупольных масс-спектрометра Thermo Scientific * TSQ Endura и TSQ Quantiva с новыми квадролями, новой активной камерой соударений, новым программным обеспечением и источником ионов нового поколения. Обладая непревзойденными аналитическими характеристиками, такими как: увеличенная скорость сканирования: до 500 SRM в секунду, до 30000 SRM в анализе, 6 мм гиперболические стержни с асимметричным радиочастотным напряжением, чувствительность на уровне аттограмм, динамический диапазон более 6 порядков, технологии активного управления ионами (AIMTM), электродинамическая ионная воронка, эти приборы позволяют справляться с самыми трудными количественными задачами на сегодняшний день и в будущем. Удобная в управлении и надежная работа прибора направлена на то, чтобы пользователь больше времени думал о своих исследованиях и меньше волновался об установке прибора и его функционировании.

За 25 лет работы в компании МС-АНАЛИТИКА/ТЕХТРОНИКА сложился уникальный коллектив высококлассных специалистов, способных решать любые задачи и проблемы в области масс-спектрометрии и хроматографии. Компания МС-АНАЛИТИКА/ТЕХТРОНИКА гордится тем, что именно она была выбрана в качестве генерального поставщика оборудования на XXII Зимних Олимпийских Играх в Сочи и ее инженеры будут обслуживать Антидопинговую лабораторию на протяжении всей олимпиады.

ООО «Брукер», 119017, Москва, ул. Пятницкая 50/2, строение 1, тел./факс:
+7 495 517 92 84/+7 495 517 92 86

Аналитические системы, разработанные и произведённые группой компаний **BRUKER**, находят применение для решения широкого спектра задач во многих отраслях науки и используются для управления процессами промышленного производства с целью обеспечения качества и надёжности.

Компания **Bruker Daltonics** является ведущим разработчиком и производителем инновационных масс-спектрометрических систем. Мы предлагаем надёжные, мощные и легко внедряемые решения для любой аналитической задачи. Наши пользователи - фармацевтические и биотехнологические компании, организации, занимающиеся молекулярной диагностикой и протеомными исследованиями, академические институты и правительственные организации. Благодаря постоянной экспертной поддержке специалистов компании Bruker, наши комплексные решения предлагают полностью интегрированные программные и системные средства, способные существенно повысить производительность и возможности Вашей аналитической лаборатории.

Компания Bruker **BioSpin** производит спектрометры ЯМР и ЭПР, релаксометры и МР томографы для доклинических исследований. Мы предлагаем Вам широкий спектр оборудования для анализа и исследований в области аналитической химии, биохимии, медицины, фармакологии, материаловедения, а так же для контроля качества продукции и процессов производства в разных отраслях промышленности. Спектроскопия **ЯМР** используется для определения строения молекул, изучения взаимодействия между молекулами, кинетики и динамики молекул, определения состава биологических растворов и композитов. **ЯМР - релаксометрия** – метод ЯМР-спектроскопии низкого разрешения, который применяется как для контроля и обеспечения качества в аналитических лабораториях предприятий, так и для научных исследований.

Компания **Bruker AXS** разрабатывает и производит аналитическую аппаратуру для элементного анализа, исследования материалов, структурных и поверхностных исследований. Элементный состав удобно и быстро определяется методом рентгенофлуоресцентного анализа. Компания Bruker предлагает современные высокоскоростные волнодисперсионные спектрометры, позволяющие определять содержание элементов от бериллия до урана в концентрациях от долей ppm до 100%. Минералогический анализ производится методом рентгеновской дифракции. Подразделение **Bruker Nano** производит научно-лабораторное оборудование для микроскопии и микроанализа.

Компания **Bruker Optics** использует широчайшие возможности колебательной оптической спектроскопии для аналитических исследований и промышленного контроля. ИК и КР спектрометры от компактной модели формата А4 до спектрометра высочайшего разрешения подойдут для широкого круга аналитических применений. Также Bruker предлагает полную линейку спектрометров ближнего ИК диапазона, в т.ч. для мониторинга промышленных процессов.

Учитывая потребности наших клиентов, Bruker, как одна из лучших в мире компаний, поставляющих аналитическое оборудование, продолжает создавать уникальные технологии и инновационные решения самых сложных современных аналитических задач.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ
 ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ
 МЕТОДОМ ГАММА-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Яковлев Р.Ю.^{1,2}, Соломатин А.С.², Леонидов Н.Б.^{1,3}, Догадкин Н.Н.⁴, Колотов В.П.⁴
 1 - Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Рязань;
yarules@yandex.ru;

2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва;

3 – Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино;

4 – Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Интерес в биомедицинских приложениях к детонационному наноалмазу (НА) обусловлен наличием у него ряда уникальных физико-химических свойств: сверхмалого размера первичных частиц (~5 нм), развитой удельной поверхности и высокой концентрации поверхностных функциональных групп. При этом НА нетоксичен и биосовместим с живым организмом. Функциональные группы, в основном, определяют химические и биологические свойства НА, поэтому химическим модифицированием поверхности НА возможно их направленное изменение. Все это делает перспективным использование НА как наноносителя в системах доставки лекарственных веществ.

НА получают детонацией взрывчатых веществ в специальной камере, выделяют из образующейся «алмазной шихты» и подвергают окислительной очистке. На каждой стадии процесса возможно загрязнение НА технологическими примесями, содержащими как неметаллы, так и металлы. Наличие тяжелых металлов в НА для его применения в биомедицинских приложениях, в том числе, в аспекте создания систем доставки лекарственных веществ ставит задачу их выявления и дополнительной очистки. Целью данной работы было изучение примесного состава промышленных, химически модифицированных образцов НА и синтезированной нами системы доставки глицина – аминокислоты, применяемой в медицине в качестве ноотропного лекарственного средства – методом гамма-активационного анализа.

В работе были использованы НА марок PL-D-G01, PL-SDND («PlasmaChem», Германия), Standart ND («Adamas nanotechnologies», США) и УДА-ТАН (СКТБ «Технолог», Россия). Химически модифицированные НА получали по схеме, представленной на рис. Для получения системы доставки глицина к хлорированному наноалмазу ковалентно прививали аминокислотную группу. Полученные образцы были охарактеризованы методами ИКС и РФЭС. Определение примесного состава образцов НА осуществляли методом гамма-активационного анализа с использованием спектрометрической системы, состоящей из многоканального анализатора в сочетании с полупроводниковым германиевым детектором с 18%-ной относительной эффективностью и разрешением 2 кэВ по линии 1332 кэВ кобальта-60 и программного обеспечения Genie2000 (Canberra).

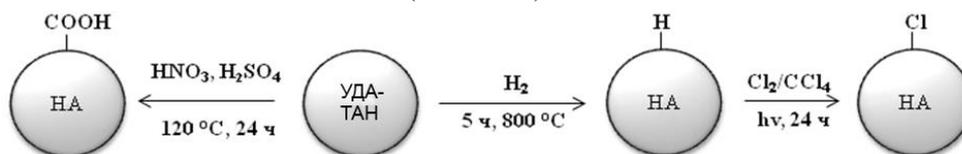


Рис. Схема модифицирования поверхности НА

В результате изучения примесного состава исследуемых НА были выявлено наличие таких элементов как Fe, Mn, Cl, Sr, Cr, Sb, Ti, Ni и др., при максимальном содержании Fe ~ 0,5% и Cr ~ 0,3% масс. в зависимости от типа образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты № 11-03-00543, 3-08-00647.

№ 585
ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
ДЛЯ ЛАБОРАТОРИИ: ОТ ОБЩЕГО К ЧАСТНОМУ

Захарова М.С.
ООО «Термо Техно», Москва, info@thermotechno.ru

Современное производство диктует высокие требования к решению аналитических задач, в связи с чем, невозможно обойтись без научно-ориентированной базы, при наличии которой точный химический анализ исходного сырья обеспечивает наиболее оптимальный технологический процесс, экономию времени, рациональное расходование сырья и энергоресурсов, снижение количества брака, а также позволяет увеличить выход готовой продукции с заданными физико-химическими свойствами. Различные методы анализа материалов нашли свое применение в различных отраслях промышленности.

Актуальным для организации процесса аналитического контроля в исследовательской лаборатории или на предприятии становится комплексный подход, который заключается в выполнении целого ряда этапов: постановке аналитической задачи, выборе эффективных методов анализа, отбора, доставки и подготовки пробы, а также способа передачи и архивирования данных. Методическая поддержка пользователя, как на стадии подбора оборудования, так и в процессе внедрения того или иного метода анализа на предприятии, оптимизация процесса аналитического контроля, а также модернизация уже имеющегося оборудования и/или автоматизация ряда процессов – все это и есть комплексный подход к организации аналитических процессов в лаборатории.

Спектральная и химико-аналитическая, металлографическая, макротемплетная и лаборатория методов физико-химического контроля - это только некоторые примеры лабораторий, для успешного функционирования которых требуются готовые аналитические решения.

Поскольку главной задачей компании «Термо Техно» является обеспечение максимальной эффективности и работоспособности поставляемого оборудования с целью решения стоящих перед пользователями задач, мы предлагаем индивидуальный подход к их решению. Так, например, основанная на методе фундаментальных параметров программного пакета UniQuant универсальная методика элементного анализа стекла успешно применяется на нескольких стекольных заводах в различных регионах России, где внедрен метод рентгенофлуоресцентного анализа. Другим ярким примером служит применение комбинированных РФА и РФЛА методов в металлургии и цементной промышленности. При этом достигается определение компонентов (Fe^{II}) и/или определение аморфной фазы (в том числе и количественное) в сырье и промежуточных и конечных продуктах технологического процесса (например, добавки в цементах).

Универсальная программа PetroilQuant для анализа нефти и нефтепродуктов, а также ряд аттестованных методик определения массовых долей микроэлементов в бензинах и дизельных топливах, в маслах, в том числе и отработанных, в нефти и топочных мазутах, работающих в соответствии с ГОСТ, ASTM и другими международными стандартами, разработаны и успешно применяются для рентгенофлуоресцентных спектрометров ARL Optim'X и ARL Perform'X.

Аналитические решения, основанные на сочетании гибких аттестованных методик (отработанных подходов к анализу материалов теми или иными методами), стандартных образцов и высокотехнологичного оборудования, являются наиболее перспективными и уникальными при организации аналитического контроля в лаборатории.

Розенталь О.М.

Институт водных проблем РАН, Москва, ул. Губкина, д.3, orosental@rambler.ru

Информация о составе природных, сточных, питьевых и других вод имеет определяющее значение для практики водопользования и управления водным фондом в условиях характерной для России водоемкой экономики. Бизнес, власть и общество заинтересованы в том, чтобы точно знать, соответствует ли используемая или сточная вода требованиям, установленным стандартами, регламентами, законами, договорными обязательствами. Для этого на практике обычно необходимо сопоставлять три величины: измеренное и истинное значения контролируемого показателя, а также его предельно допустимый (нормативный) уровень. Каждая из этих величин в общем случае может быть либо больше, либо меньше любой из двух остальных, а выводы, сделанные по результатам измерительной информации (массивов данных) - либо правильными, либо ошибочными.

Вероятность необнаруженных ошибок экономической информации варьирует в диапазоне 10^{-3} - 10^{-6} , тогда как в задачах водного аналитического контроля она достигает десятков процентов вследствие вполне объективных факторов – высоких погрешностей измерения и ошибок выборки. Поэтому необходимы стандарты оценки и регулирования таких характеристик качества измерительной водно-экологической информации, как ее достоверность, отражающая степень уверенности в правильности заключений контролирующих органов и экономическая эффективность, характеризующая целесообразность (приемлемость) выбранного метода аналитического контроля.

Оценка достоверности искомой информации осуществляется путем проверки статистических гипотез, а оценка эффективности – средствами допускового контроля, например, в соответствии с ГОСТ Р 8.731-2010 ГСИ "Системы допускового контроля. Основные положения". В сообщении приведены удобные для использования методы количественной оценки перечисленных характеристик качества измерительной информации, предоставляемой водными аналитическими лабораториями. Также представлены примеры применения результатов работы на практике - для определения степени достоверности заключений водного контроля и ее регулирования, а также для исследования эффективности использованных для этого методов получения исходных данных.

Кирилюк А. А.

Агентство “Химэксперт”, Москва akirilyuk@khimexpert.ru

*Гибкость решений и подходов в сочетании с высокой производительностью при
анализе низкомолекулярных соединений и метаболитов*

MRM (мониторинг множественных реакций) - это один из самых мощных режимов 3Q инструментов, позволяет быстро, с высокой чувствительностью и специфичностью выявлять целевые аналиты из сложных образцов. Решения на основе тройного квадруполя дают быстрые, прямые ответы на поставленные вопросы, так как эксперимент основывается на фильтрации данных, в которых вы заинтересованы. Не менее важно понимать, что MRM эксперименты, в случае сложных образцов, требуют подтверждения идентификации молекулы, для которой был получен количественный результат или же средства удаления интерференции и наложений. Технология QTRAP отвечает обоим требованиям, являясь отличным дополнением к аналитическому потенциалу тройного квадруполя: гибридная технология QTRAP обеспечивает полное сканирование с получением MS/MS данных при большей чувствительности, чем MRM и в том же эксперименте, а количественные MRM3 эксперименты обеспечивают чувствительность и специфичность MS3 режима.

Аналитические возможности современных квадруполь-времяпролетных масс-анализаторов: Полное описание всех аналитов образца в режиме SWATH с технологией LC/MS/MSall

По мере увеличения сложности образца, растет и необходимость в инструменте, способным получать большое количество MS/MS спектров быстро, без потери качества, в ходе ВЭЖХ/МС/МС анализа. Тем не менее, большая часть высокопроизводительных масс-спектрометров, присутствующие сегодня на рынке, жертвует качеством MS/MS спектров ради высокой скорости сканирования. Этот компромисс неблагоприятно сказывается на результатах, так как для достоверной идентификации и количественного анализа пептидов необходимы высокая точность определения масс и разрешение. Использование масс-спектрометра AV SCIEX TripleTOF 5600+ позволяет аккумулировать качественную и количественную информацию со скоростью до 50 MS/MS спектров в секунду. Используя Profile Workflow (комбинированный количественный/качественный рабочий режим) система настраивается таким образом, чтобы получать хорошие данные высокого разрешения в пространстве MS для количественного анализа, а также собирать максимально возможное число MS/MS данных для идентификации и подтверждения практически каждого соединения в образце, не требуя дополнительных экспериментов. Кроме того, высокая скорость сканирования позволяет проводить новые виды экспериментов, такие, например, как MS/MS^{ALL} в режиме SWATH.

*Новые достижения в области анализа низкомолекулярных соединений с применением
масс-спектрометрии приращенной ионной подвижности (технология SelexION™)*

Спектрометрия приращенной ионной подвижности (СПИП) является перспективным способом предварительного разделения ионов в масс-спектрометрии. Принцип работы СПИП основывается на различной подвижности ионов в сильных и слабых электрических полях. Сущность метода состоит в том, что перпендикулярно движению ионов в газовом потоке прикладывается сильное периодическое асимметрическое поле. СПИП отделяет изобарические ионы, включая стереоизомеры, разделяет изотопы, уменьшает фон матричных ионов и химический шум, значительно уменьшая нижний предел обнаружения и количественного анализа, а также упрощает спектры сложных смесей, выделяя интересные ионы.

РЕВОЛЮЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ AGILENT ДЛЯ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Мельник М. И.

Agilent Technologies, Москва, mikhail.melnik@agilent.com

Компания Agilent Technologies – мировой лидер в области разработки и производства аналитического оборудования. Agilent уделяет огромное внимание развитию аналитических методов, разработке и внедрению передовых технологий. Компания за прошедшие два года представила главные достижения в атомной спектроскопии и масс-спектрометрии за последние десятилетия: атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой – 4100 МП-АЭС и масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой – 8800 ИСП-QQQ.

Атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновым (СВЧ) возбуждением плазмы - Agilent 4100 МП-АЭС это новый тип атомно-эмиссионных спектрометров, первый и единственный в мире спектрометр, в котором плазма генерируется на азоте. Спектрометр 4100 МП-АЭС - безопасный и экономичный, обеспечивает высокую чувствительность анализа (предел обнаружения для большинства элементов - менее 10 ppb), значительно превосходит по быстродействию пламенные атомно-абсорбционные спектрометры. Это истинная революция в технике спектрометрии, т.к. рабочая среда прибора - воздух.

Agilent 8800 ИСП-МС — первый в мире тандемный масс-спектрометр, в котором реализована технология МС/МС для масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой. 8800 ИСП-МС - поистине революционный спектрометр, который кардинально расширяет возможности ИСП-МС.

Полиатомные интерференции одна из насущных проблем масс-спектрометрии. Технология уделения интерференций была отработана компанией Agilent на ИСП-МС предыдущих поколений. А уже в масс-спектрометрах серии 7700 используется октопольная реакционная система третьего поколения (ORS³), которая в режиме с He успешно справляется с задачей устранения полиатомных интерференций по механизму кинетической дискриминации. Данный режим прекрасно подходит для точного мультиэлементного анализа неизвестных образцов или образцов с высокозасоленной или переменной матрицей. Режим с He на ИСП-МС Agilent серии 7700 эффективен и воспроизводим для всех полиатомных интерференций для низких и sub-ppb уровнях

Но, режим с гелием не может устранить и избежать завышенных результатов от изобарных интерференций или интерференций от двухзарядных ионов (например ¹⁵⁰Sm⁺⁺ и ¹⁵⁰Nd⁺⁺ на ⁷⁵As⁺).

Применением технологии МС/МС в масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы полностью раскрывает потенциал химии реакционно-коллизионной системы для устранения как полиатомные, так и изобарных интерференции. Использование технологии МС/МС позволило исключить неопределенность реакционных процессов в системе, т.к. первый квадруполь предотвращает проникновение в систему всех ионов кроме целевых и обеспечивает более управляемое и эффективное устранение помех в реакционном режиме, а второй квадруполь – пропускает только целевой ион после реакционной ячейки (ион целевого элемента или продукт его реакции с газом).

Тандемный ИСП-МС с реакционно-коллизионной ячейкой позволяет подобрать режимы для устранения всех известных полиатомных интерференций, при этом для подбора условий анализа можно использовать математические модели расчета термодинамических параметров химических реакций для реакционной ячейки.

Тандемный ИСП-МС Agilent серии 8800 является новым аналитическим инструментом, который способен легко справляться с самыми трудными пробами и применениями и обеспечить высокую точность и надежность результатов.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ
2D ДЕНСИТОМЕТРИИ – КЛЮЧ К ПОЛУЧЕНИЮ ДАННЫХ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ПОВЫШЕНИЕ
СЕЛЕКТИВНОСТИ АНАЛИЗА ПУТЕМ ОБРАБОТКИ СЕРИИ АВТОРАДИОГРАФИЧЕСКИХ
ИЗОБРАЖЕНИЙ

*Гроздов Д.С., Колотов В.П., Догадкин Н.Н., Ширяев А.А.¹, Коробков В.И.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,¹ -Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,² -Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова, Москва, dsgrozdo@rambler.ru*

Ранее было показано, что компьютерная обработка серии автордиографических изображений, полученных в процессе распада аналитических радионуклидов образца, позволяет значительно повысить селективность активационной автордиографии. Однако количественная 2D денситометрия изображений серии предъявляет особые требования к воспроизводимости результатов измерений их оптической плотности.

Для исследования влияния различных факторов при денситометрии использовали фотодетектор BioMax MR Film (Kodak), для оцифровки автордиограмм – слайд-сканер CanoScan 8800F (Canon), а также имитаторы облученных образцов, содержащих равномерно распределенный по поверхности радионуклид ¹³⁷Cs.

Фотодетекторы, приведенные в контакт с имитаторами, многократно экспонировали в течение 20 и 10 минут. Каждый фотодетектор проявляли сразу после экспонирования с использованием свежего проявителя. Погрешность определения средней оптической плотности изображений автордиограмм, в зависимости от содержания ¹³⁷Cs в образце, составила от 9 до 24%, что неприемлемо при проведении количественной денситометрии серии автордиограмм. То есть даже крайне малые различия в условиях проявления фотодетекторов заметно влияют на результаты денситометрии, несмотря на строгое следование рекомендациям при проявлении фотодетекторов. Было предложено изменить процесс обработки экспонированных фотодетекторов - сначала проводить многократное экспонирование фотодетекторов с образцом, а затем все фотодетекторы проявлять одновременно в специально разработанной кювете без перемешивания реактивов при проявлении. При этом исходили из предположения, что деградации скрытого изображения в процессе подготовки всей серии не происходит, что было подтверждено далее экспериментально. Показано, что воспроизводимость денситометрии существенно улучшается (до 2-3 %). Полученные результаты обеспечили возможность проводить надежное моделирование карт распределения радионуклидов по поверхности образца, используя попиксельную обработку серии автордиограмм.

На Рис. 1 слева приведена элементная карта меди, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии, справа - одно из полученных метаизображений для меди в аншлифе геологического образца.

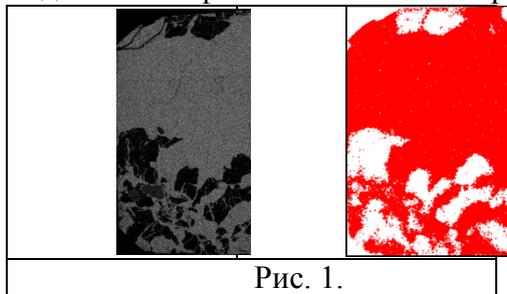


Рис. 1.

Имея в виду вытеснение фотодетекторов цифровыми детекторами была изучена перспективность использования визуализирующих пластин (Imaging Plates FujiFilm) для решения той же задачи. Относительное стандартное отклонение величины яркости составило от 0,1 до 1,5% в зависимости от первоначального значения яркости. Одним из важных отличий визуализирующих пластин от классических фотодетекторов является наличие эффекта деградации скрытого изображения во времени. Показано, что скорость деградации скрытого изображения спадает почти до нуля уже после суточной выдержки визуализирующей пластины при комнатной температуре.

Работа проводится при поддержке гранта РФФИ № 13-03-01016.

№ 590

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕКОВОЙ И АКТИВАЦИОННОЙ РАДИОГРАФИИ

*Колотов В. П., Кашкаров Л.Л., Догадкин Н. Н., Гроздов Д. С., Алена М.В.,
Калинина Г.В., Павлова Т.А.*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
dsgrozdov@rambler.ru*

Разрабатывается новый ядерно-физический метод определения распределения дейтерия в твердых телах, основанный на регистрации продуктов его расщепления (протоны и нейтроны) в процессе облучения высокоэнергетическим гамма излучением (4-6 МэВ) методом трековой радиографии. В качестве детектора предложено использовать новый низкофоновый пластиковый трековый детектор (ПТД) типа CZ на основе поликарбоната. Проведено несколько серий экспериментов на ускорителе У-10 (ток электронов до 200 мкА) цель которых выработать рациональные решения методики анализа. Найдены условия облучения образцов вблизи конвертора, при которых треки пластикового детектора не деградируют вблизи сильно нагревающегося (сотни градусов) вольфрамового конвертора тормозящего электроны. Предложено несколько вариантов конструкции сборки, представляющей собой многослойный сэндвич, состоящий из пластин детектора, полиэтилена (дейтерий-содержащий образец), образца металлического ванадия (анализируемый образец). Поэтапное травление и последующее измерение плотности треков с определенными геометрическими параметрами на разных сторонах поверхности ПТД, позволило получить точные количественные данные о происхождении наблюдаемых треков. Подробно исследована морфология образующихся треков в зависимости от их происхождения. Показано, что на лицевой стороне каждой детектирующей пластинки треки образуются практически только за счет протонов, вылетающих с поверхности пластинок исследуемого вещества, расположенных перед ними по направлению падающего пучка гамма-квантов. Фоновое значение плотности треков, на лицевой стороне ПТД не превышает ~1% плотности треков, обусловленных дейтерием, находящимся в веществе ПТД CZ и регистрируемых на обратной стороне каждой пластинки ПТД.

Проведена оценка выхода нейтронов при фоторасщеплении дейтрона, что важно для активационного детектирования фоторасщепления дейтронов. При токе электронов 100 мкА выход гамма квантов с энергией более 1 МэВ на вольфрамовом конверторе составляет около $2 \cdot 10^{14}$ в секунду. Такой поток гамма-квантов позволяет получить порядка 10^3 нейтронов в образце, содержащего $n \cdot 10^{18}$ ядер дейтерия, что соответствует примерно 4000 альфа частицам при использовании бора в качестве конвертора нейтронов или 500 осколкам деления при использовании ^{235}U .

Оценен предел обнаружения дейтерия, который составляет около $\sim 10^{-3}$ ат. %. Предел обнаружения трековой методики измерения концентрации дейтерия в металлическом ванадии может быть существенно повышен путем увеличения интегрального потока пучка гамма-квантов или детектирования нейтронов с использованием активационных детекторов (золото, европий и др.).

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОСОДЕРЖАНИЙ
ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА

Маркова И.В., Широкова В.И.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119990, г. Москва, ул. Косыгина, 19, markova-i-v@yandex.ru*

В известных методиках потенциостатического кулонометрического определения золота [1-4] в качестве растворов фоновых электролитов используются солянокислые растворы и проводится предварительное отделение серебра, если оно присутствует в образцах. Представляет интерес нахождение раствора фонового электролита для выбора условий кулонометрического определения золота в присутствии серебра без отделения последнего. Известно, что ионы серебра образуют растворимые комплексные соединения в аммиачных растворах. Из литературных данных по исследованию комплексных соединений ионов золота в аммиачных растворах известны стандартные потенциалы для ряда систем в области положительных значений потенциала.

В данной работе проведено изучение электрохимического поведения ионов золота в присутствии серебра с целью нахождения условий для разработки методики кулонометрического определения золота в присутствии серебра на платиновом электроде большой поверхности в фоновых растворах, содержащих 1М KNO₃+1М NH₄OH при различных значениях pH, которое изменялось добавлением HCl. Были сняты потенциодинамические I,E-кривые для растворов Ag(I), Au(III), Au(III) и Ag(I) при совместном присутствии. Проведено изучение зависимости потенциалов пиков тока и величин токов пиков электровосстановления Au(III)-Au(0), Ag(I)-Ag(0) от соотношения содержаний золота и серебра в растворе, pH раствора. Экспериментально было установлено оптимальное соотношение компонентов фонового электролита: 1М KNO₃ к 1М NH₄OH как 1:2 с последующим добавлением HCl до pH≤1.

В фоновом растворе такого состава установлен оптимальный потенциал электролиза, равный 0,475В (относительно насыщ. хлорид-серебряного электрода сравнения) для определения золота методом потенциостатической кулонометрии при соотношении Ag(I)/Au(III) = 1/2,5. Погрешность определения миллиграммовых содержаний золота (до 3 мг) в присутствии серебра при указанных соотношениях не превышает 0,1%, воспроизводимость измерений характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,001 (P=0,95)

Литература

- 1.Черная С.С., Мацеевский Б.П., Фиошин Е.В., Иванова Н.С. //Изв. АН Латв. ССРС. Сер. хим. 1986. № 2. С.217.
- 2.Бердин А.Д., Оганесян А.Б.// Завод.лаб. 1985 Т.51.№9. С.1.
- 3.Маркова И. В.// Журн. аналит. химии. 1991. Т.46.№8. С.1557.
- 4.Маркова И.В.// Журн. аналит. химии. 1993. Т.48.№3. С.513.

МЕТОД ГАЗО-ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ИЗУЧЕНИИ ЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ
 ДОННЫХ ОСАДКОВ В ЭКОСИСТЕМЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Раднаева Л.Д.^{1,2}, Базарсадуева С.В.¹, Пинтаева Е.Ц.¹, Тараскин В.В.^{1,2} Осипов Г.А.³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: lrad@binm.bsc.net

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

³ Научный центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н.Бакулева, г. Москва

Современное направление экологической химии – использование жирных кислот (ЖК) как биохимических маркеров для решения важнейших вопросов трофической экологии, связанных с анализом источников и путей трансформации органического вещества в водных экосистемах – представляет как научный, так и практический интерес. Разработка методик их определения – одна из сложнейших задач экоаналитической химии объектов в экосистеме оз. Байкал. В донных осадках оз. Байкал идентифицировано около 140 соединений (ЖК, альдегидов и стероидов). Исследования показали, что основными компонентами метанолизата липидной фракции исследованных образцов донных осадков оз. Байкал являются насыщенные ЖК, наименьшее содержание во Фролихе 27.7-30.4%, а максимальные – в донных осадках Южного Байкала 38.6-42.3%. Разработаны методики определения отдельных компонентов (маркеров) среди других химических составляющих суммарной биомассы объектов и использования их для детектирования микроорганизмов соответствующего рода или вида. Статистическая обработка данных методом ГК выявила различия в липидном составе донных осадков, отобранных в различных районах оз. Байкал: Южный, Средний и Северный Байкал (рис. 1). Образцы донных осадков, отобранных из одной котловины оз. Байкал, близки по составу, что на графике ГК указано близким расположением.

Определены липидные компоненты и проведен скрининг микробного сообщества донных отложений дельты р. Селенга. Показано, что ведущую роль в формировании качественного состава сообщества играют представители филумов Firmicutes и Proteobacteria, с преобладанием, в последнем, класса Gammaproteobacteria.



Рис. 1. Распределение донных осадков оз. Байкал по составу липидных компонентов

Работа выполнена в рамках исследований по проекту №8 «Комплексные исследования биологических сообществ абиссали озера Байкал и их зависимость от типа разгружающегося флюида» Подпрограмма «Глубоководные исследования озера Байкал» Программа Президиума РАН №23 «Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология» при поддержке Фонда содействия сохранению оз. Байкал, проекту ПРООН/ГЭФ «Комплексное управление природными ресурсами трансграничной экосистемы бассейна оз. Байкал».

Гринштейн И.Л.

ООО «Аналит Продактс», Санкт-Петербург, grin@analit-spb.ru

Корпорация Шимадзу является основным партнером группы компаний АНАЛИТ. С 2004 г. АНАЛИТ официально признается Шимадзу в качестве своего лучшего дистрибьютора в России. АНАЛИТ сотрудничает, также, с рядом других иностранных и отечественных компаний, дополняющих линейку приборов Шимадзу.

Шимадзу входит в пятерку крупнейших мировых производителей аналитического и испытательного оборудования. На российском рынке хорошо известны спектрометры, хроматографы, хроматомасс-спектрометры, МАЛДИ масс-спектрометры, испытательные машины и другие приборы Шимадзу.

Безусловный интерес представляют разработки Шимадзу в области спектроскопии и хроматографии: новый жидкостный хроматограф LC-30 для сверх-быстрой ВЭЖХ высокого разрешения, способный работать при давлениях до 1300 атм при температурах до 150⁰С и сокращающий время анализа до 0.5 - 1 минуты; новый газовый хроматограф GC-2010Plus-Tracer, оснащенный наиболее универсальным и чувствительным детектором барьерного разряда в гелиевой плазме (ВІD) и другими чувствительными детекторами; новая линейка высокочувствительных быстро-сканирующих жидкостных и газовых хроматомасс-спектрометров, включая ряд систем с тройным квадруполом (LCMS-8030, LCMS-8040, LCMS-8080, GCMS TQ-8030 и др.); новая серия спектрофотометров UV-2600/2700 с уникальными оптическими характеристиками и ряд других новинок.

В группе спектральных приборов особый интерес представляет ІСР-спектрометр параллельного действия ІСРЕ-9000. Этот вакуумный термостатируемый спектрометр, благодаря совершенной оптической системе, мощной системе детектирования на базе ССD-детектора (1050000,00 пикселей) и мощнейшему программному обеспечению позволяет проводить качественный и количественный анализ пробы без предварительного задания аналитических линий, обеспечивая при этом высокую правильность результатов.

Анализаторы размера частиц ІG-1000 и SALD-2300 определяют распределение частиц по размерам в диапазоне от 0.5 нм до 3000 мкм.

Компания Шимадзу предлагает и ряд уникальных приборов для исследований в области нано- и биотехнологий, таких как семейство MALDI-TOF масс-спектрометров класса АХІМА и электронно-зондовых микроанализаторов ЕРМА.

Будучи крупнейшим генеральным дистрибьютором Шимадзу в России, АНАЛИТ уделяет особое внимание поддержке своих клиентов, располагая сервисными и методическими центрами в Петербурге, Москве, Нижнем Новгороде, Казани и Уфе. На базе собственной аккредитованной лаборатории в Петербурге АНАЛИТ проводит регулярное обучение персонала аналитических лабораторий.