

Третий съезд аналитиков России

8-13 октября 2017 г., Москва

Тезисы докладов
(по темам сессий)



Материалы съезда:

<http://www.rusanalytchem.org/car2017>

Третий съезд аналитиков России
8-13 октября 2017 г., Москва
<http://analystscongress.ru/2017>

Тезисы докладов

2017-Abstracts.pdf

Тезисы докладов сформированы автоматически с использованием базы данных и размещены по порядку регистрационных номеров. Тексты приведены в том виде, в котором они были загружены при регистрации материалов в электронной системе съезда. Никакого смыслового редактирования текстов не проводили. Лишь в случаях ненадлежащего применения стилей текст переформатировали. Этот электронный сборник является официальным документом съезда и на него следует давать ссылку. Оформление ссылки на тезисы приведено ниже. Звездочка рядом с регистрационным номером означает, что доклад представлен молодым исследователем.

Тезисы докладов

2017-AbstractsTopic.pdf

Кроме того, подготовлен параллельный вариант тезисов докладов в котором материал размещен по тематическому принципу (по темам сессий съезда). Эта компиляция является удобной для изучения и анализа материалов съезда, но не является предметом ссылки (отсутствуют номера страниц).

Для поиска нужной информации используйте поисковые возможности Acrobat Reader (CTRL+F)

Для ссылки на тезисы используйте следующий текст:

Фамилия1 И.О., Фамилия2 И.О.... Название тезисов // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, 8-13 октября. 2017 г., г. Москва, : <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> 2017. Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С. xxx.

Номер страницы ваших тезисов можно найти в файле по указанному выше Интернет адресу.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Грузнов В.М.

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука
Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, e-mail:
GruznovVM@ipgg.sbras.ru*

Методы обнаружения взрывчатых веществ (ВВ) можно разделить на пробоотборные и дистанционные. В пробоотборных оптимизируются процессы массопереноса веществ при отборе и доставке проб в прибор и анализируется вещественный состав проб. В анализе проб можно выделить (1) методы с разделением веществ или их ионов: хроматографические, спектрометрию ионной подвижности, масс-спектрометрию и (2) методы детектирования без разделения на основе различных физических неселективных эффектов, среди которых выделены наиболее перспективные сенсоры: люминисцентные и полупроводниковые. Отдельно выделяются биодетекторы (собаки, крысы), в которых сочетается селекция с детектированием.

Наиболее низкий порог определения по ТНТ достигнут в газовой хроматографии (ГХ) со спектрометром приращения ионной подвижности (СПИП) в качестве детектора – 10^{-14} г в пробе. При использовании концентрирования достигнута рекордная результирующая обнаруживаемая пороговая концентрация паров ТНТ – 10^{-16} г/см³ (ГХ ЭХО-СПИП).

Порог обнаружения паров ТНТ неселективными полупроводниковыми сенсорами в среднем на уровне 10^{-12} г/см³, люминисцентными – до 10^{-15} г/см³. Приборов пока нет.

Проблемы пробоотборных методов: повышение быстродействия сверхчувствительных обнаружителей до уровня 1-2 с, уменьшение массы до нескольких кг и расширение перечня ВВ с высокочувствительным обнаружением. Понижение порога обнаружения паров приводит к значительному сокращению времени ожидания обнаруживаемой концентрации паров ВВ в замкнутом объеме (эффект Грузнова).

В дистанционных (без отбора проб) анализируется вещественный или элементный состав облучаемого электромагнитным излучением пространства. Эти методы представлены спектроскопией: оптической, ЯКР, терагерцовой; элементным анализом с использованием нейтронного и высокоэнергетического гамма излучения.

Приведены достигнутые характеристики оптической спектроскопии (ОС): лазерно-индуцированного пробоя, лазерно-индуцированной флуоресценция (ЛИФ) при фотофрагментации молекул ВВ, спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) и инфракрасной. Порядок порога обнаруживаемой концентрации паров ТНТ 10^{-13} г/см³ (ЛИФ) с расстояния до 5 м, порог обнаружения конденсированных следов ТНТ на поверхности $(1 \div 10) \times 10^{-9}$ г/см², время обнаружения 5-10 с. С точки зрения широты перечня обнаруживаемых ВВ выделяется СКР, но по чувствительности на порядки уступает другим методам ОС.

Проблемы ОС: физические – поиск взаимодействий с увеличенным сечением рассеяния для сокращения времени обнаружения, технические – уменьшение габаритов обнаружителей до размера индивидуальных средств.

Терагерцовые методы (1-10 ТГц). Спектры поглощения для ВВ индивидуальны в широком диапазоне частот, примерно 2-3 октавы. В этом техническая сложность создания терагерцовых обнаружителей ВВ.

По ядерно-физическим аналитическим методам элементного анализа в докладе приведены характеристики ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), гамма-активационного (ГА) и нейтронного. Метод ЯКР-спектроскопии обеспечивает обнаружение гексогена, ТЭН минимальной массой 10 г за несколько секунд. Метод кросс-релаксации обеспечивает обнаружение и идентификацию ТНТ с массой 10 г за 10 с.

В методе ГА с облучением среды гамма-квантами с энергией до 31 МэВ порог обнаружения любого ВВ 40 г в грунте на глубине 24 см с вероятностью 99,6 %. В модификациях нейтронных

методов обеспечивается порог обнаружения ВВ на уровне 100 г за время несколько десятков секунд.

В заключении рекомендованы актуальные направления развития аналитических методов и создания приборов для обнаружения взрывчатых веществ.

Иммунохимические методы – тенденции развития*Дзантиев Б.Б.**Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ биотехнологии РАН, Москва, dzantiev@inbi.ras.ru*

Высокая аффинность и селективность реакции антиген – антитело обуславливают интерес к применению иммунохимических процессов для определения различных соединений. В настоящее время иммунохимические аналитические методы широко используются в медицинской и ветеринарной диагностике, контроле качества пищевой продукции, в практике экологического мониторинга, а также для обеспечения биобезопасности. Однако выбор между иммуноанализом и альтернативными подходами для наиболее эффективного решения конкретных задач во многих случаях продолжает оставаться дискуссионным. Несомненно, дальнейшее развитие и массовое применение иммуноанализа будет определяться как разработкой новых аналитических форматов, сочетающих быстроту и чувствительность, так и доступностью массово производимых и аттестованных тест-систем для контроля различных соединений. В докладе дается оценка тенденций последних лет в обоих направлениях.

С учетом различия принципов разделения и идентификации целевых аналитов в иммунохимических и физико-химических методах анализа обсуждаются основные конкурентные преимущества иммуноаналитических систем: (i) избирательность, обеспечиваемая иммунным распознаванием, (ii) возможность достижения чрезвычайно низких пределов обнаружения, (iii) простота подготовки проб к анализу. Представлено разнообразие форматов иммуноанализа, обсуждается круг объектов, выявляемых с использованием иммуноаналитических методов, специфические требования, предъявляемые при контроле различных соединений и при работе с разными видами проб. Приводятся примеры реализации иммуноанализа для соединений, ранее рассматривавшихся как неиммуногенные: эндогенные метаболиты человека и животных, ионы металлов, техногенные наноструктуры.

Дается характеристика мирового рынка иммуноаналитических систем, соотношение в нем средств для медицинской диагностики и решения других задач. Обсуждается приборное обеспечение для проведения иммуноанализа, средства интеграции диагностических систем с массовой коммуникационной техникой, создание портативных автономных анализаторов, облачных технологий формирования и обработки массивов аналитических данных. Рассматриваются средства бесприборной диагностики, причины, обуславливающие интенсивный рост их производства. Кратко характеризуются нормативные механизмы, регулирующие практическое применение иммунодиагностических систем, деятельность по гармонизации национальных требований к их характеристикам.

Обсуждаются преимущества и ограничения наиболее массово применяемых иммунохимических систем, направленных на проведение высокочувствительного анализа – иммуноферментный и иммунофлуоресцентный анализ, иммуносенсоры – и не реализацию экспрессного тестирования – иммунохроматографический анализ. С использованием литературных данных и работ Института биохимии им. А.Н. Баха рассматриваются новые подходы, обеспечивающие сочетание экспрессности и низких пределов обнаружения в иммуноанализе. Охарактеризованы требования к маркерам для высокочувствительного выявления иммунных комплексов, формирующихся в ходе анализа. Обсуждается эффективность в иммуноанализе новых видов нанодисперсных маркеров и систем усиления сигнала, основанных на их использовании. Показано влияние состава межмолекулярных комплексов, используемых в тест-системах (антитело-маркер, антиген-носитель), на характеристики анализа. Представлены разработки по управлению кинетикой взаимодействия иммунореагентов в неравновесных проточных системах, позволяющие существенно снизить пределы детекции целевых соединений. Рассматривается вопрос о теоретических пределах детекции иммуноаналитических систем, их связях с характеристиками

используемых реагентов. Представлены разработки, направленные на детекцию единичных антигенов в пробе.

Рассмотрены подходы для мультиплексного иммуноанализа, обеспечивающие одновременное количественное определение нескольких соединений в одной пробе. Дается характеристика особенностей мультиплексных систем, основанных на разделении детектируемых комплексов в пространстве и на разделении детектируемых сигналов. Обсуждаются возможности реализации мультиплексного анализа в портативных системах для внелабораторной диагностики. Показаны возможности технологий микропечати для создания компактных систем для многостадийного и мультипараметрического анализа.

В рамках обсуждения дальнейших перспектив развития иммунохимических аналитических методов рассматриваются вопросы направленного управления специфичностью иммунного распознавания, применения в биоанализе рецепторов неантительной природы. Обсуждаются задачи, стоящие перед средствами диагностики и контроля нового поколения, возможности их реализации с использованием иммунохимических методов.

СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Евтюгин Г.А., Будников Г.К.

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Электрохимические методы анализа относятся к числу одних из наиболее распространенных в инструментарии современного химика-аналитика. Однако роль и востребованность их периодически меняются в зависимости от приоритетов науки и конкуренции со стороны других инструментальных методов анализа. Настоящий доклад посвящен рассмотрению современного состояния электрохимических методов анализа и тенденций их развития с основным упором на объекты анализа и новые требования к характеристикам определения конкретных аналитов.

В отличие от недавнего прошлого, когда основным объектом электроанализа выступали металлы и их соединения, в настоящее время фокус внимания перемещается на органические соединения и объекты биохимического анализа. Это связано с давлением более универсальных и производительных методов атомной спектроскопии и запросами биомедицинской отрасли на быстрое и чувствительное определение метаболитов, лекарственных субстанций и биомаркеров различных заболеваний. Применительно к металлам электрохимические методы анализа сохраняют позиции лишь в вещественном анализе и в части создания и использования электрохимических сенсоров, работающих вне лаборатории и в периодическом или непрерывном режимах. Определение органических соединений требует существенно большего внимания к состоянию границы раздела электрод-раствор, поскольку процесс электронного переноса на ней осложняется многочисленными и разными стадиями химических реакций, которые могут существенно осложнить интерпретацию регистрируемых откликов. В этой связи основное внимание электроаналитиков смещается к модификации поверхности электродов различными соединениями, призванными повысить селективность и чувствительность отклика на определяемый компонент (субстрат) и снизить рабочий потенциал его измерения. Модификаторы осуществляют функции медиатора электронного переноса, электрокатализатора, способствуют химической конверсии аналита, его физико-химическому концентрированию на поверхности электрода. Использование биохимических модификаторов привело к появлению нового класса химических сенсоров – биосенсоров, начинающих играть доминирующую роль в исследованиях, направленных на решение биомедицинских проблем.

В докладе обсуждаются также наиболее перспективные направления развития электрохимических методов анализа: проблемы миниатюризации средств измерений; применение наноматериалов; гибридные (оптико-электрохимических) методы анализа; массивы сенсоров и новые задачи нечисловой классификации объектов анализа («электронный язык»). В заключение рассмотрены некоторые вопросы развития электрохимических методов анализа в России, в том числе, приборное оснащение научных и учебных лабораторий, научные центры и подготовка кадров высшей квалификации.

Доклад подготовлен при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 15-03-03224).

Перспективы разработки сенсоров для анализа газовой фазы

Кучменко Т. А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Воронеж, tak1907@mail.ru

Общеизвестно, что наиболее сложным объектом для анализа и контроля является газовая среда. Причин, объясняющих этот факт, несколько и они взаимосвязаны друг с другом. К основным следует отнести причины, определяющие особенность объекта исследования с одной стороны, и методологию газового анализа с другой.

Быстрая переменчивость, зависимость качественного и количественного состава от многих факторов, взаимное влияние компонентов друг на друга и на свойства друг друга, в том числе те, на регистрации которых основаны аналитические системы, – все это определяет сложность составления алгоритмов изучения смесей газов и паров любой природы: от атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, газов специального назначения, воздуха замкнутых помещений, либо легколетучих соединения, выделяющихся системами (запах). Быстрое изменение состояния воздуха является одной из причин, определяющих необходимость и достаточность контроля над его состоянием. Контроль осуществляется в точках максимальных экологических нагрузок (рабочие зоны, газопроводы, отводящие отработанные газы трубы, отдельных точках населенных пунктов). Различаются схемы контроля по: периодичности измерения (непрерывные, систематические, разовые), степени автоматизации и независимости от оператора (системы контроля за задымленностью, другие датчики на производствах и газоанализаторы), масштабам оценки состояния (локальные газоанализаторы и индикаторные системы, лидары, наземные средства контроля, дистанционного зондирования атмосферы, спутники), информативности (оценка содержания 1-9 приоритетных газов или общей загазованности атмосферы), пределам определения (предельно допустимые концентрации среднесуточные/максимально разовые), селективности. Для целей экологического мониторинга с оператором разработан большой парк устройств: от одноканальных, многоканальных одно/многоцветных газоанализаторов на различных сенсорах до портативных хроматографов, для которых остаётся практически постоянным набор регистрируемых соединений – неорганические водород, кислород, аммиак, оксиды углерода, серы, азота, органические углеводороды, арены и другие нормируемые соединения. Газоанализаторы различаются пределами определения, временами отклика, регенерации, ресурсом устойчивой эксплуатации, числом регистрируемых газов, стоимостью. Как правило, нижние пределы определения целевых аналитов соответствуют предельно допустимым концентрациям в рабочей зоне. Определение более низких содержаний затруднено без предконцентрирования.

На сформированном рынке газоанализаторов, датчиков и тест-систем остаётся не решённой задача комплексного анализа воздуха при отсутствии значимых откликов устройств на основные соединения и устойчивой регистрации населением запахов. Не всегда запахи связаны с наличием в воздухе опасных/токсичных соединений и напротив, многие опасные соединения не имеют запаха. В тоже время, психо-эмоциональное воздействие запахов на человека сильнее физического по восприятию и доставляет дискомфорт. Практически всегда при выезде контролирующих лабораторий по жалобам населения не устанавливаются причина, природа запаха имеющимися газоанализаторами и тест-системами. Работы в этом направлении ведутся, но весьма дискретно. Особое направление применения анализаторов газов – медицинская диагностика состояния. Все более активно применяются для решения различных задач мульти- и полисенсорные анализаторы.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ УЛЬТРА-ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ*Николаев Евгений Николаевич*

Сколковский институт науки и технологий, Московский физико-технический институт, Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л.Тальрозе, Институт биохимической физики РАН им. Н.М.Эмануэля Москва, Россия e.nikolaev@skoltech.ru

Современная масс-спектрометрия находит применение в различных областях науки и технологии. Одним из важнейших ее применений является анализ сложных химических смесей. Эта область применений является традиционной, но в последние годы благодаря совершенствованию старых и развитию новых методов ионизации, разделения смесей и масс-анализаторов появились новые возможности анализа сверхсложных смесей, таких как нефть, гуминовые кислоты и продукты их химических превращений. Были созданы новые типы масс-спектрометров с разрешающей способностью выше миллиона, с помощью которых в процессе единичного анализа удастся разделить до 100 тысяч соединений в одном образце нефти. Такие масс-спектрометры получили название масс-спектрометров с ультравысоким разрешением. К ним относятся масс-спектрометры ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT ICR MS). Этот метод масс-спектрометрии, изобретенный Комисаровым и Маршаллом в 1974 году, продолжает оставаться наиболее востребованным методом анализа сложных химических и биологических смесей. Метод обеспечивает наибольшую разрешающую способность по массе среди других типов современных масс-спектрометров. FT ICR MS основан на измерении сигналов от ионов, вращающихся с циклотронными частотами внутри ловушки Пеннинга в сильном магнитном поле. Разрешающая способность FT ICR MS в современных приборах достигает свыше 10 миллионов на сверхпроводящих магнитах умеренного поля (ниже 7 тесла) [1]. Этот прогресс был достигнут в течение последнего десятилетия благодаря пониманию физики движения ионов. Такой уровень разрешения масс стал возможным при использовании ловушек Пеннинга нового класса, так называемых ячеек ИЦР с динамической гармонизацией. Этот класс ловушек был обнаружен с помощью моделирования на суперкомпьютерах. С применением таких ловушек была разрешена тонкая изотопная структура пептидов. Распределение интенсивности пика в тонкой изотопной структуре позволяет определить атомный состав ионов [2]. Изотопное разрешение (изотопы ^{13}C) было достигнуто для белков с молекулярными массами до 200 кДа. С использованием динамически гармонизированной измерительной ячейки FT ICR были проанализированы и идентифицированы органические вещества, извлеченные из лунного грунта, доставленного российским космическим аппаратом Luna-24. В докладе будет обсуждаться применение этого нового метода для анализа сырой нефти и других сложных химических смесей.

1. Eugene N. Nikolaev, Ivan A. Boldin, Roland Jertz and Gökhan Baykut. Initial Experimental Characterization of a new ultra-high resolution FT-ICR Cell with Dynamic Harmonization, J Am Soc Mass Spectrom, 22(7) 2011, 1125-1129
2. Eugene N. Nikolaev, Roland Jertz, Anton Grigoryev, and Gökhan Baykut, Fine Structure in Isotopic Peak Distributions Measured Using a Dynamically Harmonized Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Cell at 7 T Anal. Chem. 84 (5), 2012, 2275–2283

Состояние и перспектива применения ионных жидкостей в аналитической химии

Плетнев И.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва pletnev@analyt.chem.msu.ru

Ионные жидкости, ИЖ – соли, жидкие при комнатной или вообще не очень высокой температуре. По-видимому, впервые такие соединения описал в 1914 г. П. Вальден в Известиях Академии наук. Через несколько десятилетий после прошедшей малозамеченной публикации стали появляться – поначалу эпизодические – новые сообщения. Важные вехи связаны с появлением во второй половине прошлого века ИЖ на основе N-алкилпиридиния и N,N'-диалкилдимидазолия. На рубеже столетий затишье кончилось, начался взрывной рост. Сейчас классов ИЖ известны десятки, а число самих ИЖ измеряется тысячами (только в базе данных NIST IL Thermo представлено около полутора тысяч) и постоянно синтезируются новые.

Эти жидкости - необычные по природе и свойствам растворители, и их применение может изменить (и уже изменило) привычный пейзаж во всех разделах химии, где употребляются растворители, от химического синтеза до химического анализа. Сравнительно высокая энергия когезии ИЖ приводит к малой летучести, что потенциально относит ИЖ к епархии «зеленой», «экологически дружественной» химии, да и вообще повышает безопасность по сравнению с обычными органическими растворителями. Ионность ИЖ означает, что они проводят электрический ток. Накапливаются данные о том, что в разнообразных ИЖ и их смесях с другими веществами имеет место некоторая внутренняя организация, упорядоченность. Наконец, самая, как сегодня представляется, важная особенность ИЖ – их «блочно-модульная», двухкомпонентная природа: заменяя катионный или анионный компонент, можно сравнительно просто и в широких пределах варьировать свойства (и даже – такие примеры есть - целенаправленно подстраивать растворитель под задачу). ИЖ много, и они разнообразны.

Работы по аналитической химии составляют заметную часть исследований, касающихся ИЖ. Помимо множества журнальных обзоров, напечатаны уже две книги, целиком посвященные ИЖ в аналитической химии. В докладе дается беглый обзор существующих сегодня направлений применения ИЖ в анализе. Основное же внимание уделяется наиболее, на наш взгляд, важным и активно развивающимся — связанным с экстракционным выделением и разделением, а также с электрохимическими методами анализа. (Конечно, этот выбор в значительной мере предопределен собственными интересами автора. Однако анализ литературы его, в общем, подтверждает.)

Каковы же наиболее важные «узкие» направления, определяющие перспективы развития названных областей? В экстракции они связаны с микроэкстракцией в целом ряде ее стремительно развивающихся вариантов (особенно - дисперсионной микроэкстракции), и с двухфазными водными системами. Этим исследованиям внедрение ионных жидкостей дало мощный толчок и, пожалуй, вывело их на новый уровень. Совсем недавно появился чрезвычайно интересный и тесно связанный с обеими областями подход, микроэкстракция в возникающий *in situ* гидрофобный растворитель – ионную жидкость. В области же электроаналитической химии самые «горячие» работы по ИЖ связаны с электрохимическими сенсорами, где ионные жидкости могут использоваться как сами по себе, так и в сочетании с новыми перспективными материалами (наночастицы, графен и т.п.). Обзор этих направлений и перспектив применения ИЖ дается в докладе.

Современное состояние и тенденции развития спектроскопических методов

Проскурнин М.А.

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

В докладе будут кратко обсуждены некоторые современные тенденции развития методов (как элементных, так и молекулярных) оптической и ИК-спектроскопии в области аналитической химии и смежных областях. В частности, доклад включает методы ИК-спектроскопии, фототермической спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой и другие методы.

Будут рассмотрены новые разработки в области (традиционной) *молекулярной абсорбционной спектроскопии*, включая спектрофотометрию в УФ-видимой области и ИК-спектроскопию в ближней ИК-области и развитие принципов *микроспектроскопии* и *гипервидеоспектроскопии*. Будут кратко охарактеризованы методы спектроскопии светорассеяния в оптической области.

ИК-спектроскопия активно движется в сторону количественного анализа и существенного расширения круга исследуемых с ее помощью объектов: белков, липидов, других природных и биологически активных полимеров, для изучения живых систем. Все большее значение приобретает *ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения* (НПВО-ИК). Она позволяет проводить экспресс-анализ и достаточно высокочувствительный скрининг, анализ поверхностей и водных растворов. Кроме того, намечается тенденция разработки комбинированных подходов, в которых ИК-спектроскопия используется как метод скрининга перед масс-спектрометрическим (МАЛДИ) или хромато-масс-спектрометрическим определением сложных смесей. Активно развивается онлайн ИК-мониторинг технологических объектов и онлайн-систем на полках, субстратах и т.д. при проведении различных тестов, при этом достигнута значительная точность определения.

За последние 5–7 лет претерпел принципиальные изменения приборный парк ИК-спектроскопии. На сегодня наиболее характерные пределы обнаружения веществ различных классов составляют 10^{-3} –10% масс. при относительном стандартном отклонении порядка 0.05–0.20, активно разрабатываются алгоритмы обработки данных ИК-спектроскопического определения. Увеличение чувствительности методик сочетается с освоением и внедрением в широкую практику новых вариантов и режимов ИК-измерений вкупе с разработкой специальных приемов пробоподготовки (для НПВО или бескуветных пленочных детекторов).

Немаловажным фактором, существенно меняющим значимость ИК-спектроскопии в химическом анализе, является развитие *ИК-микроспектроскопии* для качественного и количественного анализа и картирования образцов, в том числе и со сложной матрицей. Здесь наиболее значимые результаты достигнуты в области живых систем, но в последнее время метод все активнее используется для контроля качества фармацевтических препаратов и пищевых продуктов.

Фототермическая спектрометрия (ФТС) — один из наиболее чувствительных методов молекулярной абсорбционной спектроскопии, дополняющий традиционные, поскольку в спектрофотометрии и ИК-спектроскопии измеряют пропускание электромагнитного излучения, а в основе ФТС лежат безызлучательные переходы возбужденных молекул, вызванные поглощенной частью излучения, проходящего через образец. Тепловая релаксация поглощенной энергии приводит к нагреву образца и образованию неравномерного пространственного профиля показателя преломления. Сила фототермических эффектов прямо пропорциональна оптической плотности объекта и, следовательно, концентрации и коэффициенту поглощения исследуемого соединения. Увеличивая мощность облучающего луча, можно добиться такой же высокой чувствительности, как при люминесцентном анализе, но для нефлуоресцирующих молекул. Широкий спектр методов

ФТС, включая микроскопические) позволяет измерять оптические плотности в жидкостях до 10^{-9} – 10^{-6} ед. оптической плотности (что соответствует концентрациям до 10^{-12} М и ниже), анализировать объемы до 10^{-12} л и детектировать считанное число молекул.

Будут рассмотрены некоторые значимые тенденции в области сочетания методов оптической (прежде всего фототермической и люминесцентной) спектроскопии в области *микрофлюидных методов аналитической химии*. Одно из весьма важных направлений развития аналитической химии заключается в миниатюризации приборов и средств химического анализа в сочетании с интегрированием всех стадий анализа (пробоотбор, пробоподготовка, разделение, концентрирования, проведение аналитической реакции и измерение аналитического сигнала) в малоразмерном сверхкомпактном микрофлюидном устройстве. Такие устройства (micro-Total Analysis System, μ -TAS или Lab-on-a-Chip) находят использование при решении разнообразных задач аналитической химии, биохимии, синтетической химии и биотехнологии. Сочетание миниатюризации и их интегрирования в одном устройстве приводит к снижению объема пробы (до 10^{-10} л), реагентов, растворителей и отходов (до 10^{-6} – 10^{-7} л) и времени анализа по сравнению с традиционными аналитическими приборами. Помимо этого, принципиальными особенностями микрофлюидных чипов являются совершенно другие условия массопереноса, теплопереноса и разделения, что позволяет разрабатывать уникальные аналитические приборы и методики.

В области оптической атомной спектроскопии, метод *атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой* (МП-АЭС) с технологией высокостабильной плазменной атомизации и получения эмиссионного сигнала (впервые представлен в 2011 году) может быть позиционирован как альтернатива пламенным методам эмиссионного (ФПА) и абсорбционного анализа (ПААС). Он представляет собой универсальный подход к многоэлементному анализу, позволяя определять элементы с той же, а зачастую и с большей чувствительностью за счет более высокой температуры плазмы (~ 5000 К) по сравнению с пламенными методами при определении переходных и тяжелых металлов. Более низкая температура плазмы по сравнению с ИСП-АЭС в свою очередь дает увеличение чувствительности определения щелочных и щелочно-земельных элементов. Рабочим газом в МП-АЭС является азот, делая анализ безопаснее и дешевле, чем ФПА, ПААС или ИСП-АЭС. МП-АЭС менее дорог, нежели ИСП-АЭС и технически более прост в работе. С введением его в практику химического анализа появляется возможность проводить экспрессное многоэлементное определение на уровне многих чувствительных современных методов для решения ряда задач. Будет представлена демонстрация возможностей МП-АЭС в практическом анализе.

Другой новый, но уже коммерчески доступный метод, который может быть использован для экспрессного атомно-эмиссионного определения элементов, основан на разряде внутри жидкости в капилляре между образующимися жидкими электродами (плазменная атомизация разрядом). Такой источник атомизации и возбуждения для спектрального анализа работает непосредственно в потоке раствора электролита как разряд при вскипании в канале. Метод прост и реализован в весьма компактных портативных устройствах. В настоящее время этот принцип привлекает внимание при решении некоторых задач мониторинга объектов окружающей среды, а также в биомедицинской практике.

Аналитическая химия в изучении твердой Земли и космического веществаСоболев А.В.*Институт геохимии и аналитической химии, РАН, Москва, sobolev@geokhi.ru*

Основная идея настоящего доклада заключается в демонстрации того, что ключевые прорывы в области изучения земного и внеземного вещества прямо связаны с развитием аналитических методов исследования. Такое развитие идет по двум главным направлениям: возникновение новых методов анализа и повышение точности существующих методов.

Новые методы анализа вещества.

Масс-спектрометрия. Возникший в начале 20-го века масс-спектрометрический метод впервые позволил количественно определять содержания изотопов различных элементов в земных и внеземных объектах. Это привело к серии фундаментальных открытий в области геохимии и космохимии. Во-первых, возник метод определения абсолютного возраста пород, который сразу позволил достаточно точно определить возраст Солнечной системы и Земли по изотопному составу свинца железных метеоритов и земных руд- 4.55 ± 0.05 млрд.л. (Patterson, 1956). Во-вторых, изучение изотопов рубидия, стронция и свинца в базальтах срединно-океанических хребтов и океанических островов выявило долгоживущую (сотни миллионов- миллиарды лет) химическую неоднородность мантии Земли (Gast, 1960; Tatsumoto, 1966). В-третьих, была установлена принципиальная разница в возрасте континентальной и океанической коры (Gast, 1960). Список открытий можно еще продолжать. Эти результаты впоследствии были полностью подтверждены исследованием новых изотопных систем и объектов.

Локальный микроанализ. Появление рентгеноспектрального микроанализатора с электронным зондом в середине 20-го века привело к взрывному развитию количественных методов определения физико-химических условий образования горных пород на основе распределения химических элементов между сосуществующими минералами. Возникновение масс-спектрометрии вторичных ионов (ионного микроанализа) сделало возможным определение примесных и летучих элементов в минералах и включенных в них расплавах. Это позволило установить условия плавления верхней мантии Земли (Johnson et al, 1991; Sobolev & Shimizu, 1993) и содержание в ней H_2O (Sobolev & Chaussidon, 1996). Дальнейшее развитие ионного микроанализа позволило установить остатки древнейшего земного вещества (до 4.4 млрд.л. по изотопии свинца цирконов месторождения Джек Хиллс, Западная Австралия, Fraude et al, 1983) и показать присутствие воды на поверхности Земли уже менее чем через 200 млн.л. после ее образования (по вариациям изотопного состава кислорода этих цирконов Mojzsis et al, 2001), а также установить присутствие воды в магмах Луны (Hauri et al, 2011). Появление метода масс-спектрометрии индукционно связанной плазмы с лазерным отбором резко увеличило продуктивность анализа редких элементов *in situ* и осуществило прорыв в локальном определении изотопии Sr. Это вместе с данными ионного микроанализа позволило получить оценки динамики процессов в глубинной мантии Земли (Jackson & Hart, 2009; Sobolev et al, 2011; Cabral et al, 2013) и установить присутствие высоких содержаний воды в глубинной мантии Архейского (2.7 млрд.л.) возраста (Sobolev et al, 2016).

Повышение точности анализа вещества.

Масс-спектрометрия. Повышение точности определения изотопного состава элементов привело к возможности определения вариаций изотопных отношений на уровне 10^{-3} % отн. В частности, повышение точности определения концентраций радиогенных изотопов ^{182}W и ^{142}Nd продуктов распада вымерших изотопов ^{182}Hf и ^{146}Sm , соответственно, привело к фундаментальному открытию раннего образования железных ядер планет (Kleine et al, 2002) и установлению исходных отличий изотопного состава Nd Земли и хондритов (Bouvier & Boyet, 2016).

Локальный микроанализ. Значительный прогресс в анализе примесных элементов (до содержаний 10^{-3} вес. %) в оливине методом рентгеновского микроанализа с электронным зондом позволил определять минеральный состав источников мантийных магм и количественно установить высокую роль рециклированной океанической коры в глубинной мантии Земли (Sobolev et al, 2007). Дальнейшее развитие точности локального микроанализа (Batanova et al, 2015) привело к созданию нового класса геотермометров, основанных на распределении примесных элементов между сосуществующими фазами мантийных магм.

В докладе будут представлены детали указанных выше результатов и новые данные.

Цитированная литература

- Batanova, V. G. et al., (2015). Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chem. Geol.* **419**, 149–157.
- Bouvier, F., & Boyet M. (2016). Primitive Solar System materials and Earth share a common initial ^{142}Nd abundance. *Nature* **537**, 399-402
- Cabral, R. A. et al., (2013). Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archean crust. *Nature* **496**, 490-493.
- Froude, D. O. et al., (1983). Ion microprobe identification of 4,100-4,200 Myr-old terrestrial zircons. *Nature* **304**, 616-618.
- Gast, P. W. (1960). Limitations on the composition of the upper mantle. *J.G.R.* **65**, 1287-1297.
- Hauri, E. H. et al., (2011). High Pre-Eruptive Water Contents Preserved in Lunar Melt Inclusions. *Science* **333**, 213-215.
- Jackson, M. G. & Hart, S. R. (2006). Strontium isotopes in melt inclusions from Samoan basalts: Implications for heterogeneity in the Samoan plume. *Earth and Planet. Sc. Letters* **245**, 260-277.
- Kleine, T., Munker, C., Mezger, K. & Palme, H. (2002). Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature* **418**, 952-955.
- Mojzsis, S. J., Harrison, T. M. & Pidgeon, R. T. (2001). Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature* **409**, 178-181.
- Patterson, C. (1956). Age of meteorites and the earth. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* **10**, 230–237.
- Sobolev A. V., Hofmann A. W., Kuzmin D. V. et al, (2007). The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*, **316** (5823), 412-417.
- Sobolev A.V. et al, (2016). Komatiites reveal an Archean hydrous deep-mantle reservoir. *Nature* **531** (7596), 628-632.
- Sobolev A.V. et al., (2011). A young source for the Hawaiian plume. *Nature* **476** (7361), 434-437.
- Sobolev A.V., & Chaussidon M. (1996). H_2O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H_2O storage and recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **137**, 45-55.
- Sobolev A.V., & Shimizu N. (1993). Ultra-depleted primary melt included in an olivine from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, **363**, 151-154.
- Tatsumoto, M. (1966). Genetic relations of oceanic basalts as indicated by lead isotopes. *Science* **153**, 1094.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Филиппов М.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, fil@igic.ras.ru

Рассмотрены методы анализа вещества, основанные на регистрации эмиссионных рентгеновских спектров, спектров поглощения и рассеяния рентгеновского излучения.

Для методов, основанных на регистрации эмиссионных спектров сопоставлены различные способы возбуждения аналитического сигнала – рентгеновским излучением – рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), электронным пучком – электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (ЭЗРСМА) и анализ, основанный на возбуждении рентгеновского излучения ионами. Будет рассмотрен вопрос о предельных характеристиках различных методов рентгеновского анализа, прежде всего с точки зрения нижней границы определяемых содержаний. В настоящее время рентгеновские методы по этой характеристике уступают таким методам, как атомно-эмиссионный и масс-спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой, активационный анализ и др.

Будут рассмотрены подходы, связанные с изменением традиционной геометрии эксперимента для достижения рекордных характеристик (наклонное падение первичного излучения, анализ тонких пленок, специальные схемы детектирования, использование фильтрации первичного и вторичного излучения, использование геометрии полного внешнего отражения и скользящего выхода вторичного излучения), перспективы снижения предела обнаружения в РФА и ЭЗРСМА. Обсуждаются возможности, связанные с расширением спектрального диапазона регистрируемого вторичного излучения.

Отдельно будут рассмотрены достижения в области миниатюризации приборов. В связи с этим обсуждаются вопросы количественного анализа вне лабораторных условий и точностные характеристики, получаемые без использования адекватных образцов сравнения в процессе анализа.

Значительное внимание уделено современным достижениям локальных вариантов рентгеноспектрального анализа: локального РФА с капиллярной оптикой и зеркальными фокусирующими системами, ЭЗРСМА в сканирующих и в просвечивающих электронных микроскопах, в частности методам улучшения локальности и снижения предела обнаружения в этих версиях рентгеноспектрального анализа. Рассмотрены конфокальные схемы РФА. Обсуждаются возможности использования в качестве аналитических линий мягкого и ультрамягкого характеристического рентгеновского излучения. В аспекте локального рентгеноспектрального анализа обсуждаются возможности синхротронных источников возбуждения аналитического сигнала.

Будут рассмотрены некоторые специальные методы рентгеновского анализа, в частности использующие интенсивность рассеянного пробой излучения, а также методы спектроскопии поглощения.

В заключение будут рассмотрены перспективы рентгеновских методов анализа: совершенствование аппаратуры, метрологические характеристики, новые области применения, совместное использование с другими методами анализа.

Реформа российского высшего образования: потери и приобретения

Шеховцова Т.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, tnshekh@yandex.ru

В течение 6 лет со времени (с 2011 года) обязательного перехода вузов страны на двухуровневую систему обучения (бакалавриат и магистратура) российское высшее образование подвергается постоянным преобразованиям: объединяются весьма далекие по направленности университеты, сливаются, теряют свою специализацию и переименовываются химические кафедры, зачастую превращаясь в кафедры химии. За это время неоднократно изменялись государственные образовательные стандарты. В университетах постоянно претерпевают изменения программы химических дисциплин и учебные планы, вводятся новые, в том числе государственные экзамены по химии, устанавливаются новые правила их приема и защиты дипломных работ. Каждый университет создает и утверждает свои учебные курсы специализаций, как обязательных, так и по выбору; вводит инновационные формы обучения и контроля знаний студентов; приобретает свой опыт подготовки бакалавров и магистров.

Одно из основных требований, декларируемых Болонским соглашением, в соответствии с которым проводятся все эти реформы, заключается в обеспечении прозрачности образования и мобильности студентов. Для соблюдения этого требования Комиссия НСАХ по преподаванию аналитической химии обратилась с просьбой к кафедрам аналитической химии более, чем 80 университетов страны ответить на вопросы подготовленной ею анкеты, что позволило бы составить представление о том, что происходит в настоящее время в российских вузах.

В докладе будут обсуждены итоги анкетирования, охарактеризована ситуация в ведущих российских университетах, отзывавшихся на обращение комиссии, обобщено мнение ведущих аналитиков страны о положительных и отрицательных сторонах реформ.

Кроме того, состояние высшего химического образования России будет сопоставлено с тенденциями и достижениями Европейского образования в области аналитической химии (по материалам симпозиума по преподаванию аналитической химии в рамках международной конференции «Евроанализ 2017»).

СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Shpigun@analyt.chem.msu.ru

В настоящее время хроматография занимает ведущие позиции среди других аналитических методов как по объему выпускаемой аппаратуры, так и по числу публикаций.

Улучшение эксплуатационных характеристик выпускаемого оборудования для хроматографии, внедрение новых сорбентов и техник, делают этот метод одним из наиболее развивающихся в аналитической химии. Выделяются (или, хотя бы, намечаются) множество тенденций. Невозможно охватить и рассмотреть их все. В докладе в основном будут рассмотрены современные тенденции и достижения ВЭЖХ в таких областях как двумерная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия и хроматография гидрофильных взаимодействий.

Гидрофильная хроматография в настоящее время является популярной альтернативой основным режимам жидкостной хроматографии благодаря высокой эффективности и иной селективности разделения полярных веществ по сравнению с традиционно используемой обращенно-фазовой ВЭЖХ, а также легкостью сочетания с масс-спектрометрическим детектированием. Актуальными задачами являются выбор условий определения аналитов различных химических классов, установление механизмов, лежащих в основе их взаимодействия с неподвижной фазой, а также разработка новых сорбентов с улучшенной селективностью и эффективностью разделения.

Использование масс-спектрометрического детектирования является одним из ключевых и зачастую безальтернативных современных подходов в области хроматографических методов анализа сложных объектов благодаря высокой селективности детектирования, достижению ультранизких пределов обнаружения (до единиц пг/мл), возможности одновременного определения соединений различных классов, совмещению скрининга и подтверждения в ходе единого цикла анализа. В настоящее время активно наблюдается тенденция к использованию в качестве способов детектирования прогрессивных масс-спектрометрических методов, прежде всего tandemной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Многомерная техника ВЭЖХ в настоящее время, по сути, только начинает развиваться (в отличие от подобной техники в газовой хроматографии). Идея многомерного метода состоит в последовательном разделении пробы на нескольких хроматографических колонках. При этом достигается многократное увеличение разрешающей способности (пиковой емкости) хроматографического разделения за счет его многомерности, а также разной селективности используемых колонок.

Весьма перспективным представляется развитие сверхкритической флюидной хроматографии.

Автор уверен, что эти и другие тенденции будут формировать современный облик метода ВЭЖХ и способствовать его дальнейшему развитию.

ЗЕЛЁНАЯ ХИМИЯ И ЭВОЛЮЦИЯ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Шпигун Л.К.

ФГБУН Институт общей и аналитической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: shpigun@igic.ras.ru

«Зелёная химия» — научное направление, которое возникло еще в 90-е годы XX века и к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, призванных уменьшить или кардинально элиминировать их негативное воздействие на человека и окружающую среду. В свою очередь, «Зелёная аналитическая химия» («Green analytical chemistry», «Environmentally friendly analytical chemistry», «Clean analytical methods») предполагает стратегию химического анализа, позволяющую уменьшить химические риски за счет ограничения контактов экспериментатора с вредными веществами и создания аналитических методик, которые исключают использование токсичных реагентов или позволяют следить в реальном времени за образованием опасных продуктов. Важную роль в решении этих задач играют автоматизация и компьютеризация всех стадий рутинного анализа, а также миниатюризация измерительных приборов и устройств, в том числе с использованием нанотехнологий.

Среди различных подходов к автоматизации и миниатюризации лабораторного химического анализа особое место занимают проточные методы, в частности методы проточно-инжекционного анализа и его разновидностей. Современный этап развития этих методов характеризуется появлением новых идей и методологических решений, реализующих принципы «зеленой аналитической химии», и делает акцент на сокращении или совершенствовании операций пробоподготовки, экологизации детекторов, предотвращении образования загрязнений на всех стадиях анализа и минимизации сливных отходов.

Основные этапы эволюции проточных методов анализа в направлении «зеленой аналитической химии» можно продемонстрировать в виде следующей схемы:



Перспективные пути развития проточных методов анализа включают следующие направления:

- селективное детектирование определяемых веществ, не требующее использования вредных химических реагентов;
- применение твердофазных реакторов, on-line регенерации реагентов и фотохимической деградации отходов;
- разработку интегрированных микро- и нанофлюидных систем на основе чипов.

Состояние и перспективы наноаналитики

Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет, имени
Н.Г.Чернышевского, г. Саратов, shtykovsn@mail.ru*

Термин “наноаналитика”, предложенный около 10 лет назад, постепенно наполнился содержанием, получил поддержку в России и Отделении аналитической химии Европейской ассоциации по химически и молекулярным наукам (DAC EuCheMS). В 2015 г. выпущена монография в России, подготовлен расширенный вариант этой монографии в издательстве De Gruyter в Германии, поступило предложение подготовить спецвыпуск журнала Analytical Bioanalytical Chemistry. Таким образом сделаны первые шаги по формированию терминологии, выявлению предмета и обобщению достижений в отдельных направлениях трех основных разделов наноаналитики: использованию нанотехнологий и нанообъектов как инструментов наноаналитики и анализу самих нанообъектов. Следует отметить, что данное деление наноаналитики на 3 составные части условно, поскольку применение нанообъектов в анализе и их собственный химический анализ часто одновременно связано с использованием нанотехнологий. Основанием отнесения нанотехнологий к наноаналитике является также то, что изучение связи размеров, формы, морфологии и природы нанообъектов с их спектроскопическими, электрохимическими и сорбционными свойствами дает фундаментальное понимание процессов, протекающих на наноуровне, и служит основой дальнейшего развития методов и возможностей наноаналитики.

В соответствии с концепцией наноаналитики, применяемые нанотехнологии, можно разделить на несколько групп. Первая группа включает измерительные или физические нанотехнологии, цель которых – характеристика *физических* размеров наночастиц, их распределения по размерам, морфологии наночастиц или поверхности и межфазных границ вплоть до атомного уровня. К ней относят различные варианты зондовой и электронной микроскопии. Создаваемой для характеристики нанообъектов аппаратуре придают multifunctional характер, объединяя эти виды микроскопии с функцией определения и *химического* состава нанообъекта различными методами электронной или рентгеновской спектроскопии. К данному направлению наноаналитики можно отнести и создание новых видов наноаналитического инструментария, например NEMS, интегрирующих механические, электронные и сенсорные элементы, наноэлектродов или нановесов, а также синтез, модификацию и самосборку нанообъектов для применения в анализе.

Важную роль приобретает развитие методов определения химического состава наночастиц, наноперехватов, а в биоанализе визуализация и анализ единичных клеток. Новое интересное направление связано с применением метода ИСП-МС для детектирования, определения размеров и количественного определения единичных наночастиц, а также применение (плазмонных, флуоресцентных) наночастиц в качестве нанозондов для вещественного анализа следов элементов (ртути, селена). Для молекулярного наноанализа наиболее успешными спектроскопическими методами являются усиленная поверхностью (или наконечником кантилевера) спектроскопия комбинационного рассеяния SERS (TERS) или люминесцентная спектроскопия, пригодные для детектирования единичных молекул. Требуется обобщение применения нанообъектов в различных методах разделения, концентрирования и анализа, а также вопросы нанометрологии анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704)

Современная аналитика в биологии и медицине

Мильман Б.Л.¹, Соловьева А.В.^{1,2}, Журкович И.К.²

¹ ФГБНУ "Институт экспериментальной медицины", Санкт-Петербург, bmilman@mail.ru,
bormilman@yandex.ru

² ФГБУН "Институт токсикологии" ФМБА России, Санкт-Петербург, stacychem.spb@yandex.ru;
zhurkovich@toxicology.ru

В настоящее время основные химико-аналитические ресурсы, исследовательская работа и практическая деятельность аналитиков сосредоточены, прежде всего, в медицине, биологии и родственных областях. При этом развитие аналитики носит ярко выраженный «дуалистический» характер. Наиболее «горячие» области исследований включают (а) использование больших и самых эффективных приборов, т.е. масс-спектрометров и хроматомасс-спектрометров, и (б) разработку миниатюрной аналитической техникой. В докладе рассмотрены обе тенденции развития биомедицинского химического анализа и связанные с ними работы, которые выполнены в лабораториях авторов.

Применение масс-спектрометрии и хроматомасс-спектрометрии наиболее распространено в протеомике и метаболомике. Современные тренды включают количественную протеомику, например, целевое количественное определение биомаркерных белков и пептидов. Нами развиваются методы, основанные на масс-спектрометрии МАЛДИ как экспрессном и высокочувствительном аналитическом методе.

Во-первых, проводятся исследования, направленные на идентификацию микроорганизмов по характеристичным масс-спектрам суммы неразрушенных белков. Применена стандартная программа создания библиотек масс-спектров и продемонстрирована единая методология распознавания как вида бактерий, так и природы низкомолекулярных соединений на основе библиотечных поисков.

Во-вторых, наши исследования сопровождают рутинную идентификацию белков, осуществляемую по фрагментным масс-спектрам пептидов - продуктов ферментного расщепления белков. Как правило, детектируется только часть пептидов; поэтому изучаются причины, по которым это происходит. При этом сравниваются свойства пептидов, например изоэлектрическая точка (pI), для их двух групп: обнаруживаемых соединений и пептидов, потенциально образующихся при расщеплении белков.

В-третьих, проводятся работы в области метаболомики, сфокусированные на липидомике - изучении совокупности липидов, присутствующих в биообъектах. Сделан акцент на определении биомаркерных глицерофосфолипидов и проработке соответствующих методических вопросов - изучении зависимости масс-спектров от параметров реализации конкретного аналитического метода, условий подготовки пробы и т.д.

Вторая общая тенденция - миниатюризация аналитических приборов - определяется, прежде всего, потребностями развития медицинской диагностики по месту лечения больного, а также важностью контроля технологических процессов, развитием полевых методов анализа, удешевлением и экологизацией химического анализа в целом. Тенденция охватывает разработку «лабораторий-на-чипе» (флюидика разных уровней) и разнообразных сенсоров (с применением графеновых и других наноматериалов). Рассмотрены микро- и мезофлюидные устройства для фотометрического и флуориметрического анализа и перспективы их применения в биотехнологических, фармацевтических, пищевых производствах и решении соответствующих экологических проблем.

Модифицированные углеродсодержащие электроды для определения холестерина и холекальциферола

Дёрина К.В., Лукина А.А., Короткова Е.И.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,
e-mail: derinaksenia@yandex.ru*

Холестерин является одним из важнейших стероидов в организме человека и выполняет ряд функций в организме: структурную, защитную, регуляторную и синтетическую. Синтетическая функция заключается в том, что данный стерин является прекурсором различных биологически-активных соединений. В частности, холекальциферола. Холекальциферол, в свою очередь, осуществляет регуляцию кальций-фосфорного обмена. Оба указанных соединения синтезируются в организме человека. Однако при нарушении синтеза требуется дополнительное введение богатой холестерином и холекальциферолом пищи в диету пациента, либо дополнительный прием соответствующих препаратов. Таким образом, точное знание содержания холестерина и холекальциферола в пищевых продуктах играет ключевую роль в терапии ряда заболеваний: синдрома Смита-Лемли-Опица, рахита, остеопороза, гипопаратиреоза, гипопаратиреоза.

Для оценки содержания холестерина и холекальциферола в пище, как правило, применяют хроматографические методы анализа (высокоэффективную жидкостную хроматографию) и тандемные методы (ГХ-МС и ЖХ-МС). Основным недостатком данной группы методов является высокая стоимость оборудования, что приводит к необходимости поиска не менее эффективных, но более дешевых методов анализа. Одним из таких перспективных методов может считаться вольтамперометрия, сочетающая в себе высокую чувствительность, простоту исполнения и относительную дешевизну.

Измерения проводились при помощи трехэлектродной ячейки, в которой в качестве рабочего применялся модифицированный углеродсодержащий электрод. В качестве электродов сравнения и вспомогательного выступали хлорид-серебряные электроды. Модификаторами рабочего электрода выступали органические соединения гликолурилового ряда: 2,6-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион-дифосфоновая кислота (ДАГУДФК) и 2,6-диN,N'-4,4'(2-аминотиазолил)-4,8-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (ДАТДАГУ). Подложка электрода представляет собой смесь 20% пиролитического графита и 80% полиэтилена высокого давления, запрессованную в полиэтиленовую трубку литьем под давлением. Такая конструкция подложки позволяет обновлять модифицированный электрод срезанием части рабочей поверхности. В качестве рабочего электролита использовался фосфатный буфер с pH равным 6,86. На рабочем электроде, модифицированном ДАГУДФК получены сигналы анодного окисления при потенциалах +0.62 В и +1.01 В для холекальциферола и холестерина, соответственно. Применение ДАТДАГУ позволило снизить потенциал пика электроокисления до +0.53В. Однако, потенциал пика электроокисления холестерина на электроде, модифицированном ДАТДАГУ, составил +1.02В. Получены зависимости токов электроокисления от содержания аналитов в ячейке. Для холекальциферола диапазоны линейности составили от 1 мкг/дм³ до 50 мкг/дм³ и от 8 мкг/дм³ до 80 мкг/дм³, на электродах, модифицированных ДАТДАГУ и ДАГУДФК, соответственно. Для холестерина диапазон линейности составил 5 мкг/дм³ до 60 мкг/дм³ и от 7 мкг/дм³ до 100 мкг/дм³.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Мой первый грант» №16-33-00319 мол_а.

Применение метода ВЭЖХ в производственном контроле качества сердечно-сосудистых лекарственных средств

Онучак Л.А., Васильева М.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
Самара, onuchakla@mail.ru

Наиболее опасными и широко распространенными заболеваниями в настоящее время являются заболевания сердечно-сосудистой системы. Поэтому производство современных сердечно-сосудистых лекарственных средств (ЛС) предприятиями отечественной фарминдустрии является актуальной задачей. Контроль качества субстанций и производимых из них препаратов включает в себя качественное и количественное определение основного действующего вещества и родственных примесей. В Государственной Фармакопее РФ XIII нормативные документы для большинства современных ЛС отсутствуют.

Целью работы являлось исследование хроматографического поведения сердечно-сосудистых ЛС разных классов и разработка унифицированных условий определения основных действующих веществ и их примесей с использованием обращенно-фазовой ВЭЖХ для аналитического контроля качества фармпрепаратов.

Объектами исследования являлись: аденоблокаторы (атенолол, бисопролол, карведилол, метопрол), ингибиторы АПФ (каптоприл, лизиноприл, периндоприл), антагонисты рецепторов ангиотензина II (лозартан, валсартан), блокатор кальциевых каналов (амлодипин), диуретики (индапамид, гидрохлортиазид) и антиагрегант (клопидогрел), а также несколько комбинированных ЛС (периндоприл+индапамид, лозартан+гидрохлортиазид).

Для всего набора ЛС использовали подвижную фазу «фосфатный буфер – ацетонитрил» с различным исходным значением pH буфера. В ряде случаев в состав элюента вводили небольшие добавки метанола. Физико-химические закономерности сорбции действующих веществ на октадецилсиликагеле изучали в изократическом режиме при температурах 30-70°C. Для выяснения оптимальных условий разделения основного компонента и примесей применяли различные режимы градиентного элюирования (линейный, «змейка», «пик»). В случае клопидогрела проводили дополнительные исследования с использованием хиральных сорбентов для разработки условий определения энантиомерной примеси. На рис. 1 представлена хроматограмма лизиноприла, из которой видно, что пик лизиноприла хорошо разделяется с пиками примесей. Разрешение пиков (R_s) для наиболее трудно разделяемой пары лизиноприл – примесь В составляет 1,95, что лучше, чем показатели, получаемые при использовании методики, предложенной в фармакопее РФ.

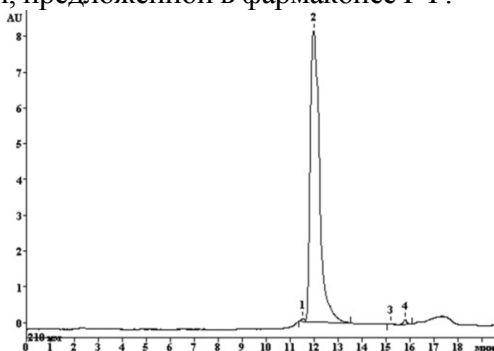


Рис.1. Хроматограмма лизиноприла с примесями. «Диасфер С18», 120 x 2,0 мм; 50 °C; $\lambda=215$ нм; $V_{\text{пробы}}=10$ мкл; 100мл/мин; градиентная подача элюентов, элюент «фосфатный буфер – ацетонитрил»; 1 – примесь В; 2 – лизиноприл; 3 – примесь С; 4 – примесь Е.

Результаты работы внедряются в практику в лаборатории аналитического контроля качества ООО «ПРАНАФАРМ», г. Самара.

Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Оценка возможностей количественного ПЦР анализа проб с предельно малыми количествами объекта на основе результатов математического моделирования

А.А.Федоров¹, Д.Г.Сочивко², А.Л.Буляница¹

¹ *ФГБУН Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург,*

² *“ЗАО Синтол”, Москва*

f_aa@mail.ru

Полимеразная цепная реакция (ПЦР) является на сегодня основным молекулярно-генетическим методом, используемым для количественного анализа специфических последовательностей нуклеиновых кислот (НК). В литературе представлен ряд математических моделей ПЦР, позволяющих исследовать влияние различных факторов на результаты количественного ПЦР анализа, однако практически все модели дают адекватные оценки лишь для больших количеств НК в пробе.

В данной работе предложена вероятностная модель ПЦР, позволяющая исследовать результаты количественного анализа проб с исходным содержанием от одной до сотни молекул НК. В модели учитывается два источника погрешности: случайная вариация числа копий, отбираемых из образца в анализируемую пробу, и стохастическая природа самой ПЦР. Моделирование позволяет исключить влияние на результат приборных погрешностей, а также провести многократное повторение анализа для получения статистических оценок. Распределение вероятности, построенное по результатам модельного статистического анализа образцов с усреднённой концентрацией 1 копия НК на пробу, демонстрирует наличие нескольких пиков, отражающих случаи попадания в отбираемые пробы 1, 2, 3, 4 копий НК. Амплитуда этих пиков, а также количество реализаций с нулевым числом копий, описывается распределением Пуассона. Расстояние между соседними пиками уменьшается экспоненциально, по мере роста числа копий НК на реакцию, с постепенным перекрытием и слиянием отдельных пиков. Для больших (более 50 на пробу) концентраций распределение может быть описано почти симметричной гауссовой кривой.

Точность количественного анализа ДНК обычно повышают путем проведения повторного анализа образца. В практических применениях ПЦР для каждого анализируемого образца отбирают несколько одинаковых проб и затем усредняют результаты их анализа. Такой случай также был исследован при помощи моделирования. Было показано, что образцы с концентрацией, заведомо превышающей 100 копий на пробу, можно анализировать с приемлемой для практики точностью даже в одном измерении.

Предлагается также решение обратной задачи – статистическая интерпретация результатов количественного ПЦР-РВ анализа образца, на основе исследований серии дублирующих проб. Промоделирован имеющий важное значение при анализе особо опасных объектов случай получения отрицательных, в том числе, и ложноотрицательных результатов анализа в одной, либо нескольких пробах серии. Показано, например, что при отборе 50-й части исходного образца и четырехкратном достижении отрицательного результата можно лишь утверждать, что с вероятностью 90% число частиц в исходном объеме не превосходит 28, при этом математическое ожидание числа молекул НК в образце составляет 12.

Физико-химические методы диагностики наноалмазов с направленно-сконструированным поверхностным слоем

Яковлев Р.Ю.^{1,2}, Елисеев А.А.³, Соломатин А.С.^{2,3}, Валуева А.В.², Кулакова И.И.³, Лисичкин Г.В.³, Догадкин Н.Н.¹, Колотов В.П.¹

1 - Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, yarules@yandex.ru; 2 – Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Рязань; 3 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва.

Алмаз, как драгоценный камень, вызывал интерес у людей на протяжении многих столетий. Иногда им пользовались как изысканным «ядом», убивающим медленно и верно. В последнее время благодаря развитию новых физико-химических методов исследования, развились нанотехнологические подходы к получению привычных веществ в наноразмерном виде, в том числе, и алмаза. Сегодня наноалмаз (НА) рассматривается как перспективный наноматериал для биомедицинских приложений. НА можно использовать для создания биомаркеров, биосенсоров, высокоэффективных адсорбентов, покрытий хирургических инструментов, косметических композиций, как добавку в стоматологические материалы и, особенно, как перспективный носитель лекарственных веществ.

Интерес к НА обусловлен его уникальным набором физико-химических свойств: сверхмалый размер первичных частиц (2-10 нм), химическая и радиационная устойчивость, нетоксичность и биосовместимость, высокоразвитая поверхность и наличие на ней слоя функциональных групп. Последние вносят существенный вклад в свойства наноалмаза, его коллоидную устойчивость и поведение в организме. Химическим модифицированием поверхности наноалмаза можно направленно конструировать новые функциональные группы, прикреплять органические молекулы, в том числе ДНК, и даже создавать гибридные материалы на основе белковых структур. Однако это требует современных физико-химических и аналитических методов диагностики состояния поверхности модифицированных НА.

Для этого в работе использовались рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), гамма-активационный анализ (ГАА), индуктивно-связанная плазма с масс-спектрометрией (ИСП-МС), жидкостная сцинтилляционная спектрометрия (ЖСС), инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (ИКС), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), комбинационное рассеяние света (КРС), динамическое рассеяние света (ДРС), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), флуориметрия, спектрофотометрия, элементный анализ, потенциометрическое титрование. Приведенный набор методов может прямо или косвенно диагностировать состояние функциональных групп и органических веществ на поверхности наноалмаза.

В качестве объектов исследования выступали детонационные и лазерные НА разных торговых марок, с определенными функциональными группами на поверхности –F, –Cl, –H, –³H, –COOH, –OH, –NH₂. привитыми диаминами, 3,4,6-трийодфениламетанолом и рядом лекарственных веществ (глицин, цистеин, амикацин, янтарная кислота, ферменты). Будут продемонстрированы как необходимые и достаточные физико-химические методы исследования НА со специально-сконструированной поверхностью, так и не показавшие свою эффективность.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-08-01156.

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ КРАСИТЕЛЯ НА ОШИБКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОБЩЕГО БЕЛКА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ***Анисимович П.В., Починок Т.Б., Хевсокова М.В., Марьянова М.В.**Кубанский государственный университет, Краснодар, pochinokt@chem.kubsu.ru*

Определение общего белка – один из самых востребованных анализов, проводимых в клинико-диагностических лабораториях. Под термином «общий белок» понимается большое количество белков, присутствующих в биологических жидкостях и различающихся между собой по структуре, функциям и физико-химическим свойствам.

На сегодняшний день самым распространенным в клинической биохимии методом определения общего белка в биологических жидкостях является спектрофотометрический метод. Главной проблемой всех методик является различная чувствительность реагентов к альбуминам и белкам глобулинового ряда, что приводит к ошибкам в случае определения общего белка. Эта ошибка связана с необходимостью использования стандартов, и чем заметнее различие во фракционных белковых составах применяемого стандарта и анализируемой пробы, тем больше возникающая ошибка.

Разрешить эту проблему возможно путем применения реагента, обладающего одинаковой чувствительностью к белкам различной природы. Ранее авторами было предложено использовать для определения общего белка в биологических жидкостях бромпирогаллоловый красный (БПГК) и было показано, что указанный краситель проявляет практически одинаковую чувствительность к белкам различных фракций. Варьирование кратности разведения анализируемых проб позволяет проводить анализ как объектов с заведомо низким содержанием белка (моча, спинномозговая жидкость, ликвор), так и объектов, в которых содержание общего белка высоко (сыворотка и плазма крови).

В данной работе проведено исследование погрешностей, возникающих при определении белков по реакции с БПГК в сравнении с погрешностями, возникающими при использовании других красителей, наиболее часто используемых в клинической диагностике – пирогаллолового красного (ПГК), бромкрезолового зеленого (БКЗ) и бромфенолового синего (БФС).

Показано, что использование раствора БПГК в сукцинатном буфере позволяет минимизировать или исключить ошибку, которая возникает в обычной практике при определении общего белка в случае использования в качестве калибратора стандартного раствора альбумина.

Погрешности, возникающие при определении общего белка по методике с БПГК, значительно меньше погрешностей, возникающих при использовании наиболее часто применяющихся органических красителей - ПГК, БКЗ и БФС. Проанализировано появление положительных и отрицательных ошибок в зависимости от свойств реагента и природы используемого калибратора.

Исследовано влияние стабилизаторов (этанола и бензоата натрия) на аналитические свойства БПГК и предложен оптимальный состав и условия хранения раствора реагента.

Предложен алгоритм, позволяющий определить концентрации альбуминов и глобулинов в пробах биологических жидкостей с применением двух различных реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Краснодарского края № 16-43-230333 p_a.

Ионные жидкости на основе имидазола как динамические модификаторы неподвижных фаз при разделении полярных лекарственных препаратов методами обращенно-фазовой ВЭЖХ и гидрофильной хроматографии

Сомова В.Д., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург,

E-mail: kartsova@gmail.com, bessonova.elena.a@gmail.com

Известно, что в условиях ОФ ВЭЖХ возникают проблемы при разделении высокополярных и ионных соединений. Альтернативным вариантом может оказаться режим гидрофильной хроматографии (HILIC – *Hydrophilic interaction liquid chromatography*), сочетающий особенности обращено-фазового и нормально-фазового вариантов ВЭЖХ: водно-органический элюент и полярная стационарная фаза, соответственно.

Стационарные фазы для HILIC можно создавать и в процессе динамической модификации с участием ряда гидрофильных реагентов. Это открывает возможности выбора большого количества материалов, которые подходят для HILIC. Большой интерес представляет исследование возможностей ионных жидкостей (ИЖ) на основе имидазола в качестве модификаторов подвижной и неподвижной фаз.

В работе выявлены возможности ионных жидкостей на основе имидазолия в качестве динамических модификаторов полярного и неполярного (C18) сорбентов для реализации условий HILIC при разделении высокополярных биологически активных веществ (*аминокислоты, витамины, противотуберкулезные, противовоспалительные препараты и антибиотики*). Определены факторы, влияющие на эффективность и селективность разделения полярных лекарственных препаратов: длина алкильного радикала (C₄, C₆, C₈, C₁₂), природа противоиона (Cl⁻, BF₄⁻) и концентрация ИЖ, pH подвижной фазы, концентрация буферного раствора и органической добавки. Получены сравнительные оценочные характеристики по пределам обнаружения, эффективности, времени анализа методов HILIC и ВЭЖХ при определении лекарственных препаратов в образцах сыворотки крови и мочи.

Специальная серия экспериментов в условиях ОФ ВЭЖХ и лигандообменной хроматографии посвящена выявлению возможности аминокислотной ионной жидкости C₄MImL-Pro выступать в качестве хирального селектора при разделении энантиомеров аминокислот. Большая энантиоселективность достигнута в режиме лигандообменной хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному центру Методы анализа состава вещества Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

ГОМОГЕННЫЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ, ОСНОВАННЫЙ НА АЛЛОСТЕРИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПЕРОКСИДАЗА-ПОДОБНОГО ДНКЗИМА

О.Л. Бодулёв, А.В. Грибас, М.М. Вдовенко и И.Ю. Сахаров

Московский государственный университет имени М. Ломоносова, Москва, E-mail bodulevoleg@mail.ru

Методы гибридизационного анализа нуклеиновых кислот, позволяющие достичь низкого значения предела обнаружения, являются необходимым инструментом генетических исследований различных заболеваний. С этой целью нами впервые был разработан гомогенный гибридизационный метод определения нуклеиновых кислот, основанный на аллостерической активации пероксидаза-подобного ДНКзима (ППДНКзим).

Мы показали, что каталитическая активность зонда, состоящего из ППДНКзима, нековалентного комплекса гемина с аптамером к гемину EAD2 (5'-ctg-gga-ggg-agg-gag-gga-3'), который был ассоциирован с олигонуклеотидами, комплементарными ДНК ВИЧ, в присутствии олигонуклеотида ДНК ВИЧ (5'-aga-aga-tat-ttg-gaa-taa-cat-gac-ctg-gat-gca-3') увеличивалась. Данное усиление каталитической активности было исследовано для зондов с тремя различными ассоциированными последовательностями. Для измерения активности ППДНКзима был использован хемилюминесцентный метод.

Обнаружено, что активности зондов в отсутствие ДНК ВИЧ различны и зависят от значения энергии внутримолекулярного взаимодействия EAD2 и ассоциированных с ним олигонуклеотидов. Отмечено, что с увеличением значения энергии внутримолекулярного взаимодействия активность зондов снижалась.

С использованием данной индикаторной реакции были получены калибровочные кривые определения ДНК ВИЧ в оптимизированных условиях. Предел обнаружения и линейный диапазон для зонда 1 составили 1 нМ и 1-10 нМ, соответственно. Для зондов 2/ 3 предел обнаружения и линейный диапазон составили 0,5/0,3 нМ и 0,5-30 нМ/0,3-15 нМ, соответственно. Разработанный анализа обладал высокой чувствительностью (95 000- 200 000 у.е./нМ). Следует также отметить высокую точность представленного анализа, коэффициент вариации в точках линейного диапазона меняется от 0,3 до 4,0 %.

Проведено сравнение кросс-реактивности ДНК-аналита, ДНК-аналита с одним и двумя измененными основаниями, а также некомплемментарной последовательности. Показано, что замена одного основания в последовательности ДНК-аналита не повлияла на эффективность взаимодействия с зондом. В то же время, кросс-реактивность зондов с заменой двух оснований и некомплемментарной последовательностью составила 5 и 4%, соответственно. Данный результат показывает высокую специфичность разработанного анализа ДНК.

Принцип данного метода также был использован для анализа микроРНК (uug-gug-ugg-aga-aau-aga-aga). Используя зонд со следующей последовательностью-(tct-tct-att-tct-cca-cac-caa-ctg-gga-ggg-agg-gag-gga), мы разработали анализ, предел обнаружения, линейный диапазон и чувствительность которого составили 0,6 нМ, 0,6-30 нМ и 442 000 у.е./нМ, соответственно.

Таким образом, нами был разработан гомогенный хемилюминесцентный анализ нуклеиновых кислот, основанный на аллостерической активации ППДНКзим-содержащего зонда. Данный метод простой, быстрый, изотермический, чувствительный, экономичный, а также характеризуется высокой специфичностью.

Мы благодарим Российский Научный Фонд за финансовую поддержку (17-14-01042).

Идентификация состава лекарственных растений адаптогенного действия

*Бутыльская Т.С., Милевская В.В., Темердашев З.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
tatiana_butylskaya@mail.ru*

Лекарственные средства на основе растительного сырья имеют множество преимуществ по сравнению с синтетическими препаратами, поэтому все чаще их используют в медицине при лечении различных заболеваний. В качестве сырьевой базы для создания натуральных препаратов особый интерес представляют лекарственные травы, содержащие в своем составе вещества фенилпропаноидной природы. Такие растения будут обладать адаптогенными свойствами.

При изучении действий адаптогенных растений различными учеными было обнаружено, что данные травы повышают неспецифическую устойчивость организма к действию широкого спектра разнообразных неблагоприятных факторов. Такая особенность была названа состоянием неспецифически повышенной сопротивляемости. В растениях адаптогенного действия, как правило, ведущей группой биологически активных веществ являются сапонины, экдистероиды и фенилпропаноиды. Последние являются относительно недавно выделенной в самостоятельный класс группой веществ.

В настоящей работе представляются результаты исследований по установлению веществ фенилпропаноидного состава лекарственных трав, обладающих адаптогенным действием.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие лекарственные растения: корни лопуха большого (*Arctium lappa*), бадана толстолистного (*Bergenia crassifolia*), родиолы розовой (*Rhodiola rosea*), солодки голой (*Glycyrrhiza glabra*), девясила высокого (*Inula helénium*) и элеутерококка колючего (*Eleutherococcus senticosus*) и трава Melissa лекарственной (*Melissa officinalis*).

Изучение состава лекарственных трав было проведено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детекторами. Регистрацию УФ-спектров осуществляли в диапазоне 190-800 нм, МС-спектров - в диапазоне 120-1300 m/z. Масс-детектор работал в режиме положительной и отрицательной ионизации электроспреем. Для извлечения соединений из лекарственных растений использовали экстракцию растворителем, в качестве которого выступал этиловый спирт, а для интенсификации процесса была использована УЗ-ванна. Были получены экстракты для каждого лекарственного растения, и проведен их хроматографический анализ.

Идентификацию соединений проводили по сопоставлению времен удерживания компонентов, МС- и УФ-спектров стандартных соединений, а также с учетом анализа литературных данных. По результатам проведенных хроматографических исследований идентифицированы вещества фенилпропаноидной природы, а также и другие соединения фенольного ряда в лекарственном растительном сырье представителей семейства Астровые, Камнеломковые, Толстянковые, Бобовые, Аралиевые и Яснотковые.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-02453-а) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр".

Разработка экспрессного теста для детекции маркера фибринолиза Д-димера

*Бызова Н.А., Жердев А.В., *Коган А.Е., *Катруха А.Г., Дзантиев Б.Б.
Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия,
e-mail: nbyzova@inbi.ras.ru;
Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Д-димер – белок, переходящий в кровь при растворении тромба под действием плазмина. Уровень Д-димера в плазме крови является важным параметром для диагностики тромбозов, тромбоэмболии, синдрома диссеминированного внутрисосудистого свёртывания, ряда онкопатологий и других заболеваний. Поэтому средства экспрессной детекции Д-димера крайне востребованы для клинической диагностики.

Разработана иммунохроматографическая тест-система для выявления Д-димера в «сэндвич»-формате, основанном на формировании комплексов (иммобилизованное антитело) – (антиген в пробе) – (комплекс антител с частицей коллоидного золота).

В рамках разработки получены препараты коллоидного золота со средним диаметром 34 нм и их конъюгаты с моноклональными антителами против Д-димера. Сопоставлена антигенсвязывающая способность конъюгатов разного состава; охарактеризованы процессы формирования детектируемых комплексов в ходе иммунохроматографии с использованием различных мембранных носителей; установлены условия нанесения иммунореагентов на мембраны и их концентрации, обеспечивающие минимальный предел обнаружения Д-димера.

Проведена апробация тест-системы на клиническом материале. Показано, что предел обнаружения Д-димера в плазме крови составляет 0,1 мкг/мл, рабочий диапазон определения – от 0,2 до 4,0 мкг/мл, точность определения – 2-8%, диагностическая чувствительность определения – 96%, диагностическая специфичность – 97%, время анализа – 10 минут. Показано отсутствие перекрестных реакций с фибриногеном. Рассмотрены возможности количественной оценки содержания Д-димера с помощью портативного фотометрического детектора. Показана корреляция результатов, получаемых с помощью разработанной тест-системы и иммуноферментного анализа, традиционно используемого в клинической диагностике Д-димера.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-07913).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АЛЛОСТЕРИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПЕРОКСИДАЗА-ПОДОБНОГО ДНКЗИМА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ГОМОГЕННОГО АНАЛИЗА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ РТУТИ*А.В. Грибас, И.Ю. Сахаров**Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия. e-mail: anastasiagribas@gmail.com*

В данной работе представлен гомогенный метод определения ионов ртути с применением метода аллостерической активации пероксидаза-подобного ДНКзима (ППДНКзим). Метод аллостерической активации предполагает использование двух олигонуклеотидных последовательностей. Зонд 1 представляет собой нековалентный комплекс гемина и его аптамера EAD2 (ППДНКзим) с ассоциированной олигонуклеотидной последовательностью, которая комплементарна зонду 2. Зонды взаимодействуют друг с другом с образованием ДНК-дуплекса, в результате чего повышается каталитическая активность ППДНКзима [1]. Если в последовательностях, формирующих ДНК-дуплекс, заменить некоторые нуклеотиды на тимины (Т) так, чтобы Т зонда 1 находился напротив Т зонда 2, нарушение комплементарности приведет к снижению энергии взаимодействия зондов 1 и 2 и, следовательно, снижению каталитической активности ДНКзима. Ранее было показано, что ионы ртути Hg^{2+} могут стабилизировать дуплексы, за счет формирования связей $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$ [2]. В этом случае добавление ионов ртути к зондам 1 и 2, содержащим Т-Т пары, должно приводить к формированию стабильного ДНК дуплекса и повышению каталитической активности ППДНКзима.

Для проверки этой гипотезы были исследованы взаимодействия трех различных пар зондов 1 и 2 в присутствии и отсутствии ионов ртути. Для определения каталитической активности ППДНКзима в качестве субстратной смеси использовали люминол и H_2O_2 . Полученные результаты подтвердили, что активность зонда 1 повышается при добавлении катионов ртути в реакционную смесь, содержащую зонд 1 и 2. Было продемонстрировано, что наилучшими аналитическими параметрами обладают зонд 1 с последовательностью 5'-TCG-TTT-CTC-TCT-CCA-ACT-GGG-AGG-GAG-GGA-GGG-A-3' и зонд 2 - 5'-TTG-GTT-TGA-GAA-ACG-A-3'. После проведения оптимизации реакционных условий (концентрации зондов 1 и 2 и концентрация гемина) были получены следующие аналитические параметры: предел обнаружения и линейный диапазон составили 12 нМ и 12-600 нМ, соответственно. А коэффициент вариации, определяемый в рабочем диапазоне, составил 0,7 – 3%, что говорит о высокой точности предлагаемого метода.

Для оценки специфичности разработанного метода был проведен анализ с добавлением в реакционную смесь различных катионов металлов (Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} и Cr^{3+}). Установлено, что только катионы ртути в наномолярных концентрациях повышают каталитическую активность ППДНКзима. Добавление ионов кобальта в реакционную смесь приводило к повышению каталитической активности ДНКзима при концентрации Co^{2+} , равной 3 мкМ и выше. При добавлении других катионов металлов каталитическая активность зонда 1 не изменялась, что говорит о высокой специфичности разработанного метода.

Мы благодарим Российский Научный Фонд за финансовую поддержку (17-14-01042).

Ссылки:

A. V. Gribas, S. Zhao, I. Yu. Sakharov, RSC Adv, 2015, 5, 82865-82868.

A. Ono, H. Togashi, Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 4300-4302.

Применение пьезокварцевых сенсоров на основе электрополимеризованных молекулярно-импринтированных полимеров для определения цефотаксима и трипсина

Алимпиева О.В., Петляков А.М., Карасева Н.А.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, karaseva_nadia@mail.ru

За последние годы весьма перспективным для определения содержания различных соединений стало использование пьезокварцевых сенсоров, в качестве распознающего слоя которых применяются электросинтезированные покрытия на основе молекулярно-импринтированных полимеров (ЭМИП). Обычно для создания ЭМИПов применяют один функциональный мономер, что может способствовать образованию полимера двумерной линейной структуры, что не всегда позволяет получить селективные отпечатки темплата. Применение двух или более функциональных мономеров или пары функциональный мономер - кросс-мономер, которые дополняют друг друга в сочетании с различными темплатами, позволит увеличить количество нековалентных связываний между молекулами темплата и функциональными мономерами и тем самым повысить селективность синтезируемых ЭМИПов.

В настоящей работе была исследована возможность получения ЭМИПов с применением в качестве темплата высокомолекулярного соединения - трипсина, относящегося к ферменту класса гидролаз, применяемого в качестве основного компонента для приготовления лекарств для лечения ожогов, и низкомолекулярного цефотаксима – антибиотика, используемого для лечения и профилактики инфекционных заболеваний животных.

Для получения ЭМИПов трипсина методом потенциодинамической поляризации с циклической разверткой потенциала в качестве функционального мономера был взят пиррол (Py), дополнительным мономером служил гидрохинон (Hq), в качестве электролита применяли хлорид натрия; для синтеза полимеров молекулярно-импринтированных цефотаксимом применяли анилин (An), пиррол и орто-фенилендиамин (Ph) в различных соотношениях концентраций и составов, в качестве фоновых электролитов использовали хлорную кислоту и хлорид натрия.

В обоих случаях с целью получения оптимального по своим характеристикам покрытия изучали влияние концентрации функционального и дополнительного мономера, а также количества циклов поляризации. Оценку качества покрытия проводили визуально, методом пьезокварцевого микровзвешивания и атомно-силовой микроскопии. В качестве оптимального покрытия, характеризующегося высоким значением сорбционной активности, максимальной степенью адгезии к поверхности сенсора и низким значением массы и толщины выбран полимер с отпечатками трипсина, синтезированный в растворе 0,1 М NaCl, содержащем 0,2 М Py, 0,01 М Hq, для получения ЭМИП цефотаксима применяли раствор 0,3 М HClO₄, содержащий 0,1 М An и 0,2 М Py.

После определения оптимального времени встраивания и вымывания темплатов, основываясь на зависимости частоты сенсора от концентрации, были построены градуировочные графики, линейные в диапазоне концентраций 0,001-0,25 мг/мл, 0,125 – 2,0 мг/мл для трипсина и цефотаксима соответственно.

В дальнейшем планируется применение разработанных пьезокварцевых сенсоров на основе ЭМИП для оценки качества лекарственных препаратов на основе трипсина и определения содержания цефотаксима в пищевой продукции.

Способ количественного определения остаточных органических растворителей в субстанции (2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ола (Дименола)

*Ластовка А. В.^{1,2}, Коллегов В. Ф.¹, Яковлева Е. Ю.³, Фадеева В. П.²,
Волчо К. П.², Салахутдинов Н. Ф.²*

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН

²Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

³Новосибирский институт катализа СО РАН

E-mail: nast.lastovka@gmail.com

В Отделе медицинской химии НИОХ СО РАН было обнаружено, что (2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ол (Дименол), получаемый из монотерпеноида (–)-изопулегола, обладает анальгетической активностью в сочетании с низкой токсичностью. Соединение имеет эффект пролонгированного действия при пероральном введении; анальгетический эффект при введении препарата мышам в дозе всего 1 мг/кг сохранялся в течение 24 ч. В связи с возможным дальнейшим внедрением вещества в медицинскую практику и контролем его безопасности необходимо было разработать способ количественного определения остаточных органических растворителей (ОР) методом ГХ, которые применялись при получении Дименола.

Содержание остаточных растворителей определяли методом газовой хроматографии (ГХ) в парогазовой фазе над раствором. Схема определения была заимствована из статьи USP <467>, поскольку в ГФ РФ метод определения ОР до сих пор отсутствует.

Возможны две процедуры проведения анализа: первая – для веществ, растворимых в воде, вторая – для веществ, не растворяющихся в воде. Поскольку, субстанция в воде нерастворима, должна применяться процедура, которая предусматривает использование в качестве растворителя ДМСО, не содержащего легких примесей, т.е. примесей, хроматографические пики которых могут накладываться на пики анализируемых остаточных растворителей.

В синтезе данной субстанции используют четыре основных растворителя: н-гексан, этилацетат, дихлорметан (хлористый метилен) и метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). Разработаны способы определения этих растворителей методом ГХ.

Определение н-гексана и этилацетата проводили на газовом хроматографе Agilent 6890 Series с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной кварцевой колонкой Agilent HP-5MS (30м x 0.35мм x 0.25мкм). Неподвижная фаза – блочный сополимер метил-фенил-полисилоксан с 5 % фенильных групп. Газ-носитель – водород. Анализ проводили с программированием температуры (от 40 °С до 280 °С). Температура испарителя – 280 °С. Температура детектора – 320 °С. Объем парогазовой пробы составлял 0.2 мл. Для определения дихлорметана и МТБЭ использовали прибор Кристалл 2000 с капиллярной колонкой (30м x 0.32мм x 0.3мкм), заполненной поли(1-триметилсилил-1-пропином), в изотермическом режиме (Температура колонки – 100 °С; Температура испарителя – 250 °С; Температура детектора – 230 °С).

Содержание н-гексана в партии субстанции составило 1.28 ПДС. Для очистки партии проводили вакуумную отгонку при комнатной температуре и при t=50 °С. Далее партию анализировали хроматографически, содержание н-гексана не изменилось. Значительное уменьшение содержания ОР удалось добиться путем перекристаллизации образца из этилацетата. Значение составило меньше 0.1 ПДС. Содержание этилацетата, дихлорметана и МТБЭ во всех партиях не превышало критического значения.

НОВЫЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИМЕДРОЛА

Османова М.М., Мирзаева Х.А.

Дагестанский государственный университет, Махачкала,
mrs.osmanova@yandex.ru

Основной принцип всех химических тест-методов заключается в использовании аналитических реакций и реагентов в условиях и формах, которые дают визуальный, легко фиксируемый эффект. Реагенты должны обладать селективностью, высокой чувствительностью определения, легко наноситься на органические или неорганические носители и обеспечивать контрастность реакции комплексообразования [1]. В этом отношении перспективными могут быть азокрасители, к числу которых относятся сульфоназо (СФН) и конго красный (Кк). Настоящая работа посвящена изучению сорбции СФН и Кк, а так же их ионных ассоциатов с димедролом (ДМ), сорбируемых из растворов немодифицированным пенополиуретаном (ППУ) и оценке возможности определения ДМ тест-методами.

Установлено, что СФН и Кк образуют ионные ассоциаты, извлекаемые из раствора немодифицированным ППУ в области pH от 5 до 10, с максимумом извлечения при pH = 8. В условиях сорбции ионных ассоциатов сорбция азокрасителей практически не наблюдается [2].

Анализ спектров поглощения растворов чистых красителей и их смеси с ДМ идентичны, что делает невозможным определение ДМ, тогда как спектры поглощения ионных ассоциатов в фазе сорбента отличаются. В фазе сорбента в спектрах СФН-ДМ наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения на 20 нм (рис.1), а в спектрах Кк-ДМ наблюдается bathochромный сдвиг полосы поглощения на 80 нм (рис.2).

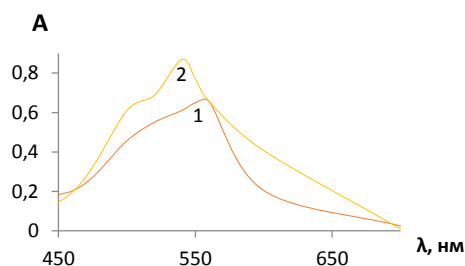


Рис 1. Спектры поглощения ионного ассоциата СФН-ДМ в растворе (1) и в фазе сорбента(2), pH=8.

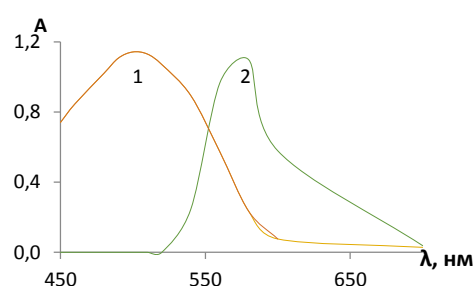


Рис 2. Спектры поглощения ионного ассоциата Кк-ДМ в растворе (1) и в фазе сорбента(2), pH=8

Полученные экспериментальные данные использовали для определения ДМ тест-методом. Линейная зависимость окраски тест-шкалы наблюдается в пределах концентрации ДМ: 0,4-32 мкг/мл, для системы ППУ-[Кк-ДМ] и 0,04-0,4 мг/мл для системы ППУ-[СФН-ДМ].

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2006. - 304 с.
2. Мирзаева Х.А., Кимпаева М. М. Применение спектроскопии диффузного отражения для количественного определения димедрола. «Ломоносов-2013»: материалы международного молодежного форума. (08 – 12 апреля 2013 г.) Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова. Электронный носитель

«Флуоресцентный язык»: первый опыт распознавания смесей

Дивянин Н.Н., Рукоосуева Е.А., Разина А.В., Беклемишев М.К.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет

119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

mkb@analyt.chem.msu.ru

Методы «отпечатков пальцев» основаны на получении какого-либо спектра или хроматограммы объекта и его (ее) хеометрической обработке. Такой подход позволяет, в принципе, как распознавать (различать между собой) объекты, так и проводить одновременное определение в них нескольких компонентов. Публикации, посвященные таким методам, сейчас довольно многочисленны. Однако такой подход ограниченно применим для соединений, не обладающих собственным поглощением в УФ-видимой области и собственной флуоресценцией. Даже хроматографическое определение таких соединений обычно проводят с использованием дериватизации. В связи с этим интересно было бы расширить возможности метода «отпечатков пальцев» на определение непоглощающих и нефлуоресцирующих аналитов (и, соответственно, распознавание матриц, содержащих таковые). Для этого в качестве аналитического сигнала можно было бы использовать изменение аналитами интенсивности флуоресценции флуорофоров, применяемых как аналитический реагент. Аналогом предлагаемого подхода можно также считать «электронный язык», в котором электроактивные аналиты изменяют сигнал полуселективных сенсоров.

В данной работе в качестве такого реагента предложено использовать смесь флуорофоров – органических красителей и квантовых точек, совокупная эмиссия которой наблюдается в широкой области спектра (400–650 нм). В смесях использованы новые флуорофоры (родамин и флуоресцеин, закрепленные на наночастицах кремнезема с помощью полиэтиленимина, а также основание Шиффа, полученное из полиэтиленимина и *o*-фталевого диальдегида); использованы также квантовые точки CdSe и Ag₂S. Обнаружено, что закрепление флуорофора на наночастицах SiO₂ усиливает влияние модельных аналитов на интенсивность флуоресценции (предположительно, за счет сорбции аналита и сближения с флуорофором; распознавание смесей с истинно растворенными красителями менее эффективно). Для использования в развиваемом методе составлены смеси, включающие до пяти флуорофоров. В смеси флуорофоры могут заметно тушить флуоресценцию друг друга.

В качестве модельных аналитов использовали лекарственные вещества (антибиотики разных классов, сульфаниламиды и др.). Изучение влияния отдельных аналитов на спектры эмиссии отдельных флуорофоров показало, что аналиты по-разному влияют на флуоресценцию разных флуорофоров. В то же время, эмиссия смеси флуорофоров тушится аналитами иначе, чем индивидуальные флуорофоры.

Для четырех аналитов (амикацин, пирацетам, сульфаметоксазол, хлорамфеникол) показана возможность распознавать как отдельные аналиты, так и их попарные и некоторые тройные смеси (при равных концентрациях аналитов), обрабатывая спектры флуоресценции методом главных компонент. Эффективность распознавания количественно оценивали, рассчитывая «class distance» – относительную дисперсию групп сигналов. Распознавание смесей аналитов возможно как в воде, так и в присутствии плазмы крови после осаждения белка, причем оно наиболее эффективно с использованием смесей 3-4-х флуорофоров. Альтернативный предлагаемому метод распознавания, основанный на получении УФ-спектров смесей аналитов и их обработке по методу главных компонент, менее эффективен.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУДАХ МЕТОДОМ ИСП-АЭС

Верхорубова А.В., Шибалко Г. В.

ОАО «Уралмеханобр», 620014, Екатеринбург, Хохрякова 87,

e-mail: vav.m@mail.ru

Основными источником селена и теллура являются месторождения медных, медно-цинковых и полиметаллических руд, в которых его содержание колеблется от 0,0001 до 0,02%. В действующих нормативных документах на методы анализа в медьсодержащих рудах, практически отсутствует информация по проведению измерений селена и теллура.

Проводимые исследования направлены на разработку методики определения селена и теллура в рудном минеральном сырье методом ИСП-АЭС, в частности, снижения погрешности измерения путем правильного построения градуировочной характеристики и применения метода внутренней стандартизации¹.

Для вскрытия анализируемого материала использовали варианты кислотной обработки навески пробы в системе для гидролиза HotBlock и микроволновой системе MARS – 5.

Для построения градуировочных характеристик применяли градуировочные растворы с различным количеством селена и теллура на кислотном фоне. Кислотный фон представляет собой раствор кислот применяемых для вскрытия навески пробы.

Изучаемые градуировочные растворы готовились несколькими способами:

- на основе «холостого опыта» проведенного через все стадии аналитических операций;
- на основе кислот аналогичных «холостому опыту», но не проведенных через стадии аналитических операций.

Элемент для метода внутренней стандартизации измерения селена и теллура был теоретически подобран с использованием термодинамического моделирования¹ и практически проверен с использованием стандартных образцов. Так же были изучены эффективность применения внутренней стандартизации в зависимости от высокочастотной мощности подводимой к плазме и расхода пробоподающего потока аргона. Полученные растворы измеряли на атомно-эмиссионных спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой: SPECTRO ARCOS с радиальным обзором.

Апробация на стандартных образцах показала, что предложенный в работе теоретический выбор элементов внутреннего стандарта и построение градуировочной характеристики существенно уменьшает погрешность результатов анализа методом ИСП-АЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А. А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Учебное пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 76 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВСЕГО РЯДА РЗЭ В НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУДАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Зыбинский А.М.¹, Колотов В.П.², Карандашев В.К.³, Кордюков С.В.¹

¹ ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, 119017, Москва, Старомонетный пер., д.31, az89@inbox.ru

² ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19

³ ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 6

Разработана методика определения всего ряда редкоземельных элементов в ниобий-редкоземельных рудах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Сложность анализа таких образцов состоит в том, что практически все аналитические спектральные линии РЗЭ подвержены в разной степени интерференциям как с другими РЗЭ, так и сопутствующими элементами. Не учёт интерференций ведет к неприемлемым систематическим погрешностям. Разработан способ математического разрешения спектральных интерференций. В основе способа лежит специальная градуировка спектрометра, результатом которой является матрица системы линейных уравнений с коэффициентами интерференций. Результаты измерений анализируемого образца определяют правую часть системы линейных уравнений. Разработано программное обеспечение для решения системы уравнений. Его особенностью является то, что для обеспечения устойчивости решения использован алгоритм регуляризации, а также то, что реализован алгоритм оценки неопределенности результатов анализа. Этот алгоритм позволяет оценить неопределенность результатов если известна погрешность измерения (правая часть системы уравнений). В качестве такой погрешности предлагается использовать долговременные характеристики дрейфа чувствительности спектрометра (в течении периода измерения партии образцов или другого задаваемого временного интервала). Исследовано влияние и погрешности градуировки на результаты анализа. Проведен анализ сертифицированных образцов состава редкоземельных руд. Показано, что разработанная методика обеспечивает получение правильных результатов с обоснованным интервалом неопределенности. Методика аттестована и может быть использована для производственного контроля.

**Поведение благородных металлов в природно-техногенных обстановках:
аналитические исследования и геохимические выводы**

Кубракова И.В., Кощеева И.Я., Тютюнник О.А., Корсакова Н.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
Kubrakova@geokhi.ru

Обобщены данные о состоянии основных платиновых элементов (платины, палладия родия) (ЭПГ) в водных средах, формах их поступления в окружающую среду, механизме накопления природными сорбционными фазами. На примере решения ряда геохимических задач показана роль аналитических методов в изучении геохимического поведения ЭПГ.

Систематизированы данные о формах ЭПГ в растворах, характерных для ряда природных обстановок. Количественно охарактеризована устойчивость соединений ЭПГ с природным растворенным органическим веществом, гидроксил- и тиосульфат-ионами, способствующая их переносу. Установлена возможность образования и транспорта наноразмерных форм ЭПГ природными растворами. В модельных сорбционных экспериментах изучены закономерности взаимодействия растворенных форм ЭПГ с морским, речным и техногенным взвешенным веществом; в качестве альтернативного способа повышения миграционной способности ЭПГ рассмотрен псевдоколлоидный транспорт. Показано, что на основе совокупности данных о составе водных растворов и техногенного взвешенного вещества, формах нахождения исследуемых элементов в этих системах и поведении их доминирующих форм при контакте с сорбционными фазами возможен прогноз техногенного загрязнения окружающей среды. Изучено фракционное распределение ЭПГ при их концентрировании природным органическим веществом (растворенным, осадочным, живым). Выявлены существенные отличия в миграционном поведении и накоплении платины, палладия, родия, обусловленные различием их физико-химических свойств.

Приведены примеры комплексного использования классических и инструментальных аналитических методов для изучения сложных геохимических процессов, в частности, в решении задач геохимии благородных металлов. Показана роль фракционного разделения, сорбции, химического фазового анализа, методов установления состава и устойчивости комплексных соединений, элементного анализа, методов исследования частиц в изучении поведения благородных металлов в природных системах.

Определение золота и серебра в горных породах с использованием атомно-эмиссионного спектрометра «СПАС-01»

Томшина А.А., Воронкова Е.А.

АО «СНИИГГиМС», г. Новосибирск, tomshinaanastasia@gmail.com

Литохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых основаны на изучении закономерностей распределения химических элементов в литосфере с целью выявления месторождений по их первичным ореолам в рудовмещающих породах. При комплексных геохимических поисках пробы в первую очередь анализируют методом приближенно-количественного спектрального анализа (ПКСА), так как данный метод позволяет при одном измерении определять широкий перечень элементов и сочетает высокую информативность, производительность и экономичность. Однако ранее при проведении геохимических исследований часть элементов-индикаторов, в том числе золото, в силу того, что чувствительность его определения спектральными приборами была недостаточна, анализировались отдельно, специальными методами, что требовало дополнительных временных и экономических затрат.

В последнее десятилетие благодаря интенсивному развитию приборной базы атомно-эмиссионного спектрального анализа, усовершенствованию источников возбуждения спектра, компьютеризации процесса обработки результатов появилась возможность расширить перечень определяемых элементов, снизить пределы определения, расширить диапазоны определяемых содержаний, повысить точность спектрального анализа.

В лаборатории инструментальных методов анализа была аттестована и внесена в отраслевой реестр методика одновременного определения 30 элементов в горных породах методом приближенно-количественного спектрального анализа, реализованная на эмиссионном спектрометре «СПАС-01» (производитель ООО «ИВС», г. Санкт-Петербург). Спектральный диапазон данного спектрометра 200-420 нм. Для возбуждения спектра используется дуговой разряд, устанавливаемый между двумя графитовыми электродами. Возбуждение элементов осуществляют ступенчато в дуге переменного тока. Время одного измерения около 1 минуты. В связи с актуальностью определения благородных металлов (БМ) была поставлена задача в условиях разработанной ранее методики расширить диапазон определения серебра и дополнить перечень определяемых элементов золотом.

В ходе работы были выбраны аналитические линии для определения золота 267,593 нм и серебра 338,289 нм и параметры этих линий, обеспечивающие удовлетворительное качество результатов, соответствующее требованиям отраслевых стандартов. Установлен диапазон определяемых содержаний: Au от 1 до 60 г/т, Ag от 0,1 до 400 г/т. Подобран комплект стандартных образцов для построения единых для широкого класса пород градуировочных характеристик. Выполнено сравнение результатов определения Au и Ag с данными, полученными методами атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и ААС с электротермической атомизацией. Получена удовлетворительная корреляция результатов. Рассчитаны метрологические характеристики.

Определение БМ по данной методике имеет два основных преимущества:

- 1) Проводится прямое определение, без необходимости процедуры химической пробоподготовки, что примерно в 3-4 раза сокращает время анализа;
- 2) Определение БМ проводится одновременно с остальными элементами.

Анализ микропримесей в геологических образцах методом LA-ICP-MS

Абрамова В.Д., Бровченко В.Д.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва*

winterrain@rambler.ru

В данной работе рассматриваются методические особенности анализа природных сульфидов методом LA-ICP-MS. Лаборатория ИГЕМ оснащена квадрупольным масс-спектрометром Thermo X-series 2 и приставкой для лазерного пробоотбора New Wave 213-UP.

Возможность изменять параметры абляции (энергия, частота и диаметр пучка) позволяют добиться оптимального результата. Наиболее стабильный сигнал удается получить при больших размерах пятна (60-100 мкм). Меньший размер пятна (15-30 мкм) позволяет анализировать мелкие включения и зерна, но негативно сказывается на пределе обнаружения. Кроме того, повысить репрезентативность результатов позволяет абляция по линии. Рост частоты лазера позволяет достичь пониженных показателей предела обнаружения (в масс-спектрометр поступает больше аблированного материала за меньшее время), но вместе с тем это уменьшает время анализа, что может негативно сказаться на результатах. В настоящем эксперименте частота лазера составляла 10 Гц, максимальное значение для данной системы UP-213 – 20 Гц.

Выбор внутреннего и внешнего стандарта также оказывают значительное влияние на корректность результатов. В лаборатории имеются два сульфидных стандарта MASS1 (Геологическая служба США) - синтетический полиметаллический сульфид ZnCuFeS в виде прессованных гранул и домашний стандарт ро-стс, содержащий 20 ppm Au, Ag и ЭПГ в пирротиновой матрице, изготовленный по методу описанному К. Балхаусом (Ballhaus et al.,). В качестве внутреннего стандарта чаще всего был выбран S^{33} . В некоторых случаях комплект стандартов дополнялся GSE – синтетическое стекло базальтового состава также изготовленное Геологической службой США.

Были проанализированы пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклая руда, молибденит, фаматинит, голдфилдит, арсенопирит и некоторые другие сульфиды. В каждом случае был проведен анализ возможных интерференций, выбран оптимальный внутренний стандарт (или несколько), комбинация внешних стандартов и параметры прожига лазера. Результаты были обработаны в программе Iolite.

Пределы обнаружения зависят от элемента и измеряемого минерала. Например, для золота от 0.02 г/т в галенитах и пиритах до 0.1 в других сульфидах. Воспроизводимость результатов составила от 5 до 25 % в зависимости от определяемого элемента.

Исследования поддержаны грантом РНФ 14-17-00693.

Атомно-абсорбционное определение благородных металлов в геологических и технологических объектах с использованием двухстадийной зондовой атомизации

Волженин А. В.¹, Петрова Н. И.¹, Медведев Н. С.¹, Сапрыкин А. И.^{1,2}

¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

*²ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск
volzhenin@niic.nsc.ru*

Определение содержания благородных металлов (БМ) в различных объектах остается актуальной задачей. Необходимый на сегодняшний день уровень определения содержания золота составляет 0.1 г/т ($1 \cdot 10^{-5}$ мас.%), а палладия - 0.01 г/т ($1 \cdot 10^{-6}$ мас.%), что вполне достижимо для атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА). Однако сложный состав геологических объектов ограничивает возможности метода из-за сильных матричных помех. Для количественного ААС-ЭТА определения БМ в породах и рудах необходимо полное разложение проб, отделение матричных компонентов и концентрирование, что занимает много времени и увеличивает риск внесения загрязнений. Сравнительно недавно было показано^{1,2}, что можно значительно снизить матричные помехи в ААС-ЭТА при определении золота и палладия в горных породах и рудах благодаря применению двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) и способа пробоподготовки, включающего в себя кратковременное разложение царской водкой с последующим разведением водой и анализом получаемой суспензии.

В данной работе опробован способ концентрирования аналитов на зонде и расширена номенклатура объектов анализа методом ААС с приставкой АТЗОНД (Казань). Установлено, что повторение стадий улавливания аналитов на вольфрамовый зонд увеличивает получаемые аналитические сигналы, нивелируя проблему неполного улавливания (в ходе единичного улавливания на зонд осаждается до 35% золота и до 20% палладия, находящихся в аликвоте). В результате пределы обнаружения БМ в горных породах, рудах и отходах электротехнической промышленности были снижены в 5-6 раз по сравнению с пределами, полученными ранее для способа ДЗА-ЭТА-ААС и составили 0.0025 и 0.007 г/т для Au и Pd соответственно. Установлено оптимальное число циклов концентрирования для достижения максимального сигнала при введении суспензий руд в электротермический атомизатор, составлена соответствующая температурно-временная программа. Правильность методик подтверждена анализом ГСО горных пород и руд РМО-5, СЗХ-3, СОП-2-90. Концентрации БМ определяли с использованием метода добавок.

Применение данного способа концентрирования БМ позволяет расширить диапазон определения золота и палладия горных в различных объектах.

¹ Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С.414.

² А.В. Волженин, Н.И. Петрова, Н.С. Медведев, Д.С. Ирисов // Журнал аналитической химии. 2017. т. 72. № 2. с. 129–136.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № II.2П/V.45-2 Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН.

Определение U-Pb возраста и Lu-Hf изотопного состава в цирконах методом ЛА-ИСП-МС

Зайцева М.В., Вотяков С.Л.

ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, zaitseva.mv1991@gmail.com

В последние десятилетия метод ЛА-ИСП-МС получил широкое применение для решения геологических задач в результате возможности реализации быстрого и точного локального изотопного или элементного анализа. Циркон широко используется для U-Pb датирования в результате его высокой механической, химической и радиационной стойкости («способности» к сохранению изотопной информации), развитого изоморфизма урана, низкого содержания нерадиогенного свинца. Высокая концентрация гафния, наряду с низким содержанием лютеция, в цирконе позволяет использовать его для детального изучения Lu-Hf изотопной системы. Более того, устойчивость циркона и изотопной системы гафния в нем обеспечивает сохранность геохронологической и изотопно-геохимической информации. Комплексная информация о возрасте (U-Pb) и генезисе (Hf) циркона является ключевой для расшифровки начальной истории и интерпретации эволюции геологического вещества.

Измерение образцов циркона проводили в помещении с классом чистоты 7 ИСО (ИГГ УрО РАН). Определение U-Pb возраста проводили на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S (PerkinElmer) в сочетании с приставкой для лазерной абляции NWR 213 (ESI). Изучение изотопного состава Lu-Hf системы проводили на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus (Thermo Scientific).

Проведена оптимизация работы масс-спектрометров и приставки лазерной абляции, подбор стандартов, отработка процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарических помех ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf , оптимизация процедуры обработки экспериментальных данных, тестовые определения возраста цирконов с оценкой метрологических характеристик методики на основе использования стандартных образцов циркона Mud Tank, GJ-1, 91500 и Plesovice. Значение U-Pb возраста цирконов составило: Mud Tank – $732,3 \pm 3,3$ (1 σ ; СКВО = 0,54; N = 24); GJ-1 – $601,1 \pm 1,4$ (1 σ ; СКВО = 0,42; N = 46); 91500 – $1061,6 \pm 3,1$ (1 σ ; СКВО = 1,3; N = 36); Plesovice – $334,4 \pm 2,7$ (1 σ ; СКВО = 0,073; N = 16). Неопределенность единичного измерения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в виде 1 σ варьируется в пределах 1,5÷5 % и 3÷18 % для рассматриваемых стандартных образцов, соответственно. Средневзвешенное значение изотопного отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в цирконах составило: Mud Tank – $0,282505 \pm 0,000005$ (2SE; N = 9); GJ-1 – $0,282069 \pm 0,000004$ (2SE; N = 14); 91500 – $0,282356 \pm 0,000004$ (2SE; N = 11); Plesovice – $0,282500 \pm 0,000006$ (2SE; N = 5). Неопределенность единичного измерения изотопного отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в виде 2SE варьируется в пределах 0,004÷0,007 % для рассматриваемых стандартных образцов. Полученные значения U-Pb возраста и Lu-Hf изотопного состава согласуются с литературными данными. Выполнены пробные эксперименты по анализу ряда проб цирконов из геологических объектов Урала.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-17-10283 и гранта РФФИ № 17-05-00618.

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

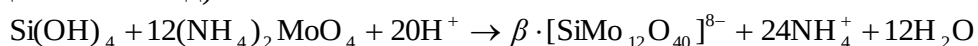
Рахимова О.В.¹, Цыганова Т.А.²

¹СПбГЭТУ, Санкт-Петербург, 197376, ул. Проф. Попова, 5

²ИХС РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, 2

olga-18061963@yandex.ru

Разработанный нами дифференциально-кинетический спектрофотометрический (СФ) метод анализа силикатных систем основан на классической индикаторной реакции определения кремнезема в виде насыщенного кремнемолибденового гетерополианиона (ГПА) структуры типа Кеггина («молибдатный» метод):



при значении водородного показателя $\text{pH} = 1,2$. В результате проведенных экспериментов было установлено, что предложенный кинетический вариант СФ метода позволяет определять весовое соотношение молекулярных форм кремнезема в конденсирующихся системах на основе алкоксидов кремния, что позволяет анализировать направленность процесса гидролитической поликонденсации[1].

Для выявления других областей применения «молибдатного» метода были изучены два типа двухкомпонентных систем на основе SiO_2 . В первом случае второй компонент в системе не образует молибденового ГПА (H_3BO_3), во втором случае образует (H_4GeO_4). В ходе предварительных экспериментов было доказано, что указанные соединения не влияют на кинетику образования кремнемолибденового ГПА.

Исследование реакций растворения нестойкой щелочноборатной фазы (НФ) ликвидировавшего щелочноборосиликатного (ЩБС) стекла состава $7.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 71.9\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ (мол. %) и гелеобразования «вторичного кремнезема» в поровом пространстве в процессе выщелачивания (кислотной проработки). В результате были выявлены физико-химические особенности взаимодействия ЩБС стекол с кислотными растворами и факторы, влияющие на формирование структуры пор пористых стекол (ПС). Разделение вкладов молекулярных форм, идентифицируемых методом кинетической спектрофотометрии, в общее количество кремнезема позволило оптимизировать режимы получения ПС стекол с заданными параметрами пор [2].

На примере модельных систем, содержащих германий и кремний в различных молярных соотношениях, нами было показано, что возможно количественное определение химических элементов, образующих ГПА при одном значении показателя pH , без предварительного концентрирования и разделения. С точки зрения химической кинетики такой подход является допустимым, поскольку константы скорости образования кремнемолибденового ГПА ($2,7 \text{ мин}^{-1}$) и изомерного перехода для германомолибденового ГПА ($0,06 \text{ мин}^{-1}$) различаются на два порядка [3].

Работа выполнена в рамках государственного задания по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (тема № 0097-2015-0021)

1. Рахимов В.И., Рахимова О.В., Шильникова М.А., Семов М.П. Кинетика начальных стадий золь-гель процесса. I. Метод изучения кинетики гидролиза алкоксидов кремния // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 2. С. 113–121.

2. Цыганова Т.А., Антропова Т.В., Рахимова О.В., Костырева Т.Г. Особенности формирования структуры пор в продуктах выщелачивания двухфазного натриевоборосиликатного стекла в кислотно-солевых растворах // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 171-181.

3. Баянов В.А., Рахимова О.В., Рахимов В.И., Семов М.П. Новый метод контроля золь-гель синтеза стекол $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$ // ЖОХ. 2013. Вып. 11. С. 1921-1922.

Химический анализ силикатов. Определение кремния.

Костырева Т.Г.¹, Семенова Е.А.^{1,2}, Дикая Л.Ф.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного знамени Институт химии силикатов им.И.В.Гребенщикова. Российской академии наук (ИХС РАН), Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, semenova.e.a.0506@gmail.com

Несмотря на бурное развитие инструментальных методов анализа, химические методы незаменимы в исследовательских лабораториях при создании новых материалов, так как в этих случаях аналитики имеют дело с единичными образцами необычного состава при отсутствии соответствующих стандартных образцов.

В ИХС РАН накоплен большой опыт по разработке и применению различных методов химического анализа силикатных материалов (стекло, цеолиты, керамика и др.), в которых одним из основных компонентов является кремний, содержание которого иногда достигает 90 % (для пористых стекол). В частности, были разработаны гравиметрический (в виде хинолинкремнемолибденового комплекса) и дифференциальный спектрофотометрический методы определения кремния. Оба метода превосходят по точности классический, не требуют наличия стандартных образцов аналогичного состава, значительно сокращают время определения.

При составлении рациональной схемы анализа необходимо учитывать состав материала, состояние элементов в условиях его аналитического определения (особенно это важно в случае легко полимеризующихся элементов), взаимное влияние элементов, использование одной навески для определения возможно большего числа элементов. Исследования показали, что в растворе, полученном сплавлением навески (0,1 г) с Na_2CO_3 и H_3BO_3 (2:1) и последующим растворением плава в 0,1М HCl , не происходит полимеризации кремневой кислоты, реакция кремния с молибдатом аммония протекает количественно, что позволяет надежно определять его содержание как в виде хинолинкремнемолибденового комплекса, так и спектрофотометрическим методом. В аликвотных порциях этого раствора, кроме кремния, можно количественно определить многие другие элементы, в частности, Fe, Al, Ca, Mg, Ni, Co и F. Для силикогерманатных и силикофосфатных стекол разработаны способы селективного осаждения хинолятов Si, Ge и P из одного раствора.

В ходе дальнейших исследований было установлено, что при наличии в пробе значительных (до 50 %) содержаний Sn, Ti, Zr не всегда удастся предотвратить их гидролиз. Изучение поведения олова в условиях его аналитического определения показало, что при растворении щелочного плава в разбавленной HCl начинается процесс полимеризации олова, скорость которой зависит от состава плавня, режима сплавления и растворения плава, концентрации олова и кислоты. На первой стадии образуются полимеры низкой молекулярной массы. При этом, несмотря на то, что раствор остается визуально прозрачным, олово не реагирует с комплексом III, а результаты определения кремния завышены. Найдены оптимальные условия перевода пробы в раствор, при соблюдении которых не только кремний, но и олово сохраняются в реакционноспособной форме. Разработанная методика позволяет надежно определять эти элементы из одной навески. Аналогичные исследования проведены в отношении циркония и титана.

Работа проводится в рамках Госзадания ИХС РАН (тема № 0097-2015-0021) и частично ПФИ Президиума РАН № 1.

Комплекс методов исследования микроэлементного состава пород океанического дна

*Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Силантьев С.А., Аносова М.О.
ГЕОХИ РАН, Москва, NMLab@geokhi.ru*

Вещественный состав геохимических объектов и характер распределения в них различных групп элементов являются основой для классификации геологического материала и выводов о его происхождении и эволюции.

Одним из наиболее полных источников информации о главных трендах эволюции мантийного вещества Земли являются ультраосновные породы океанического дна, несущие геохимические признаки коровых и мантийных процессов. Особенно важна при этом картина распределения в породах сидерофильных (Au, Pt, Pd, Co, Ni, Cr) и халькофильных (Ag, Cd, Sb, Pb, Zn, Cu, As, S) элементов, которая позволяет оценить характер вариаций содержаний элементов и на этой основе - вклад магматических и гидротермальных процессов.

Сложность анализа ультраосновных пород обусловлена их матричным составом, большим числом определяемых элементов и широким диапазоном их содержаний, ограниченным числом соответствующих стандартных образцов состава. В данной работе для полной характеристики различных типов абиссальных перидотитов использован комплекс аналитических методов, включающий определение содержаний порообразующих элементов методами спектрофотометрии и ICP-AES, а также определение микроэлементов методами ICP-AES, ETAAS и HR-ICP-MS. Ультраследовые количества благородных металлов определяли после концентрирования на комплексообразующем сорбенте (ЭТААС, ПрО: Au, Pd - 1 нг/г; Pt - 2.5 нг/г) или катионообменной смоле (HR-ICP-MS, ПрО с учетом холостого опыта: Au, Pd - 1 нг/г; Pt, Rh, Ru - 0.5 нг/г; Ir - 0.1 нг/г). На основании полученных экспериментальных данных показаны возможности и ограничения использованных методов, их взаимная дополняемость, а также вклад различных факторов в правильность определения (воспроизводимость и правильность инструментального определения, гомогенность распределения элементов, уровень их содержаний). Полученные данные сопоставлены с результатами анализа образцов состава и литературными данными.

Аналогичный комплекс методов, дополненный определением РЗЭ, применен при исследовании формирования океанических железомарганцевых образований.

Оценка суммарного содержания фенолов по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой

Бриленок Н.С., Бахарева М.В., Вершинин В.И.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

Россия, 644077, г Омск, пр. Мира, 55а

brilenok@list.ru

Многие предприятия сбрасывают в водоемы сточные воды, содержащие простейший фенол, крезолы, ксиленолы, хлорфенолы, а также другие токсичные фенольные соединения. Для оценки их суммарного содержания (c_{Σ}) фенолы переводят в однотипные окрашенные соединения, измеряют оптическую плотность раствора и рассчитывают интегральный показатель «фенольный индекс» (c^*) по градуировочному графику, построенному по растворам стандартного вещества [1]. Обычно в качестве реагента применяют 4-аминоантипирин. Однако при любой фиксированной длине волны молярные коэффициенты поглощения продуктов взаимодействия разных фенолов с этим реагентом сильно (в 3-5 раз) различаются, значения c^* обычно оказываются намного ниже, чем c_{Σ} [2]. Это ведет к недооценке фенольного загрязнения водоемов.

Для повышения точности анализа предложено определять суммарное содержание фенолов по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой (ДСК), измеряя оптическую плотность смеси образующихся азокрасителей в УФ-области спектра [3]. Мы изучали и оптимизировали аналитические возможности этой реакции, применяя модельные смеси разных фенолов. В реакцию с ДСК вступают как летучие, так и нелетучие фенолы, а также их хлор- и нитропроизводные. В докладе обоснован выбор времени экспозиции (10 минут), значения pH (7,2-7,5), аналитической длины волны (360-380 нм) и стандартного вещества (C_6H_5OH). В оптимизированных условиях молярные коэффициенты разных азокрасителей различаются всего в 1,5 – 1,8 раз, за исключением производных пара-крезола и пара-нитрофенола. Увеличение времени экспозиции позволяет определять и эти фенолы, медленно реагирующие с ДСК. Результаты определения разных фенолов близки по воспроизводимости ($s_r < 0,03$), все градуировки линейны, пределы обнаружения ниже 10^{-6} М. Погрешности определения суммарного содержания фенолов в модельных смесях в пересчете на C_6H_5OH не превышают 20 % отн. Погрешности в основном связаны с небольшими отрицательными отклонениями от аддитивности обобщенного аналитического сигнала, вероятно возникающими вследствие из-за конкуренции за реагент. Дополнительным источником погрешности может быть влияние посторонних соединений, а также сильное изменение pH раствора. В присутствии восстановителей и ароматических аминов результаты определения c_{Σ} оказываются заниженными. Чувствительность реакции с ДСК позволяет находить суммарное содержание фенолов в сточных водах без дополнительного концентрирования. Анализ природных вод требует концентрирования фенолов (или образующихся из них азокрасителей) в 50-100 раз. Новый метод апробирован в анализе сточных вод, получены хорошие результаты. В докладе обсуждаются преимущества нового метода по сравнению с традиционным, а также перспективы дальнейшего улучшения его точности за счет применения многомерных градуировок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант р_а 16-43-550479, 2016-2017 гг.).

1. Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Кущевская Н.Ф. // Химия и технология воды. 2007. Т.29, №4. С. 370.
2. Патент РФ №2533322. Способ определения суммарного содержания фенолов в водах. Приоритет от 12.07.2013.
3. Вершинин В.И., Сафарова В.И. и др. // Методы оценки соответствия. 2013, №8. С.22.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ ПРИ ТЕХНОГЕННЫХ АВАРИЯХ ХИМИЧЕСКОГО ХАРАКТЕРА

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

Существенным этапом ликвидации медицинских последствий химических аварий и террористических актов является адекватная диагностика отравлений, один из принципов которой основан на своевременном получении данных анализа аварийно опасных химических веществ (АОХВ) в воздухе. Методология этого анализа была доложена на 2-м съезде аналитиков России в 2013г.

Рассмотрены вопросы организации аналитических работ и состояния оснащенности службы медицины катастроф России специализированными кадрами химиков-аналитиков, методической базой и оборудованием. Описаны задачи и работа химической разведки (ХР) санитарно-токсикологической бригады постоянной готовности многопрофильного полевого госпиталя ВЦМК «Защита». Бригада имеет специальную подвижную лабораторию с переносными газоанализаторами, газовым и ионным хроматографами, комплектом индикаторных средств для определения АОХВ в воздухе и укладками средств для оказания экстренной специализированной медицинской помощи при поражении различными опасными химическими веществами. Время на сборы, экипировку и подготовку к выезду бригады составляет 10-12 мин. В аккредитованной стационарной лаборатории функционируют два газовых хроматографа, два хромато-масс-спектрометра, два ионных хроматографа, спектрофотометр и аппаратура для микрохимического анализа.

Методология анализа АОХВ была апробирована при ликвидации медицинских последствий ряда чрезвычайных ситуаций химического характера в Москве и Московской области, Хабаровске, Новокуйбышевске, Чеченской Республике, Кабардино-Балкарской Республике и т.д.

На основании всей совокупности данных мониторинга 83-х территориальных центров медицины катастроф восьми Федеральных округов России в 2006г., 2013г. и в 2015г. получена сравнительная обобщенная оценка динамики оснащенности с 2006г. по 2015г. За этот период в большинстве округов наблюдается улучшение оснащенности оборудованием, особенно заметное в Центральном, Северо-Западном и Южном федеральных округах, и существенное - в Приволжском и Сибирском федеральных округах. Посредственная оценка оснащенности оборудованием может быть дана Северо-Кавказскому, Уральскому и Дальневосточному федеральным округам.

Представлены данные по сравнительной обобщенной оснащенности 8-ми федеральных округов России в 2015г. Наилучшая оснащенность оборудованием наблюдается в Центральном, Северо-Западном и Приволжском федеральных округах.

Представляется целесообразным создание нового поколения подвижных медико-химических лабораторий, предназначенных для оперативной диагностики отравлений и экспресс-анализа АОХВ, основанное на применении селективных многокомпонентных газоанализаторов, быстродействующего малогабаритного прецизионного оборудования, включающего хроматографы, хромато-масс-спектрометры, спектральные ранцевые приборы и т.п. Особое внимание необходимо уделить программному компьютерному обеспечению, включающему базы данных по реестрам химически опасных объектов, продуктам термической деструкции и горения различных материалов, а также программы для проведения комплексных вычислительных процедур автоматизированного сопоставления химико-аналитических и клинических баз данных.

Стойкие органические загрязнители. Байкал. Проблемы и решения

Горшков А.Г., Бабенко Т.А., Изосимова О.Н., Кустова О.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Лимнологический институт
Сибирского отделения Российской академии наук
ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск 664033
E-mail: gorchkov_ag@mail.ru*

При контроле стойких органических загрязнителей (СОЗ) в окружающей среде под особым вниманием находятся источники питьевой воды, в том числе озеро Байкал. В его водной экосистеме к числу приоритетных отнесены четыре класса СОЗ - диэфиры-о-фталевой кислоты (фталаты), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и пестицид - 4, 4' - дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и два его основных метаболита - 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЕ) и 4,4'-дихлордифенилдихлорметил-метан (ДДД). После обнаружения СОЗ в Байкале в конце XX века исследования по этой проблеме характеризовались отсутствием системного подхода, несмотря на важность и актуальность этого направления для озера, которое содержит до 23000 км³ воды, ~ 20 % поверхностных пресных вод мира.

Присутствие в воде Байкала приоритетного ряда СОЗ характеризуется общими признаками: высокой неоднородностью распределения в водном теле; максимальными концентрациями в верхнем водном слое (до 300 м) озера, отражающем современный уровень накопления СОЗ в озере; низким содержанием на ультраследовом уровне концентраций. С целью контроля СОЗ разработаны методики определения фталатов, ПАУ, ПХБ и ДДТ в воде и биологических объектах Байкала для их последующего внедрения в систему государственного мониторинга. Апробированные методики включают как известные, так и новые аналитические решения, в частности: объем проб воды 1 л при отборе с верхних и глубинных горизонтов в трех котловинах озера; комплексный анализ проб - определение 4-х классов СОЗ в одной пробе. Разработанные методики включают: 1) применение метода ОФ-ВЭЖХ-УФ с прямым концентрированием пробы на аналитической колонке (фталаты); 2) прямой анализ экстрактов методом ГХ-МС-СИМ (нафталины); 3) анализ сконцентрированных экстрактов методом ГХ/МС/МС (высокомолекулярные ПАУ, ПХБ_{инд.}, ДДТ); 4) контроль ПХБ по содержанию семи индикаторных конгенов.

Индивидуальные свойства СОЗ – растворимость в воде и гидрофобность, источники поступления и уровень содержания в воде, скорость биodeградации и сезонная изменчивость регистрируемых концентраций, позволили оценить экологическое состояние водной экосистемы Байкала с максимальной информативностью при рассмотрении отдельных классов поллютантов.

На основании мониторинга фталатов в прибрежной зоне в течение весенне-летнего сезона сделано предположение о наличии техногенного и биогенного источников СОЗ этого класса и дана оценка влияния прибрежной зоны на уровень содержания поллютантов в пелагиали Южного Байкала. Высокая устойчивость ПХБ позволила оценить распределение СОЗ по водным горизонтам в рамках феномена глубоководного озера - вертикального обмена водных масс, определение ПАУ - исследовать вклад природных источников (природных нефтепроявлений, лесных пожаров) в загрязнение водной экосистемы Байкала.

Работа выполнена в рамках базового бюджетного финансирования (проект: № 0345–2016–0008).

Разделение и определение неорганических форм As(III)/As(V), Cr(III)/Cr(VI), Fe(II)/Fe(III) в природных объектах с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов

Дидух С.Л., Оробьева А.С., Буйко О.В., Лосев В.Н.,

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Красноярск, semdid@mail.ru

Токсическая и биологическая активность многих элементов зависит от их формы нахождения, в частности мышьяк, хром и железо в природных объектах могут находиться в виде неорганических форм As(III)/As(V), Cr(III)/Cr(VI), Fe(II)/Fe(III). Токсичность As(III) значительно выше, чем As(V), соединения Cr(VI) более токсичны, чем Cr(III) и провоцируют развитие опухолей, высокие содержания Fe(II) обладают общим токсическим действием, Fe(III) менее токсично, но негативно воздействует на пищеварительную систему. Поскольку эти элементы и их формы проникают в организм человека с питьевой водой и продуктами питания, разработка методик разделения и определения различных форм химических элементов является актуальной задачей.

Для разделения элементов, в том числе находящихся в различных степенях окисления и формах, предложены сорбенты на основе кремнезема, модифицированных полигексаметиленгуанидином (SiO₂-ПГМГ) и сульфопроизводными органических реагентов (SiO₂-ПГМГ-реагент). Разделение форм элементов достигается в динамическом режиме с использованием двух миниколонок, заполненных сорбентами путем варьирования pH растворов, из которых происходит сорбция, и использованием селективных к определенной химической форме элементов реагентов: дитиолпропансульфонат натрия, унитиол (SiO₂-ПГМГ-Ун); 3-[(2-арсонофенил)azo]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислотой, арсеназо I (SiO₂-ПГМГ-AI); пирокатехин-3,5-дисульфокислотой, тайрон (SiO₂-ПГМГ-Тайрон).

Сорбент SiO₂-ПГМГ, находящийся в первой миниколонке, извлекает As(V) и Cr(VI) из растворов с pH 3,5-7,5. As(III) в диапазоне pH 3-8 и Cr(III) - pH 1-5 сорбентом SiO₂-ПГМГ не извлекаются, что позволяет достигать количественного отделения As(V) от As(III) и Cr(VI) от Cr(III) при pH 6 и pH 4,5, соответственно. Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ, определенная из их горизонтального участка изотерм сорбции, по As(V) и Cr(VI) составляет 80-100 мкмоль/г. Количественное извлечение As(III) достигается во второй колонке, содержащей сорбент SiO₂-ПГМГ-Ун при pH 4,0-6,5, а Cr(III) с сорбентом SiO₂-ПГМГ-AI при pH 5-6.

Сорбент с функциональными группами тайрона количественно извлекает (98-99%) Fe(III) в диапазоне pH 2,5-4,0, а Fe(II) в диапазоне pH 6,0-7,5, что позволяет разделить Fe(III) и Fe(II). Динамическая сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-Тайрон по Fe(III) и составляет 28,6 мкмоль/г, по Fe(II) – 21,4 мкмоль/г.

As(V), Cr(VI) с поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ, As(III) с SiO₂-ПГМГ-Ун, Cr(III) с SiO₂-ПГМГ-AI, и Fe(III), Fe(II) с SiO₂-ПГМГ-Тайрон количественно десорбируются разбавленными (0,5 – 1 М) растворами неорганических кислот.

Разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения элементов, находящихся в разных степенях окисления. Методики применены при определении Fe(II) и Fe(III) в скважинных и природных водах Красноярского края, As(III) и As(V) в природных водах республики Тыва. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ

А.М. Долгонос

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

E-mail: amdolgo@mail.ru

Фирменные методики и стандартные режимы, которые прикладываются к современным ионным хроматографам, позволяют анализировать так называемые базовые смеси – довольно широкий класс растворов с хорошо разделяемыми и определяемыми компонентами. Природные объекты, как правило, не являются базовыми смесями: для их анализа селективности и чувствительности стандартных методик часто бывает недостаточно. В докладе освещаются разработки в области теории и практики ионной хроматографии, включающие в себя: высокоселективные и чувствительные способы определения микрокомпонентов, способы одновременного определения анионов и катионов, компьютерная программа, основанная на математическом моделировании ионной хроматографии высокого уровня. Демонстрируются возможности применения пяти новых инструментальных способов для осуществления вещественного анализа сложных природных объектов.

Важные дополнительные возможности для анализа сложных смесей дает задача адекватного моделирования ионной хроматографии. Она включает в себя развитие теоретических основ описания селективности и эффективности хроматографических процессов и создание новых моделей, расширение существующих математических моделей на системы со сложными неподвижными фазами и многокомпонентными подвижными фазами, на многоколоночные системы, нелинейные граничные условия и т.п.; создание алгоритмов и компьютерных программ для расчета и оптимизации работы современных хроматографов с нелинейными градиентными режимами, получение необходимой экспериментальной информации для параметров модели и для обоснованного вывода о качественном и количественном составе анализируемой смеси.

Подробно рассмотрен пример определения различных ионных форм в конденсатах фумарольных газов.

ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ОКРЕСТНОСТЯХ АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

*Коковкин В.В.^{1,2}, Рапута В.Ф.³, Шуваева О.В.^{1,2}, Морозов С.В.^{2,4},
Ярославцева Т.В.⁵*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, basil@niic.nsc.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, Новосибирск

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

⁵Новосибирский институт гигиены Роспотребнадзора

Исследование состава проб воздуха, почвенного, растительного и снежного покровов, отобранных в окрестностях антропогенных источников, позволяет оценивать их характеристики, поля загрязнений и влияние на окружающую природную среду.

В докладе проводится обзор экспериментальных и теоретических методов исследования газового и аэрозольного загрязнения окружающей среды в окрестностях целого ряда антропогенных источников Западной и Восточной Сибири (угольные котельные и ТЭЦ, автотрассы, промышленные предприятия, городские территории и т.д.), выполненных авторами доклада за более чем двадцатилетний период. Приводится обоснование оптимизации маршрутов наблюдений и отбора проб воздуха, почвенного, растительного и снежного покровов. Обсуждаются схемы пробоподготовки и определения основных органических и неорганических компонентов с использованием методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, капиллярного электрофореза, хромато-масс-спектрометрии, электрохимических методов анализа.

На основе постановок обратных задач переноса примесей в приземном и пограничном слое атмосферы дано описание малопараметрических моделей реконструкции полей аэрозольных выпадений в моно и полидисперсном приближении. Обсуждается использование методов последовательного анализа данных мониторинга и планирования маршрутного пробоотбора. На основе совместного использования данных наземного и спутникового мониторинга загрязнения снежного покрова приводятся примеры численного восстановления полей выпадений взвешенных веществ, сажи, бенз(а)пирена в городах и в окрестностях промышленных площадок.

Представленное исследование дает основу для организации комплексной системы экоаналитического контроля. Она включает следующие основные элементы системы: проведение измерений с использованием математических методов планирования маршрутного пробоотбора, химического анализа нормируемых параметров выбросов, численную интерпретацию данных наземных и дистанционных наблюдений, выработку рекомендаций по оптимизации снижения выбросов.

На основе проведенного исследования опубликовано несколько обзоров, более 50 статей в рецензируемых изданиях, 2 учебных пособия, разработан курс «Мониторинг объектов окружающей среды», читаемый студентам Новосибирского госуниверситета в рамках аналитической специализации. Кроме того, авторами доклада было выполнено 2 проекта РФФИ, Интеграционный проект СО РАН.

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОПРЕДЕЛЕНИИ В ВОЗДУХЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Крылов В. А.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, k658995@mail.ru

В настоящее время известно более 50 миллионов веществ, большинство которых являются органическими соединениями [1]. Практически любое органическое вещество может находиться в воздухе. Настоящее сообщение включает рассмотрение применения высокочувствительных методов к определению органических веществ в атмосферном, выдыхаемом и воздухе жилых и производственных помещений. Рассмотрены основные проблемы отбора воздушных проб, эффективного концентрирования примесей, их идентификации, снижения пределов обнаружения и повышения надежности определения.

Пробоотбор в контейнеры осложнен частичной адсорбции на стенках контейнера. Для устранения этого эффекта и отбора объемов воздуха в сотни литров и более, пробоотбор совмещают с концентрированием примесей. Разработаны активные (динамические) и пассивные методы пробоотбора-концентрирования. При пассивном концентрировании примесь транспортируется в концентратор диффузионным путем через воздушную прослойку или полупроницаемую мембрану. В активных методах пробоотбора-концентрирования большие объемы воздуха просасывают через фильтры и колонки с адсорбентами. Общий объем исследуемого воздуха может достигать 13 – 14 тысяч кубических метров. Активно развивается твердофазная экстракция, особенно для концентрирования примесей из выдыхаемого воздуха. Показано, что погрешности анализа на стадиях пробоотбора и концентрирования могут быть также связаны с фоновыми загрязнениями сорбентов и влиянием атмосферной воды и озона.

Методы оптико-акустической, терагерцевой, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и диодно-лазерной ИК-спектроскопии характеризуются быстроедействием, позволяющим исследовать изменения концентрации примесей в быстро перемещающихся воздушных потоках и проводить непрерывное высокочувствительное определение веществ простой структуры. Органические вещества сложного строения определяют методами ионной подвижности, масс-спектрометрии, газовой и жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Обсуждаются новые методы определения аэрозольных загрязнений. Наибольшими возможностями раздельного определения аэрозольных загрязнений и молекулярных примесей, образованных одним и тем же веществом, характеризуется деньюдерный метод. Принцип метода основан на различии диффузионной подвижности аэрозольных частиц и молекул. В настоящее время в воздухе определяются органические вещества самых различных классов содержанием $6 \cdot 10^{-14} - 1 \cdot 10^{-10}$ мг·м⁻³. Целесообразным методом подтверждения правильности определения в области реальных концентраций может быть межлабораторный анализ. В сообщении представлены результаты определения примесей в различных воздушных объектах.

Библиографические ссылки

1. Б.Л.Мильман. Введение в химическую идентификацию. ВВМ, Санкт-Петербург, 2008. 180

МЕМБРАННО-ОКСИТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫХ ВОД И ПРИМЕР ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Роговая И.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
e-mail: smile_mail@mail.ru*

Для исследования фракционного распределения органического вещества (ФРОВ) природных вод был разработан и опробован на реальном водном объекте новый мембранно-окситермографический метод. Определение происходит в две стадии: 1) разделение на фракции происходит методом ультрафильтрации на одноступенчатой фильтрационной ячейке и 2) количественное определение ОВ во фракциях осуществляется методом окситермографии. То есть понятие «фракционное распределение» в данном случае предполагает градацию по размеру. Метод окситермографии занял место в этой комбинации по следующим причинам: 1) В результате определения получаем значение интегрального показателя химического потребления кислорода (ХПК), что дает информацию о необходимых затратах кислорода на утилизацию загрязняющих веществ в каждой размерной фракции; так, исследователь получает специфическую экологическую информацию об объекте; 2) Метод экспрессен. В отличие от стандартных методов определения ХПК, которые требуют нескольких часов на проведение анализа, определение методом окситермографии происходит в течение нескольких минут (в зависимости от выбранного режима окисления); 3) Для анализа необходимо только 10 мкл пробы. Это его главное преимущество, поскольку объем каждой полученной фракции составляет несколько мл. Это позволяет выполнить анализ с необходимой достоверностью.

В качестве объекта исследования выбрана р. Волга в районе г. Дубны. Исследовалось изменение ФРОВ волжской воды при сбросе через плотину Ивановской ГЭС во время весеннего половодья. Также известно, что каждая фракция ОВ по-разному связывает металлы в комплексы, что отражается на формировании геохимической миграции вещества в природе. Поэтому было проведено сопоставление информации о фракционном составе (ФС) металлов и ФРОВ, полученные во время весеннего половодья в разные годы. Выяснено, что при сбросе происходит изменение ФС металлов и ФРОВ в результате образования взвешенных формирований.

В данном сообщении будут представлены результаты одновременного исследования ФС металлов и ФРОВ волжской воды при сбросе через плотину во время весеннего половодья 2017 года.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант: № 16-33-00864)*

ОДОРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ПРОДУКЦИИ

Рудаков О.Б.¹, Полянский К.К.², Рудакова Л.В.³

¹Воронежский государственный технический университет, robi57@mail.ru

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Воронежский филиал

³Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

В системе контроля качества пищевой продукции важная роль отводится органолептической оценке. Органолептические характеристики, такие, как внешний вид, вкус, запах, консистенция и др., позволяют с высокой долей вероятности идентифицировать конкретный продукт, вид, сорт, наименование, качество и безопасность. Органолептические оценки статистически достоверны и значимо коррелируют с данными инструментальных методов, в частности, с данными ГЖХ [1,2]. Органолептика и ГЖХ хорошо дополняют друг друга. Преимуществом органолептических исследований является их доступность и универсальность, экспрессность и комплексность. В ряде случаев это единственно возможный метод, который позволяет отличить высококачественный продукт от ординарного, фальсифицированный продукт – от аутентичного, выявить ранние признаки его порчи. Проблемой органолептического метода оценки продукции является субъективность экспертов. Достоверность и согласованность экспертных оценок необходимо контролировать статистико-математическими способами обработки результатов [1].

Установлено, что человек может различать до 10^4 различных запахов. Роль вкуса и обоняния в оценке качества пищи порой имеет большее значение, чем внешний вид. В настоящее время многофакторный анализ данных о запахах выявил от 29 до 44 характеристик запаха, причем некоторые из них не отражают строго обонятельные ощущения, т.е. относятся к стимулам, воспринимаемым тройничным нервом как едкий, холодный, теплый и т.д. Не существует физико-химического явления, являющегося полноценным аналогом обоняния. В последнее время для анализа качества пищевой продукции активно разрабатываются так называемые «электронные носы». Однако «электронные носы» до настоящего времени не достигли такого совершенства, чтобы полноценно заменить эксперта в контроле качества продукции, хотя и могут демонстрировать чувствительность, не уступающую настоящему носу.

Метод ГХ-МС показывает, что запах продукции может состоять из десятков и даже сотен летучих компонентов. Причем не все компоненты одинаково одоро-активны, некоторые летучие вещества практически не ощутимы человеческим носом. Однако некоторые минорные компоненты, различимые экспертом, малозаметны на хроматограмме. Совместное применение одориметрии и ГХ-МС позволяет надежно идентифицировать натуральность или аутентичность продукции. Психофизический закон Вебера–Фехнера: $I = b \lg(C/C_0)$, где I – интенсивность ощущения запаха, b – эмпирический коэфф., C_0 – пороговая концентрация восприятия запаха; позволяет его измерять по шкале 6 количественных категорий: 0 – запаха нет, 1 – запах очень слабый, неопределенный; 2 – запах слабый, но определенный, 3 – запах умеренный; 4 – запах сильный, 5 – запах очень сильный. Обычно различие экспертных оценок редко отличается на единицу.

Литература

1. Рудаков О.Б., Полянский К.К., Рудакова Л.В. Об эффективности органолептической оценки сливочного масла // Переработка молока. 2016, № 8.
2. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Запах как критерий качества продукции // Переработка молока. 2017, №3.

КОМПЛЕКС АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Сафронова Н.С.¹, Дворкин В.И.², Кощеева И.Я.³

1- Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, natsaf2014@yandex.ru

2 -Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН;

3 - Институт Геохимии и Аналитической химии им.В.И. Вернадского РАН
(ГЕОХИ РАН)

Иваньковское водохранилище относится к долинному типу и имеет довольно сложную конфигурацию. В водохранилище выделены четыре плеса, имеющие свои морфологические особенности: Верхневолжский, Средневолжский, Нижневолжский и Шошинский плесы, которые обуславливают эколого-биологические различия среды.

Авторы доклада рассматривают результаты анализа проб донных осадков, отобранных с борта катера сотрудниками Государственного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйств Верхне-Волжского отделения г. Конаково Тверской области. Задачей представленной работы является комплексное исследование состава донных осадков, включая как органический, так и неорганический элементный состав донных осадков. Летом 2015 г. отобраны донные осадки, а также придонные и поверхностные воды из шести створов водохранилища: створа Приплотинного участка, створа Корчева и створа водосбора ГРЭС Нижневолжского плеса; створа Плоски Средневолжского плеса; створа Безбородово Шошинского плеса; створа Мелково Врхневолжского плеса.

Для комплексного исследования состава донных осадков использовали инструментальные и химические методы анализа. Для количественного определения концентраций неорганических компонентов донных осадков использовали высокочувствительный метод масс спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Анализ проб на пятьдесят элементов выполнен в аналитической лаборатории института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН). Для анализа методом ИСП-МС необходима жидкая фаза. Предварительно образцы донных осадков разлагали в кислотах марки ОСЧ, дополнительно очищенных перед проведением анализа проб. Получена информация высокой точности о концентрациях пятидесяти элементов.

Количественное определение органических компонентов донных осадков проводили методом хроматографии после сжигания в динамической вспышке по Дюма. Исследование состава проводили прямым методом при использовании автоанализатора Flash 2000 фирмы Termo. Получена информация о четырех элементах компонентов исходных проб: углерода ($C_{исх}$), азота (N), водорода (H) и серы (S) (%). Величину концентрации органического углерода ($C_{орг}$) определяли после обработки исходных проб раствором 20% -ной соляной кислоты (HCl), слабом кипячении в течение 10 минут и дальнейшей обработки пробы по схеме. Прослеживается положительная корреляция концентрации углерода в исходных пробах и концентрации $C_{орг}$. Концентрация $C_{орг}$ составляет в зависимости от места отбора пробы от 0.319+- 0.018% (Приплотинный участок) до 3.12+- 0.09% (створ Плоски). Проведен корреляционный анализ для компонентов органического и неорганического состава. Также выполнено определение концентраций неорганических компонентов в придонных и поверхностных водах, отобранных в 2015 году в тех же точках, методом ИСП-МС в масс-спектральной лаборатории кафедры геохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Проведено сравнение уровня концентраций неорганических компонентов для донных осадков и вод, отобранных в тех же точках

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НАНО/МИКРОЧАСТИЦ И ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ПОДВИЖНОСТИ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Федотов П.С.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва
Эл. почта: fedotov_ps@mail.ru*

Содержание токсичных микроэлементов в различных по размеру и природе частицах почвы, пыли и пепла может существенно отличаться. Возникает задача фракционирования частиц для их последующего анализа; особенно важно выделение нано- и субмикрочастиц, которые обладают высокой подвижностью и легко проникают в организм человека. Помимо этого, физико-химическая подвижность, потенциальная биологическая доступность и токсичность элементов в природных образцах в значительной степени зависят от химической формы нахождения элементов и типа связи с матрицей образца. Элементы в различных формах выделяют с использованием приемов последовательного экстрагирования. Особого внимания заслуживают легкорастворимые (наиболее подвижные) формы элементов.

Разработанные в нашей научной группе методы динамического экстрагирования (фракционирования) форм элементов и проточного фракционирования частиц в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК) позволили предложить комплексный подход к оценке подвижности форм элементов в окружающей среде, который включает 1) элементный анализ исходного образца; 2) динамическое экстрагирование водорастворимой и/или обменной и кислото-растворимой фракций и определение содержащихся в них элементов; 3) оценку размера, морфологии и определение элементного состава нано-, субмикро-, и микрочастиц, выделенных с использованием проточного фракционирования в ВСК.

Исследования проведены на примере образцов пыли, отобранных вблизи Карабашского медеплавильного комбината (КМК), московской городской пыли, почвы и техногенного песка Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, образцов вулканического пепла. Показано, что валовое содержание большинства элементов в исследуемых образцах пыли г. Москвы сопоставимо с кларковыми значениями для городских почв. При этом во фракции наночастиц (до 100 нм) выявлены аномально высокие содержания ряда элементов (Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Tl, Bi) – фактор обогащения относительно валового содержания колеблется в пределах от 10 до 450. Во фракции наночастиц образца вулканического пепла содержания Ni, Zn, Ag, Sn, Sb, Pt, Tl, Pb, Bi также на один-два порядка выше их валовых содержаний, что, по всей видимости, свидетельствует о концентрировании наночастицами соответствующих элементов из вулканических газов. Для пыли, отобранной в зоне воздействия КМК, показано, что элементы, свойственные пылегазовым выбросам комбината (S, As, Cu, Zn), накапливаются, в основном, в частицах пыли размером более 2 мкм. В то же время, угрожающе высокие концентрации As, Cu, Zn и Pb (до 2.4, 3.1, 8.2 и 6.7 г/кг, соответственно), были обнаружены во фракции наночастиц (до 200 нм). Заметная доля S, Pb, Cu, Zn, Cd, As (от 0.5 до 45%) находится в образцах водорастворимой форме и легко «высвобождается» в окружающей среде.

Предлагаемый комплексный подход к оценке подвижности форм элементов в окружающей среде требует дальнейшего развития и применения при решении ряда насущных задач аналитической химии, экологии и биогеохимии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 14-03-00128 и 17-03-00207) и Программы Президиума РАН.

Определение суммарного содержания фенолов в водных растворах методом многоволновой спектрофотометрии

Антонова Т.В., Растворова Ю.А.

*ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», г.Омск,
antonova_omgu@rambler.ru*

Суммарное содержание фенолов в водах оценивают по величине «фенольного индекса» (ФИ), который определяют спектрофотометрическим методом по реакции с 4-аминоантипирином, измеряя оптическую плотность на фиксированной длине волны. Величина ФИ сильно зависит от состава смеси фенолов, что приводит к заниженной (иногда в несколько раз!) оценке их содержания [1]. Погрешность такой оценки обусловлена высокой внутригрупповой селективностью сигналов фенолов и неаддитивностью обобщенного аналитического сигнала. Известно, что применение метода многоволновой спектрофотометрии в сочетании с хемометрическим алгоритмом множественной линейной регрессии (МЛР) позволяет повысить точность оценки суммарной концентрации однотипных аналитов за счёт снижения внутригрупповой селективности в условиях различающихся концентраций компонентов и неаддитивности аналитического сигнала [2].

Целью настоящей работы является проверка принципиальной возможности точного определения суммарной концентрации фенолов (C_{Σ}) в водных растворах методом многоволновой спектрофотометрии.

Объектами исследования были модельные смеси фенолов (простейший фенол, о-, м- и п-ксилол, нафтол-1, резорцин, пирокатехин, гваякол), реальные воды и их имитаты. C_{Σ} определяли по собственному поглощению фенолов в УФ-области и по поглощению азокрасителей после реакции с диазосульфаниловой кислотой (ДСК). Спектры растворов снимали на спектрофотометре СФ-2000. Концентрацию фенолов находили по методу МЛР в программе «Optik-MLR» в пакете «MS Excel».

В ходе исследования снимали спектры поглощения модельных 2-х-4-х компонентных смесей фенолов известного состава в области 220-700 нм с шагом 1нм. Варьировали диапазоны длин волн и по коэффициентам поглощения фенолов, предварительно найденным по их стандартным растворам, в программе «Optik-MLR» вычисляли концентрации фенолов (индивидуальные или суммарные). Диапазоны длин волн, в которых погрешность определения минимальна, использовали для нахождения C_{Σ} в тестовых смесях и реальных водах.

Установлено, что метод многоволновой спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом МЛР позволяет определять C_{Σ} в пересчете на простейший фенол в интервале концентраций 2-10 мг/л с погрешностью, не превышающей 10% отн., в диапазонах длин волн 230-395 нм по собственному поглощению и 300-320 нм по реакции с ДСК. Преимуществом предложенного подхода является независимость точности оценки C_{Σ} от состава смеси фенолов.

1. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Иванова В.А., Шилигин П.В. К вопросу о точности спектрофотометрических оценок суммарного содержания фенолов // Аналитика и контроль. [Текст]: - 2012. - Т.16. - № 4. С.343-349.

2. Власова И.В., Вершинин В.И., Шелпакова А.С. Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделённых смесей органических веществ // Вестник Омского университета. [Текст]: - 2010. - №2. С. 14-24.

Комплексное решение проблем контроля группы индикаторов для геофизических исследований в пластовых водах

*Кузьмина О.К., Грибова Е.Д., Мухина И.В., Зуев Б.К., Полотнянко Н.А.
Государственный университет «Дубна», Московская область, г. Дубна,
lesy-69@yandex.ru*

В настоящее время основным методом повышения нефтеотдачи является заводнение, то есть вытеснение нефти водой. Для регулирования и контроля этого процесса используют индикаторные исследования. Через нагнетательные скважины проводят закачку различных индикаторов и в водной фазе добывающих скважин определяют изменение во времени концентрации закаченных индикаторов. В качестве индикаторов обычно используют флуоресцентные красители (уранин, эозин, родамины), спирты (С1-С3) и ионные индикаторы, такие как тиоцианаты, нитраты, фосфаты, карбамид, тиокарбамид и др. Использование в одном эксперименте нескольких (до 6 - 9) индикаторов одновременно значительно расширяет возможности метода, дает более полную информацию для оценки фильтрационной неоднородности и остаточной нефтенасыщенности пласта. Однако при закачке нескольких индикаторов значительно возрастает сложность их количественного анализа. Это связано как с многокомпонентным составом пластовых жидкостей, изменяющимся в процессе исследований, так и с непостоянным уровнем фона других закаченных индикаторов.

Используемые в настоящее время подходы к анализу нескольких индикаторов, одновременно присутствующих в пластовой воде, позволяют определять содержание трех, максимум четырех индикаторов. Причем они имеют относительно низкие значения чувствительности и точности. Следует также отметить, что интенсивность флуоресценции красителей существенно зависит от химического состава воды, а их присутствие при спектрофотометрическом определении ионных индикаторов значительно искажает результаты анализа. Для повышения аналитических характеристик методик используют интерполяционный метод измерения [1]. Такой подход позволяет уменьшить погрешность измерения по сравнению с методом абсолютной градуировки, но значительно увеличивает время анализа и расход реактивов, так как вместо одного измерения проводят три для каждого индикатора. Предложенный нами подход позволяет решить проблему анализа индикаторов в пластовой воде при их совместном присутствии путем разделения флуоресцентных красителей и ионных индикаторов на гидрофобизированном силикагеле с привитыми алкильными группами. В этом случае флуоресцентные красители сорбируются на патроне, а ионные индикаторы проходят через сорбент. Ионные индикаторы определяют спектрофотометрическим методом в прошедшей через сорбент пластовой воде. Флуоресцентные красители элюируют с сорбента водно-метанольным раствором и проводят измерения интенсивности флуоресценции.

Использование стадии разделения флуоресцентных красителей и индикаторов, определяемых спектрофотометрическим методом, позволяет значительно упростить сам анализ, улучшить его аналитические показатели и сократить время его проведения.

Список литературы

1. Онучак Л.А., Сизоненко Г.М., Арутюнов Ю.И., Дудиков В.С. Количественный анализ тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах. Патент РФ, заявитель и правообладатель ГОУ ВПО "Самарский гом. ун-т".—№ 2473885 от 02.02.2011 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИИНОВ В КОРНЯХ РАСТЕНИЙ РОДА ЗАМАНИХА (OPLOPANAХ) МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

*Жестовская Е.С.¹, Таранченко В.Ф.¹, Василевский С.В.¹, Аксенов А.В.¹,
Родин И.А.², Шнигун О.А.²*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Научный центр «Сигнал»,
г. Москва, Zhestovskaya@gmail.com

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, г.
Москва.

Заманиха ошестиненная (*O. horridus*) и заманиха высокая (*O. elatus*) являются растениями рода Заманиха (*Oplopanax*) семейства Аралиевых (*Araliaceae*). Корни *O. horridus*, произрастающей в Северной Америке, используются для лечения диабета, ревматизма, туберкулеза, простуды, головных болей и кровоизлияний в легких [1]. *O. elatus*, произрастающая на юге Приморского края, полуострове Корея и северо-востоке Китая, применяется для лечения неврастении, артериальной гипотензии, шизофрении, сердечно-сосудистых заболеваний, сахарного диабета и ревматизма [2].

На данный момент в нормативной документации РФ отсутствуют данные по определению подлинности и качества растительных лекарственных средств и БАД на основе заманихи [3]. Считается, что полиины, входящие в состав корней растений рода *Oplopanax*, обладают противораковой и антибактериальной активностью [4, 5]. В связи с этим их содержание имеет важное значение для биологического эффекта БАД на основе заманихи. Настоящая работа посвящена разработке метода определения полиинов (фалькаринола, фалькариндиола, оплопандиола, ацетата фалькариндиола, ацетата оплопандиола, оплопантриола А, оплопантриола В) в корнях растений рода Заманиха.

Экстракцию целевых соединений из анализируемых образцов сухих корней проводили водой с последующей переэкстракцией в органический растворитель. С целью повышения эффективности хроматографирования проводили дериватизацию исследуемых соединений с получением триметилсилильных производных. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной жидкой фазы 0,25 мкм. Детектирование выполняли при помощи хроматомасс-спектрометра Agilent 7890A/5975C (Agilent Technologies, США). Масс-спектры регистрировали в режиме электронной ионизации в диапазоне 40-750 а.е.м. В результате исследований были подобраны оптимальные условия пробоподготовки и газохроматографического разделения для идентификации исследуемого класса соединений.

Полученные экспериментальные данные могут быть положены в основу разработки методического обеспечения для определения полиинов в растительных лекарственных средствах и БАД на основе растений рода Заманиха.

Список литературы

1. N.J. Turner. J. Ethnobiol., **1982**, 2, 17–38.
2. W.H. Huang, Q.W. Zhang, C.S. Yuan, C.Z. Chemistry & Biodiversity, **2014**, 11, 181-196.
3. Руководство Р 4.1.1672-03 "Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище".
4. S. Sun, G-J. Dua, L-W. Qi, S. Williams, C-Z. Wang, C-S. Yuan. J. of Ethnopharmacology, **2010**, 132, 280–285.
5. C. Zhi Wang, Z.Zhang, W. Hua Huang et al. Phytomedicine, **2013**, 20, 999–1006.

Использование микроплазменных атомно-эмиссионных сенсоров в анализе биологических жидкостей и объектов окружающей среды

Жирков А.А., Ягов В.В., Зуев Б.К.
ГЕОХИ РАН, Москва, vdomah@gmail.com

Предложены и апробированы на различных объектах экспрессные микроплазменные атомно-эмиссионные сенсоры на основе капельно-искрового разряда и разряда при вскипании в канале. Оба источника представляют собой импульсные разновидности тлеющего разряда с электролитным катодом; при паузах длительностью 20 с и более можно использовать экономичные высоковольтные источники питания с мощностью порядка 1 Вт. Данные сенсоры позволяют с минимальной пробоподготовкой определять широкий набор элементов с низкими порогами возбуждения (до 4 эВ) – щелочных и щелочноземельных металлов, элементов подгруппы галлия, свинца, меди, серебра, марганца, железа, кобальта, никеля, кадмия, цинка и хрома. Пределы обнаружения составляют от 0,2–1 мкМ для щелочных металлов до 20–100 мкМ для d-элементов в капельно-искровом варианте, в варианте разряда при вскипании в канале они несколько выше. Диапазон определяемых содержаний составляет 4–5 порядков по концентрации для s- и p-элементов и 2–3 порядка для d-элементов в обоих типах разрядов. Возможность работы с малыми объемами проб, обладающих сложными фазовыми составами в капельно-искровом варианте (за счет отсутствия распылителя), реализованных в анализаторах клинико-диагностического назначения, сочетается с возможностью необслуживаемых серийных измерений в автоматическом режиме для разряда при вскипании в канале, что востребовано в сенсорах, предназначенных для беспилотных подводных аппаратов и технологическом контроле растворов в режиме in-line. Сенсор на основе капельно-искрового разряда хорошо подходит для использования в том числе, проточно-инжекционных с малыми объемами (до единиц мкл) проб.

МЕТОД ВЭЖХ В ИЗУЧЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ И ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ ПАУ В ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Котова В.Е.^{1,2}, Андреев Ю.А.^{1,2}, Черновьянц М.С.²

¹ФГБУ «Гидрохимический институт», Ростов-на-Дону

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», химический факультет, Ростов-на-Дону, *Valentina.E.Kotova@gmail.com*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) известны своими канцерогенными и мутагенными свойствами. По мнению ряда международных организаций, среди идентифицированных ПАУ 16 соединений являются наиболее опасными: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо[а]антрацен, хризен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[а]пирен, дибензо[а, h]антрацен, бензо[g, h, i]перилен, индено[1,2,3-сd]пирен. ПАУ являются повсеместно распространенными загрязняющими окружающую среду веществами, источники поступления которых классифицируются как природные (лесные пожары, извержения вулканов), так и антропогенные (сжигание мусора, табачный дым, выхлопные газы транспорта). Более детальный подход разделения источников заключается в установлении природы их происхождения: пирогенные (образование ПАУ при 650-690 °С и недостатке кислорода в пламени при сжигании углеводородов) и петрогенные (связаны с использованием нефти и продуктов ее переработки). Благодаря своей липофильной природе, ПАУ плохо растворимы в воде, они сорбируются взвешенными веществами, оседают на дно водоёмов и депонируются в донных отложениях, откуда включаются в пищевые цепи, а также могут стать причиной вторичного загрязнения воды.

Цель данной работы – определение ПАУ и установление источника их поступления в донные отложения озера Байкал.

Разработан способ определения содержаний ПАУ в донных отложениях [1, 2], который применён для анализа проб, отобранных из озера Байкал в 2016 году. Для установления источников поступления исследуемых соединений в донные отложения озера Байкал выбран способ оценивания отношений по индикаторным ПАУ [3].

Результаты исследования показали, что ПАУ содержатся во всех образцах донных отложений озера Байкал в интервале от 17 до 910 нг/г сухого остатка (по сумме). Использованный ряд критериев по отношениям индикаторных ПАУ [3, 4] указывает на подавляющее количество полициклических ароматических углеводородов, которые имеют преимущественно пирогенное происхождение в исследованных пробах.

Литература

1. Заявка 2017106715 Российская Федерация, МПК G01N 30/94. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / Котова В.Е., Андреев Ю.А. – приоритет 28.02.2017. 17 с.

2. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Хроматографическое изучение компонентного состава нефтепродуктов в донных отложениях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 885-892.

3. Yunker M.B., Macdonald R.W. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic Geochemistry. 2002. Vol. 33. P. 489-515.

4. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Идентификация источников поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения озера Байкал // Вода: химия и экология. № 4 апрель 2017. С. 71-76.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЕ ФОЛИАРНОГО ВНЕСЕНИЯ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ НА ВЫНОС ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кравец К.Ю., Михайлова А.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, Gildules@gmail.com

Дефицит селена в питании человека является причиной множества эндемических заболеваний [1]. В качестве мер борьбы с данной проблемой, зачастую предлагается обогащать растительную продукцию данным элементом. Тем не менее, при обработке растения селено-содержащими нужно учитывать и влияние селена на обрабатываемое растение. Именно оценка данного влияния является целью данной работы.

В ходе исследования проведено два вегетационных опыта с фолиарным внесением раствора селенита натрия. В качестве объекта исследования выступал ячмень яровой (*Hordeum vulgare* L.) сорта раушан. Пробоподготовка включала в себя высушивание образцов и озоление сухого материала в смеси серной и хлорной кислоты по методу К. Гинзбург. В дальнейшем, анализировался именно озоленный материал. При помощи флуорометрического анализа оценены тенденции к накоплению селена в связи с увеличением дозы селенита натрия. Исследовано влияние данного препарата на поглощение основных питательных макроэлементов: общий азот определялся титрометрически по методу Кьельдаля, фосфор определялся колориметрически с окраской по Дениже, калий определялся при помощи пламенного-фотометра по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО. Также проанализировано влияние селенита натрия на весовые и структурные характеристики урожая, в зависимости от доз комплексных (сочетание аммиачной селитры, хлористого калия и суперфосфата) и, отдельно, азотных удобрений (аммиачная селитра).

Данные эксперименты позволили получить следующие результаты:

- Оптимальной концентрацией селенита натрия является 0.005% (при объеме внесения 2.5 мл на сосуд с 12 растениями). В этой концентрации, вне зависимости от дозы минеральных удобрений, селенит натрия вызывает усиление поглощения минеральных элементов из почвы, усиливает рост биомассы, а также обеспечивает накопление селена в допустимых концентрациях около 600 мкг/кг зерна.

- Эффективность внесения селенита натрия, тем не менее, зависит от уровня внесения минеральных удобрений, что обусловлено увеличением корневой системы растения, а, следовательно, повышением эффективности минеральных удобрений, внесенных в почву.

- Определенно, что по мере увеличения концентрации селенита натрия в растворе обработки, содержание селена в растении растет линейно.

Литература

1. Ермаков В. В. Биогеохимия селена и его значение в профилактике эндемических заболеваний человека // Вестник отделения наук о Земле РАН. Электронный научно-информационный журнал. – 2004. – №. 1. – С. 22.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 "Химический анализ и исследование структуры веществ: фундаментальные основы и новые методы".

Тест-определение Fe(II) и Fe(III) в водах

Скородумова Е.А., Маракаева А.В., Габидулина М.К., Косырева И.В., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»

ул. Астраханская, 83, I корпус, г. Саратов, 410012. Россия.

Тел.: (88452)516960, E-mail: marakaeva_anastasiya@mail.ru

Актуальна разработка тест-методов определения различных токсикантов в объектах окружающей среды (ООС). К приоритетным загрязнителям вод относятся ионы тяжелых металлов (ТМ). Наряду с задачей определения интегральных характеристик качества вод (суммарное содержание ТМ), в ряде случаев необходимо раздельное определение не только отличающихся по природе металлов, но и индивидуальных форм одного и того же элемента. К таким проблемам относится экспресс-определение соединений железа (II) и (III) (ПДК = 0,3 мг/л, ПДК_{общ} = 1 мг/л). В связи с этим актуальна разработка тест-методов определения не только валового содержания железа, но и индивидуальных его форм. Последние для железа – чрезвычайно разнообразны и наряду с гидроксокомплексами ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и др.), могут входить в состав хелатов с фульво- и гуминовыми кислотами, которые попадают в водоем из почв.

В настоящей работе предложен новый подход для разработки тест-методов определения Fe(II) и Fe(III), а также их суммарного содержания, основанный на применении модифицированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) селективных реагентов, получении цифровых изображений соответствующих реакций с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} и последующей математической обработке с построением лепестковых диаграмм в координатах параметры цветности – концентрация железа. Такой подход позволил получить как индивидуальный профиль лепестковой диаграммы, так и профиль их суммарного содержания.

Предложены индикаторные бумаги различной пористости (целлюлозная матрица) с иммобилизованными хромогенными реагентами, модифицированными ПАВ. В качестве специфичного реагента на Fe(II) применяли 2,2-дипиридил. Для Fe(III) использовали тиоцианат аммония. Полученные тест-средства обрабатывали такими ПАВ, как: анионным – додецилсульфат натрия (ДДС), катионным – цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) и неионным – оксиэтилированный алкилфенол (ОП-10). Предварительно установлено, что к аналитическому эффекту, состоящему в углублении окраски аналитической формы соответствующего комплекса железа, а, следовательно, к снижению предела обнаружения и улучшению контрастности, приводят лишь ионные ПАВ.

С помощью спектроскопии диффузного отражения и спектрофотометрически оценивали характер протекания реакций в исследованных модельных системах на твердом носителе и в растворах соответственно. Для выбора оптимальных условий варьировали: концентрацию реагентов и ПАВ, последовательность обработки целлюлозной матрицы, соотношение реагент : ПАВ, pH. Найдены оптимальные условия иммобилизации тиоцианата аммония на индикаторную бумагу путем ее обработки 10% раствором NH_4SCN в присутствии ЦПХ. При определении ионов Fe(III) получены линейные зависимости в координатах параметр цвета – Igc: R канал, $y = 53,8x + 2$, коэффициент корреляции $r^2 = 0,989$. Нижняя граница определяемых содержаний ионов Fe(III) составила 0,06 мг/мл.

Для каждого из исследуемых аналитов (их смесей) получены индивидуальные профили соответствующей лепестковой диаграммы, позволяющие определить содержание ионов Fe(II) и Fe(III) в водных средах. Контроль правильности осуществляли фотометрически.

Тест-средства для определения суммы тяжелых металлов

Маракаева А.В., Габидулина М.К., Говорухин В.А., Косырева И.В., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»

ул. Астраханская, 83, 1 корпус, г. Саратов, 410012. Россия.

Тел.:(88452)516960, E-mail: marakaeva_anastasiya@mail.ru

Одним из приоритетных направлений аналитической химии является оценка интегральных показателей качества объектов окружающей среды (ООС), таких как гидрохимический индекс загрязнения воды (ИЗВ), биохимическое потребление кислорода (БПК), фенольный индекс, сумма тяжелых металлов (ТМ) и др. В настоящем исследовании приведены результаты разработки тест-средств определения как индивидуальных представителей ТМ, так и их суммарного содержания.

В качестве тест-средств нами предложены целлюлозные индикаторные бумаги различной пористости и порошки (силикагель кусковой, колоночный КСК, фракция 0,100 – 0,160 см) с иммобилизованными органическими реагентами, модифицированными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Основные критерии выбора реагентов: селективность, чувствительность, рабочий диапазон pH. Для получения индикаторной бумаги и порошка силикагеля, соответствующий носитель обрабатывали водно-спиртовыми растворами (1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР), диметилглиоксима (ДМГ)) без ПАВ и в присутствии ПАВ различных типов (катионного - цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), анионного - додецилсульфата натрия (ДДС) и неионогенного – оксиэтилированного алкилфенола (ОП-10)).

При выборе оптимальных условий варьировали: соотношение реагент – ПАВ (2 : 1, 1 : 1, 1 : 2), концентрации реагента и ПАВ (от $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-5}$), pH. Построены соответствующие цветометрические шкалы для визуально-колориметрического и цветометрического определения содержания ТМ. Цветометрическую обработку полученных тест-средств осуществляли с применением цифровых технологий, программы Adobe Photoshop CS5 и разработанной нами программы. Последняя позволяет проводить расчеты с привлечением удаленного сервера. При этом пользователю-аналитику достаточно иметь доступ к сети интернет и не требуется специализированного программного обеспечения, которое зависит от типа операционной системы и т.п.

Оптимальным каналом из всех рассчитанных параметров цветности для систем ТМ – реагент – ПАВ был выбран цветовой параметр G. Зависимости интенсивностей этого параметра как функций концентрации металлов для исследованных систем имеют вид: ПАН + Me^{n+} + ДДС ($y = 18 \cdot x + 3,8$; $R = 0,98$), ПАР + Me^{n+} + ЦПХ ($y = 29 \cdot x - 39$; $R = 0,96$), ДМГ + Ni^{2+} ($y = 57 \cdot x - 47$; $R = 0,97$).

Зарегистрированы спектры диффузного отражения и построены соответствующие зависимости коэффициента диффузного отражения и функции Гуревича-Кубелки-Мунка от длины волны для систем реагент – сумма ТМ в присутствии ПАВ: λ_{max} 520 нм (ПАР – металлы), 560 нм (ПАН – металлы), 545 нм (ДМГ – Ni(II)). Показано, что комплексообразование на поверхности твердой фазы аналогично и для водных растворов.

Изучены профили лепестковых диаграмм в координатах цветности R, G, B, C, M, Y, K. Индивидуальный геометрический профиль позволил провести качественную идентификацию ионов металлов в анализируемых смесях. Количественная оценка содержания металлов осуществлена по линейным зависимостям геометрических параметров: площадь (S), периметр (P) – концентрация аналитов. Полученные результаты могут быть применены для определения интегральной характеристики – суммы тяжелых металлов в различных водах.

Организация мониторинга состава дымовых газов в процессе эксплуатации печей пиролиза

Марянина Е.В., Ваганова Р.С., Лапина С.В., Ананьева Г.С.
ПАО «Казаньоргсинтез», г. Казань, maryanina@kos.ru

Одним из крупнейших промышленных центров России, в котором сосредоточена значительная часть промышленного потенциала Республики Татарстан является город Казань. Экологическое состояние города определяет насыщенность территории промышленными предприятиями. Источниками загрязнения атмосферы города являются более 100 промышленных предприятий, имеющих около 10000 стационарных источника выбросов. Загрязняющие вещества, выбрасываемые промышленными предприятиями весьма разнообразны и одновременно специфичны для отдельных отраслей. Наиболее крупным предприятием химической отрасли является ПАО «Казаньоргсинтез». Являясь производителем продуктов органического синтеза и полимеров, процесс производства которых оказывает негативное воздействие на окружающую среду, ПАО «Казаньоргсинтез» проводит политику сокращения загрязнения окружающей среды за счет внедрения передовых технологий, рационального использования ресурсов и организации мониторинга воздействия технологических процессов на окружающую среду.

Основными загрязняющими веществами атмосферного воздуха на производстве являются летучие органические соединения, углеводороды, оксид углерода, оксиды азота.

В рамках одного из направлений экологической политики, проводимой ПАО «Казаньоргсинтез», осуществлялся мониторинг состава дымовых газов производства этилена-пропилена. Мониторинг проводился в течение года при различных режимах работы печей пиролиза, в том числе в процессе выжига кокса. Аналитический контроль дымовых газов осуществлялся с применением методов газовой хроматографии и спектрофотометрии. Спектрофотометрически с предварительным концентрированием определялось содержание окислов азота. Применение газохроматографического комплекса с системой различных хроматографических колонок и детекторов позволило определять полный состав дымовых газов: содержание остаточного кислорода, азота, диоксида углерода, продукта неполного сгорания - оксида углерода, несгораемых углеводородов – из одного объема вводимой пробы.

Анализ состава дымовых газов позволил выявить и устранить отклонения от норм режимов работы печей пиролиза, осуществить контроль за полнотой сгорания топлива, подобрать оптимальную концентрацию подаваемого кислорода.

Полученные данные будут использованы для разработки нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, для разработки методов очистки дымовых газов в целях внедрения системы мероприятий по обеспечению благоприятной окружающей среды г.Казани.

Совместное определение натуральных и синтетических пищевых красителей методом флуориметрии

А.А. Николаева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050 г. Томск,
проспект Ленина, дом 30*

ivanovaaa@tpu.ru

Пищевые красители являются одним из самых распространенных видов пищевых добавок. Это обусловлено потерей большинства продуктов питания естественной окраски в процессе технологической обработки и приготовления. С помощью красителей производители восстанавливают или повышают интенсивность окраски пищевых продуктов, что делает их более привлекательными для потребителей.

Классифицируют пищевые красители на натуральные и синтетические [1]. Синтетические красители обладают существенными преимуществами по сравнению с натуральными. Они легко растворимы в воде, дают яркие цвета, устойчивы к различным видам технологической обработки. В связи с этим существует опасность замены натуральных красителей на синтетические, что может привести к фальсификации продуктов питания, а также к угрозе здоровью потребителей.

На основании этого можно сделать вывод о необходимости разработки экспрессных, недорогих и точных методов определения содержания не только синтетических, но и натуральных красителей для выявления фальсификации продуктов питания.

Целью работы является совместное определение натурального пищевого красителя красного свекольного (E162) и синтетического кармуазина (азорубина, E122) методом флуориметрии.

На сегодняшний день совместное определение натуральных и синтетических красителей возможно только с помощью дорогостоящих хроматографических методов анализа. В работе предложено использование более дешевого и чувствительного флуориметрического метода анализа для совместного определения натуральных и пищевых красителей.

Исследованы два красителя одинакового красного оттенка: натуральный красный свекольный (E162) и синтетический кармуазин (E122). С помощью синхронного режима сканирования на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама» при смещении монохроматора 60 нм, найдено две длины волны возбуждения – 280 нм для красного свекольного и 330 нм для кармуазина, что позволило разделить эти два красителя в смеси.

Данные исследования позволили выявить фальсификат продуктов питания, а конкретно обнаружить подмену натурального безвредного красителя E160 на опасный синтетический E122, который вызывает повышение гиперактивности и снижение концентрации внимания у детей [2].

Список литературы

1. Смирнов Е.В. (2009) Пищевые красители. Справочник [название на англ], издательство «Профессия», Санкт-Петербург, Россия.
2. McCann, D.; Barrett, A.; Cooper, A.; Crumpler, D.; Dalen, L.; Grimshaw, K.; Kitchin, E.; Lok, K.; Porteous, L.; Prince, E.; Sonuga-Barke, E.; Warner, J.O.; Stevenson, J. (2007) "Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial", vol. 370, pp. 1560–1567.

Анализ природных объектов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Николаева И. В., Палесский С. В., Семенова Д. В., Карпов А. В.,

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, inikol@igm.nsc.ru

Одним из основных преимуществ анализа методом ИСП-МС является возможность одновременного определения практически всех химических элементов (изотопов) в рамках одного измерения. Это позволяет получить максимум информации об элементном и изотопном составе объектов, когда в распоряжении исследователей находится минимальное количество анализируемого вещества, что особенно важно при анализе уникальных объектов - микроорганизмов, археологических находок, метеоритов, грунта с других планет. Также ИСП-МС является одним из наиболее эффективных методов для экологического мониторинга благодаря высокой чувствительности, производительности и возможности проведения изотопного анализа наряду с элементным.

Объектами анализа могут быть как природные воды разной степени засоленности, так и различные трудно вскрываемые образцы, поэтому стадия химической подготовки является не только самой продолжительной и трудоемкой, но и определяющей правильность всего анализа в целом. Для перевода определяемых элементов в раствор в работе использовали кислотное разложение или сплавление образцов с особо чистыми реагентами (метаборат лития). Выбор подходящего способа пробоподготовки зависит от природы образцов и набора определяемых элементов.

Все ИСП-МС измерения выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT Finnigan MAT. Использование среднего и высокого разрешения позволяет устранить спектральные наложения при определении аналитов. Применение внешней градуировки по стандартам со сходным матричным составом в сочетании с внутренним стандартом обеспечивает учет матричного влияния при расчете концентраций.

В докладе приведены примеры практического применения разработанных ИСП-МС методик для анализа наиболее интересных объектов на стыке междисциплинарных исследований.

Методом ИСП-МС проведен элементный анализ образцов «каменного масла», уникального по химическому составу природного минерального продукта, используемого для лечения и профилактики многих заболеваний, для подтверждения минерального состава и отсутствия токсикантов в образцах из разных регионов страны.

Выполнен геохимический анализ аутигенных карбонатов «черноморских курильщиков», образованных в местах разгрузки метана и образующих постройки («сипы») в глубоководной части Черного моря. На основе анализа установлены закономерности распределения редкоземельных элементов при образовании карбонатов в различных частях постройки и в различные периоды времени.

Исследованы образцы неземного происхождения с целью определения их элементного состава. В результате анализа оценено содержание 50 элементов, как основных, так и примесных, и проведено сравнение с образцами состава естественных горных пород.

Для оценки степени загрязнения бессточных озёр Северного Казахстана ураном и тяжелыми металлами за счёт выщелачивания месторождений одноименной урановорудной провинции проведен ИСП-МС анализ вод и донных осадков высокоминерализованных озер Ишимской степи.

ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ

*Никольский В.М., Гюльханданьян Е.М., Логинова Е.С., Гридчин С.Н.,
Лукьянова Н.И.*

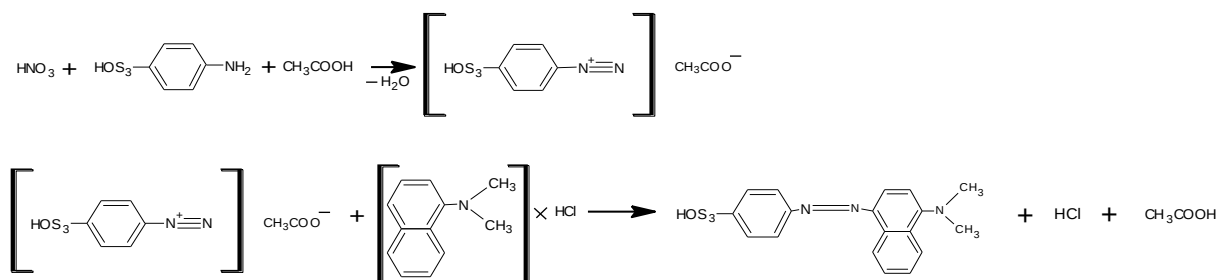
Тверской государственный университет, Тверь, p000797@mail.ru

Разработан химический индикатор для экспресс-анализа нитратов в продуктах растениеводства, воде, пищевой продукции и сточных водах [1]. Созданный трехслойный тестор состоит из маскирантно-кислотного слоя, слоя, содержащего цинк и слоя с реагентами для теста Грисса. Слои пропитанной реагентами бумаги располагаются на полимерной подложке-державке с круглым отверстием.

В составе маскирантно-кислотного слоя используется синтезированный нами экологически безопасный комплексон N-(карбоксиметил) аспарагиновая кислота (КМАК), синтез и кислотно-основные свойства которого описаны в работе [2]. Метод экспресс-анализа в ходе открытия нитрат-ионов по нашему патенту основан на применении теста Грисса.

Для совершенствования индикаторной бумаги экспресс-контроля содержания нитратов нами предложено в слое с тестом Грисса вместо канцерогенного компонента 1-нафтиламина использовать безвредный диметил-1-нафтиламин [3], который не является канцерогеном, однако, по химическому действию аналогичен 1-нафтиламину и может с успехом применяться в составе реактивов для анализа нитрат-ионов [4].

Уравнение реакции с применением диметил-1-нафтиламин гидрохлорида:

**Литература**

1. Патент РФ №162596, опубл. 20.06.2016, «Индикаторная бумага экспресс-анализа содержания нитратов» / Гусева Д.А., Логинова Е.С., Никольский В.М.
2. Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Лукьянова Н.И. Синтез и некоторые свойства комплексонов, производных янтарной кислоты // Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, Т. 65, №9, С. 2206-2210.
3. Патент РФ №169694, опубл. 28.03.2017, «Индикаторная бумага для анализа нитратов» / Варламова А.А., Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Гридчин С.Н.
4. Ешоткин В.И. Определение нитритов и нитратов реактивом Грисса, <http://himkniga.com/experiments/501?page=2>

ЭКСПРЕССНЫЙ КОНТРОЛЬ ОБНАРУЖЕНИЯ УТЕЧКИ РАКЕТНЫХ ГИДРАЗИНОВЫХ ГОРЮЧИХ С ПОМОЩЬЮ ТЕСТ-СРЕДСТВ

Островская В.М.^{1,2}, Щепилов Д.О.¹, Прокопенко О.А.¹

¹ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации", Москва

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

Применяемые в ракетно-космической технике гидразин и 1,1-диметилгидразин (ДМГ) – токсичные вещества, относимые к 1-му классу опасности. ДМГ обладает высокой летучестью и адсорбируемостью на различных поверхностях, в том числе металлических. Одной из задач эксплуатации гидразиновых горючих является обнаружение их утечки при проведении ремонтно-профилактических работ, утилизации топлива из отслуживших срок баллистических ракет, пуске и остановке двигателей, сливно-наливных операциях с ракетных комплексов на складах горючего.

Известные приемы обнаружения утечки ДМГ опрыскиванием емкостей раствором солей кобальта [1]; покрытием краской, содержащей фосфовольфрамат сафранина Т, барий серноокислый и окись хрома [2], обладают недостатком – высокой токсичностью применяемых металлов. Реагентная индикаторная полоса для определения гидразинов [3] не удобна из-за двухступенчатого анализа с концентрированием. Цель работы – создание простых в получении и применении тест-средств для обнаружения утечки гидразиновых горючих и для контроля очистки от них рабочего помещения.

В настоящей работе предложен индикаторный элемент (ИЭЛ) для обнаружения утечки гидразиновых горючих. ИЭЛ представляет собой бумагу-основу любой формы с оптимальным содержанием калия тетрагидро-12-молибдосиликата (ТГМС) и иминодиуксусной кислоты и дублированную с гидроизоляционной подложкой. При контакте ИЭЛ с ДМГ белая поверхность ИЭЛ окрашивается в темно-синий цвет (рис.). Чувствительность обнаружения ДМГ на металлической поверхности – 0.001 мг/мм².

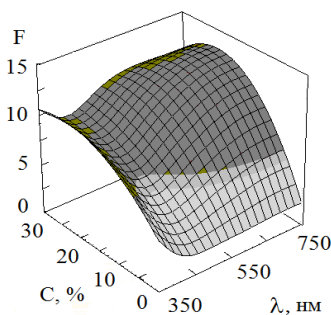


Рис. Электронный спектр ИЭЛ с нанесенным на него ДМГ 40 мкл /25 см²; С – содержание ТГМС в ИЭЛ, λ – длина волны. $F=(1-R)^2/2R$, где R – коэффициент отражения. Миниспектрофотометр GretagMacBeth il Pro.

В дополнение к ИЭЛ создан универсальный индикаторный состав – водный раствор ТГМС, для санитарного химического контроля степени очистки поверхности от гидразиновых горючих. При его распылении обнаруживали следы ДМГ в виде синих пятен на сухих поверхностях рабочего помещения, стола и вентиляционного оборудования. Таким образом предложены экспрессные тест-средства и способы для обнаружения утечки ракетных гидразиновых горючих и загрязнения ими рабочей зоны.

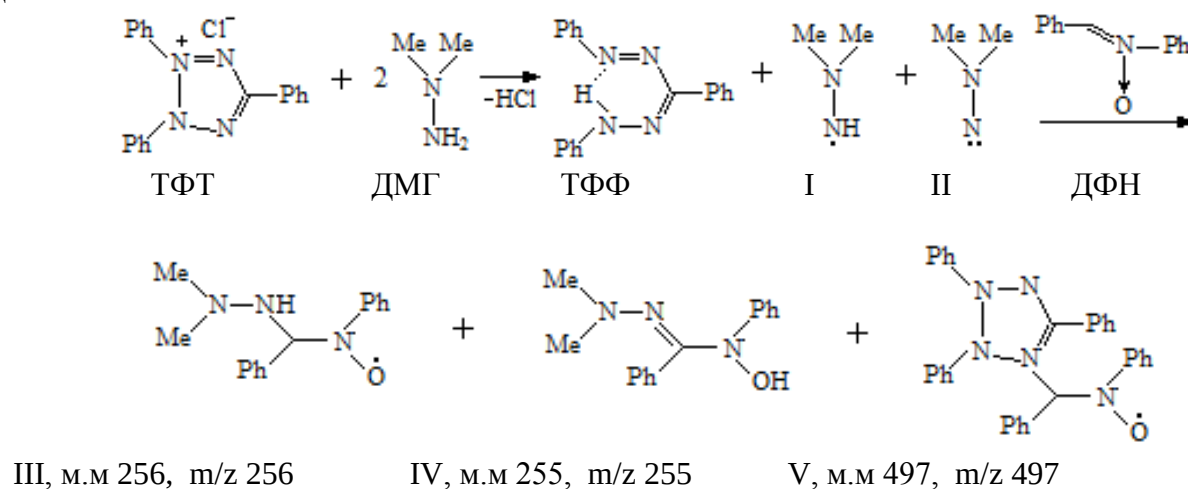
Литература

1. Посохов Н.Н., Пашинин В.А., Косырев П.Н., Семин А.А., Халимова А.С. Пат. RU 2563839 // Бюл. 2015. № 26.
2. Фармаковская Т.А., Векслер К.В., Калинин Д.С. Пат. RU 2562990 // Бюл. 2015. № 22.
3. Островская В.М., Виноградов Ю.В., Королев Ю.С. Пат. RU 2088917 // Бюл. 1997. № 24.

РАДИКАЛЬНАЯ ИНДИКАТОРНАЯ РЕАКЦИЯ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА С 2,3,5-ТРИФЕНИЛ-2Н-ТЕТРАЗОЛИЕМ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

*Островская В.М.¹, Клеттер Е.А.², Минин В.В.¹, Прокопенко О.А.², Щетилов Д.О.²*¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, E-mail: ostr@igic.ras.ru²ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации", Москва

Одним из широко применяемых ракетных горючих является 1,1-диметилгидразин (ДМГ). Поиск хромогенных реагентов для его индикации является актуальной задачей. В данной работе изучена реакция ДМГ с 2,3,5-трифенил-2Н-тетразолием (ТФТ). ТФТ – известный индикатор [1], применяемый в органическом и неорганическом анализе, в биохимии. Восстановление ТФТ до 1,3,5-трифенилформазна (ТФФ) проходит через образование короткоживущего тетразолий-радикала (Т[•]). Данных о реакции ТФТ с ДМГ не было найдено. Под действием ДМГ бесцветный ТФТ восстанавливался до темно-красного ТФФ. Масс-спектры продуктов этой реакции иллюстрировали образование ТФФ, наличие димеров радикалов I и II, а также циклического гексамера радикала I, но отсутствие канцерогенного нитрозодиметиламина, традиционного продукта окисления ДМГ. Методом ЭПР радикалы не были обнаружены, по-видимому, вследствие короткого времени жизни. При проведении этой же реакции в присутствии радикальной ловушки дифенилнитрона (ДФН) в масс-спектре обнаружены соединения III–V и зарегистрированы два спектра ЭПР. Первый из них был интерпретирован как радикал III – продукт взаимодействия радикала I с ловушкой и второй, более сложный как радикал V – продукт взаимодействия ловушки с радикалом Т[•].



ТФТ был иммобилизован на бумагу-основу для экспресс-тестов и в форме индикаторного элемента использован в качестве пассивного индикатора (ПИН) для определения содержания ДМГ по трехмерному графику зависимости концентрации ДМГ от оптической плотности и времени экспозиции ПИН в воздухе рабочей зоны: в помещении склада с ракетным гидразиновым горючим и в контейнере с упаковкой ДМГ. Предел обнаружения составил 0.2 предельно-допустимой концентрации.

Литература

1. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г., Островская В.М., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Стожко Н.Ю., Барачевский В.А., Сигейкин Г.И. Прогресс в химии формазанов: синтез–свойства–применение. М: Научный мир, 2009. 296 с.

Оценка уровня загрязнения снежных покровов на территории г. Дубна

Попова Е.С., Моржухина С.В., Пеункова Е.С., Грибова Е.Д

Государственный университет «Дубна», Московская область, г. Дубна, zhenya000@mail.ru

В последнее время наблюдается тенденция использовать в качестве объекта мониторинга состояния атмосферы снежный покров как интегральный показатель загрязненности атмосферы на территориях, характеризующихся наличием устойчивого снежного покрова в течение длительного времени [1-2]. Так как аккумулируемые в снежном покрове аэрозоли сохраняются до снеготаяния, обычно концентрация загрязняющих веществ в нем оказывается на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Поэтому изменения содержания этих веществ могут производиться достаточно простыми методами и с высокой степенью надежности [3].

Несмотря на многочисленно принимаемые меры по ограничению выбросов в атмосферу, Московская область остается экологически неблагоприятным регионом. Источниками загрязнения атмосферы Московской области выступают транспорт, промышленность, стройиндустрия и хозяйственно-бытовая деятельность.

Целью данного исследования являлось определение содержания тяжелых металлов в снежном покрове г. Дубна и изучение возможностей применения высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации в снежном покрове полиароматических углеводородов (ПАУ). Пробы были отобраны в марте 2017 года с различных участков города, в зависимости от удаленности данной территории от федеральной трассы.

Элементный анализ проб был проведен при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) ICPE-9000 фирмы Shimadzu.

Для Определения ПАУ использовался высокоэффективный жидкостной хроматограф Shimadzu LC-2010, оснащенный диодно-матричным детектором. Для анализа ПАУ в пробах снега использовалась твердая фракция взвешенного вещества, которую получали путем фильтрования проб через промытый и высушенный фильтр «синяя лента», с диаметром пор 1 - 2,5 мкм, а также полученный фильтрат.

Для проведения экстракции ПАУ из фильтрата снега используется установка для ТФЭ EXTRAPID Solid Phase Extraction (LabTech) с патронами C18 500 мг /6 мл (LabTech).

Список литературы

1. Таловская А.В. Оценка эколого-геохимического состояния районов г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей: автореф. дисс. ... канд. геол.-минер. наук. Томск, 2008. 23 с.
2. Ларина Н.С., Куранова М.Н., Палецких Н.С. Химико-экологический мониторинг снегового покрова города Тюмени // Успехи современного естествознания. 2006. №11. С. 38-41.
3. Ажаев Г. С. Оценка экологического состояния г. Павлодара по данным геохимического изучения жид- ких и пылевых атмосферных выпадений: диссертация... кандидата геолого-минералогических наук : 25.00.36. — Павлодар, 2007. — 111 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ L-ДИЭЛЬКОМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ВОДЫ ПРИ ЭЛИТНОЙ ВОДОПОДГОТОВКЕ

Галль Л.Н.¹, Самсонова Н.С.^{1,2}, Скуридина Т.С.¹, Галль Н.Р.^{1,2,3}

1- Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург,

2 - Физико-Технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
kolomna.88@mail.ru

3- ФГУП ЭЗАН, г.Черноголовка, Московская область.

В настоящее время все более востребованной становится элитная водоподготовка, обеспечивающая максимально доступное качество подаваемой воды для питья и приготовления пищи. В отличие от более ранних требований к качеству воды, относившихся в первую очередь к ее химическому составу, включая микропримеси, в элитном режиме, при сохранении всех прежних требований, основное внимание уделяется органолептическим свойствам, которые в основном задаются степенью надмолекулярной структурированности водных растворов. Сами по себе органолептические оценки не могут служить объективным мерилем качества водоподготовки, и имеется настоятельная нужда в разработке и выдвигании на рынок аналитических средств, позволяющих оценивать степень и основные характеристики надмолекулярных водных структур.

Традиционным методом изучения таких структур является ИК-спектроскопия, дающая информацию о колебательной структуре воды и позволяющая оценивать образующиеся структуры по интенсивности и положению ряда минорных пиков. Более прямым методом является индуктивная диэлькометрия (L-диэлькометрия), основанная на измерении резонансных пиков поглощения при помещении пробы в катушку индуктивности высокочастотного колебательного контура, запитанную меняющимся по частоте напряжением.

Детали метода и вариант его аппаратной реализации описаны в работе [2]. Метод позволяет надежно регистрировать особенности водных структур создающиеся в растворах электролитов и биологически активных молекул в широком диапазоне концентрация, причем частотные зависимости носят характер спектров с узкими пиками, положение которых специфично по отношению к создающейся водной структуре и ее поляризации, таким как положительная или отрицательная гидратация ионов электролитов, мицеллы и т.д. Метод обладает высокой чувствительностью - порядка 10 - 100 ppm для электролитов и порядка 1 - 10 ppb и выше для биоактивных молекул. В качестве объекта сравнения используется свежая бидистиллированная вода.

Измерение свойств стандартной питьевой воды, обработанной средствами, используемыми в технологии элитной водоподготовки, такими как "преобразователь Сергеева" либо в соленоиде на частоте 7.8 Гц, показали, что в воде появляются и надежно регистрируются дополнительные линии, хорошо коррелирующие с изменениями органолептических свойств воды, фиксируемыми методом экспертных оценок. Метод L-диэлькометрии относительно дешев и доступен, он демонстрирует хорошую воспроизводимость результатов, и позволяет провести измерение за время порядка 1 минуты.

Литература

1. Семихина Л.П. Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях. Тюмень. ТГУ. 2006. 164с.
2. Галль ЛН, Максимов СИ, Скуридина ТС, Галль НР. Низкочастотная индуктивная диэлькометрия – эффективный метод для изучения структурирования воды в водных растворах. Научное приборостроение. 2016; 26(1):19-24.

Обнаружение нанозагрязнений в водных объектах

Самсонова Н.С.^{1,2}, Илькев И.В.³, Галль Н.Р.^{1,2}, Буравлёв А.Д.³

1- ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

г. Санкт-Петербург 194021, Россия, kolomna.88@mail.ru;

2- ФГБУН Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург;

3- ФГБУН Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН, Санкт-Петербург

Развитие нанотехнологий и технологии искусственных материалов в последние 20 - 25 лет привело к серьёзным экологическим последствиям – широкому распространению наноразмерных загрязнений, находящихся в природных водах. Нанозагрязнения возникают, во – первых, как побочный продукт технологических производств, а во - вторых, как результат деградации конструкционных пластиков, таких как полистирол, АБС, метилметакрилат и т.д. Данный тип загрязнений практически не задерживается стандартными методами водоочистки и фильтрации; эффект влияния так называемых нанофильтров пока научно слабо подтвержден. Имеется настоятельная потребность в аналитических методах, позволяющих охарактеризовать нанозагрязнения в воде и, по возможности, количественно оценивать их концентрацию.

Для решения этой задачи мы предложили использовать электрораспыление жидкости, создающее поток ультрадисперсных капель, которые осаждаются на чистую полированную подложку. После высыхания, имевшиеся в воде нанозагрязнения можно наблюдать методами АСМ или СЭМ. Можно ожидать, что при относительно невысокой концентрации загрязнений, порядка 10^{-3} М и ниже, в большинстве возникающих капель будет находиться только одна наночастица.

Экспериментально был исследован коллоидный раствор, содержащий наночастицы золота размером 60 нм. Частицы золота находятся в непроводящем растворе (деионизованной воде), поэтому для исследования был приготовлен образец в соотношении 2:8 раствора коллоидных частиц и метилового спирта. Методом электрораспыления, полученный образец был нанесен на проводящую кремниевую подложку. После чего, используя растровый электронный микроскоп, была изучена область, где сорбировался образец. Данные микроскопии позволили идентифицировать как отдельно выделенные частицы, так и их агломераты; а также были обнаружены объекты, чьё происхождение, скорее всего, связано с технологией изготовления коллоидного раствора и, по природе, являются полимерными. Используя математические оценки, в сочетании с данными микроскопии, несложно оценить концентрацию наночастиц в образце.

Схема эксперимента была выбрана простейшая, поэтому можно утверждать, что её оптимизации приведёт к возможности определения в водных объектах нанозагрязнений разного происхождения.

Иммобилизованные люминесцентные реагенты для определения токсичных металлов в объектах окружающей среды

Сманова З.А., Усманова Х.У., Мадусманова Н.К.

*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Ташкент, Smanova.chem@mail.ru*

Защита объектов окружающей среды предполагает постоянный аналитический контроль над состоянием природных объектов. Приоритетным является контроль над содержанием токсикантов в атмосфере, водах, почвах, биологических объектах. Для решения задач, связанных с защитой объектов окружающей среды необходимы аналитические методы надежного определения токсикантов.

Целью работы явилась разработка новых перспективных сорбционно-люминесцентных методик определения бериллия, алюминия, свинца в объектах окружающей среды и пищевых продуктах.

Изучена возможность иммобилизации оксиазореагентов: кальконкарбоновой кислоты, эриохром красного В, эриохром сине-черного R на носители различной природы. Оптимизированы условия иммобилизации исследуемых реагентов на твердые матрицы. Изучены спектрально-люминесцентные и химико-аналитические характеристики комплексов кальконкарбоновой кислоты, с ионами алюминия и бериллия, эриохром сине-черного R с ионами свинца, эриохром красного В с ионами свинца и бериллия. Установлен положительный эффект иммобилизации на химико-аналитические свойства реагентов.

Подобраны оптимальные условия реакции комплексообразования бериллия, алюминия, свинца с иммобилизованными реагентами.

Исследована возможность и определены условия десорбции металлов после концентрирования на носителях. Установлено, что возможно многократное использование регенерированных сорбентов для концентрирования ионов металлов (10-15 циклов хемосорбции), сорбционная ёмкость сорбента при этом не изменяется.

Предложены эффективные, надежные и экспрессные сорбционно-люминесцентные методики определения металлов в различных по сложности объектах окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы, биологические объекты и др.) [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладного гранта РУз № А.12-53.

Литература

1. Usmanova Kh.U., Juraev I.I., Smanova Z.A. Sorbption-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in analysis of natural waters // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. №3-4. P. 145-147.
2. Усманова Х.У., Янгибаев А., Сманова З.А. Комплексообразование ионов алюминия с иммобилизованными аналитическими реагентами // Universum: химия и биология.: электронный научный журнал. Москва. - 2016. №9 (27).
3. Усманова Х.У., Сманова З.А. Сорбционно-люминесцентное определение некоторых тяжелых металлов с помощью иммобилизованного морина // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент. - №6. – 2016. – С. 59-61.

Цветовая визуализация состава природных вод для гидрогеохимического картографирования

Сулайман Б.Ф.¹, Тимиргалиева А.Х.^{1,2}, Азгыбай А.Б.¹, Фосс Л.Е.²,

Султанова Р.Б.¹, Николаев В.Ф.^{1,2}

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,

bassel.sulaiman@mail.ru

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Многообразие состава природных вод по шести основным ионным компонентам (Ca^{2+} , Na^+/K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) существенно ограничивает возможности их «окрашивания» при цветовом картографировании. С целью частичного обхода этого препятствия воды, наносимые на карту, разбиваются на цветовые группы посредством кластерного анализа. Недостатком этого метода, подобно разбиению вод в известных классификациях Пальмера и Сулина, является дискретный характер границ типов природных вод, что несовместимо с континуальными шкалами цветовых моделей Hue/Saturation/Value и Red/Green/Blue. Способ визуализации шестикомпонентного состава природных вод через катионный и анионный треугольники Гиббса без компрессии аналитической информации также неприменим к цветовому гидрогеохимическому картографированию. До настоящего времени региональные гидрогеохимические карты строятся лишь на основе данных по какому-либо одному параметру, например, по величине общей минерализации (*Total Dissolved Solids -TDS*), по содержанию хлорид-иона, сульфат-иона или кальций-иона. В результате такого картографирования утрачивается существенная часть аналитической информации о шестикомпонентном составе вод. Другой способ представления природных вод на гидрохимических картах заключается в нанесении у географических точек отбора проб круговых диаграмм, площади секторов которых отражают содержание шести основных ионных компонентов в эквивалент-процентах, а общая минерализация вод отражается величиной радиуса диаграммы. Визуальный анализ таких карт также затруднителен и не дает наглядного представления о миграции минеральных компонентов водных потоков.

В цветовой модели RGB позиции R, G и B меняются в интервале от 0 до 255. Благодаря проведенной компрессии данных шестикомпонентного анализа вод путем объединения вершин ($\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$), ($\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$) и ($\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$) появляется возможность прямого перевода координат спаренного катион-анионного треугольника состава Гиббса в цветовой треугольник Максвелла. Для цветовой визуализации на гидрогеохимических картах минерального состава природных вод координаты вод на спаренном катион-анионном треугольнике Гиббса приравниваются к координатам треугольника Максвелла (уравнения (1) - (3):

$$x(\text{Ca}^{2+} / \text{HCO}_3^-) = X(\text{Ca}^{2+} / \text{HCO}_3^-) / 100 = r = R / (R + G + B), \quad (1)$$

$$y(\text{Na}^+ / \text{SO}_4^{2-}) = Y(\text{Na}^+ / \text{SO}_4^{2-}) / 100 = g = G / (R + G + B), \quad (2)$$

$$z(\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-) = (Z(\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-) / 100 = b = B / (R + G + B). \quad (3)$$

r , g и b – цветовые координаты треугольника Максвелла в модели RGB.

Предлагаемая система кодировки цвета с использованием треугольника Гиббса-Максвелла при построении гидрогеохимических карт позволяет окрашивать низко минерализованные речные и озерные воды в теплые тона (от красного до желтого), а высокоминерализованные морские, океанические и подземные воды в холодные тона (от синего до фиолетового).

Исследование экологического состояния почв г. Ижевска

Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Князева Е.С.

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск, trub12@mail.ru

На территории Удмуртской Республики действуют промышленные центры, функционирование которых сопряжено с постоянным негативным воздействием на окружающую среду.

Одними из наиболее серьезно оказывающих влияние на экологическое состояние всех компонентов природной среды являются выбросы автомобильного транспорта и промышленных предприятий, содержащих такие вредные вещества как оксиды углерода, азота и серы, а также соединения ряда металлов, обладающие высокой токсичностью. В связи с этим исследование и контроль экологического состояния почв промышленных городов приобретает большое значение.

Целью исследования является мониторинг экологического состояния объектов окружающей среды на примере почв индустриального центра Удмуртской Республики – г. Ижевска

Исследования проводились в непосредственной близости от автомагистралей, в придомовых территориях, в парковой зоне, а также на расстоянии 5, 6 и 12 км от машиностроительных комплексов (МК) в соответствии с розой ветров.

В качестве поллютантов изучены такие тяжелые металлы как ванадий, хром, кобальт, никель, цинк, стронций, свинец. В ходе проведенного исследования использовался рентгенофлуоресцентный метод исследования, позволяющий оценить влияние техногенных факторов промышленного города на экологическое состояние среды.

Установлено, что в почвах, расположенных вдоль автомагистралей на расстоянии 5-6 км от МК, превышаются значения ПДК по хрому и цинку (1,6 ПДК), в то же время в почвах парковой зоны содержания хрома и кобальта незначительно превышают нормы ПДК (1,3 ПДК и 1,2 ПДК соответственно).

Найдено, что в почвах вдоль автомагистралей, расположенных на расстоянии 6-7 км от МК, наблюдается достаточно высокое содержание цинка и хрома: концентрация цинка составляет 1,1 ПДК, концентрация хрома – 1,2 ПДК. Можно предположить, что повышенная концентрация данных элементов связана с непосредственной близостью магистральных дорог шириной более 20 м и является результатом сжигания углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания автомобилей.

Во всех исследуемых образцах почв, расположенных на расстоянии 12-13 км от МК, наблюдается незначительное превышение норм ПДК по хрому и кобальту. В почвах, отобранных вдоль автомагистралей, отмечено большее содержание ванадия и цинка по сравнению с другими исследуемыми почвами данной удаленности (1,2 ПДК и 1,1 ПДК, соответственно).

Таким образом, почвы на территории г. Ижевска Удмуртской Республики не соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к качеству почв в Российской Федерации по ряду загрязнителей, показано, что машиностроительные предприятия являются незначительным источником загрязнения в сравнении с влиянием роста количества автомобильного транспорта как основного средства передвижения в условиях города.

Возможность применения гравиметрического метода для определения содержания золота в растворе электролита иммерсионного золочения

Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Селиверстова Т.В., *Трубачев А.В.

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск, trub12@mail.ru

*ФГБУН Удмуртский научный центр УрО РАН, г.Ижевск

Важным в соблюдении технологического процесса иммерсионного золочения является поддержание постоянной концентрации основных компонентов в растворах электролитов в рабочем диапазоне. Для ведения точного учета драгметаллов в количественном химическом анализе должны использоваться аттестованные методики определения их содержания.

Известен ряд методов определения содержания золота в электролитах, однако арбитражным является гравиметрический метод. Существующие гравиметрические методики позволяют устанавливать концентрацию золота от 3,0 г/дм³ до 20 г/дм³ в различных электролитах – цианистых, цитратных и гексацианоферратных(II). В случае химического золочения гравиметрия позволяет определять содержание золота от 2,0 до 3,0 г/дм³. Для целей контроля технологического процесса иммерсионного золочения необходимо устанавливать концентрации меньшие, чем предусмотрены в аттестованных методиках, что не допускает их применения для определения низких концентраций золота.

Целью работы явилась разработка и аттестация методики определения содержания золота в электролитах иммерсионного золочения гравиметрическим методом, позволяющей анализировать растворы с концентрациями золота от 0,5 г/дм³.

В ходе планирования и проведения экспериментальных исследований руководствовались требованиями как межгосударственных, так и отраслевых нормативных документов (ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-2, РМГ 61 – 2003, ОСТ 11 050.035, ОСТ 92 – 4756 - 2001). Для оценки метрологических характеристик разработанной методики измерений выбрано 2 способа:

для систематической составляющей – *расчетный*, предполагающий построение композиции погрешностей средств измерений. Выбор этого способа обусловлен отсутствием необходимых для проведения эксперимента стандартных образцов;

для случайной составляющей - *экспериментальный* метод с применением набора образцов для оценивания. в трех рабочих поддиапазонах с различным содержанием золота: от 0,5 до 1,0 г/дм³ вкл., св. 1,0 до 2,0 г/дм³ вкл., и св. 2,0 до 3,5 г/дм³ вкл. Для каждого поддиапазона получено не менее 10 результатов в трех параллельных определениях. Для установления показателя внутрилабораторной прецизионности, поскольку работы выполнялись в одной лаборатории, результаты получены разными операторами, в разное время с использованием реагентов из различных партий.

На основании полученных результатов установлены метрологические характеристики методики, которая позволяет определять содержание золота в диапазоне концентрации от 0,5 г/дм³. Методика измерений массовых концентраций золота в электролите иммерсионного золочения гравиметрическим методом аттестована метрологическим центром «Сертимет» (г. Екатеринбург).

СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ, СПЛАВАХ И ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ.*Григорович К.В.**ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, grigorov@imet.ac.ru*

Легкие элементы в силу своего расположения в Периодической системе элементов, валентности и размеров атомов образуют в металлах растворы внедрения, обладают значительной растворимостью в металлических расплавах, иногда на несколько порядков превышающей их растворимость в твердом металле. Потребительские свойства металлов, сплавов во многом зависят от содержания в них газообразующих примесей (ГП), которые попадают в металл из окружающей нас среды, обладают высокой активностью и дают значительный фон и загрязнения на поверхности. Развитие современных металлургических технологий привело к сужению пределов марочных составов и существенному снижению содержания примесных элементов. Поэтому важно знать не только общее содержание водорода, азота, кислорода, и углерода, но и количественно определять основные формы их присутствия в твердом металле.

Для определения ГП в металлах и сплавах применяются различные инструментальные методы: методы высокотемпературной экстракции в несущем газе, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с различными источниками возбуждения, ИК-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, активационный анализ заряженных частиц, оже-электронная спектрометрия. Бурное развитие микроэлектроники и вычислительной техники открыло новые возможности для обработки результатов определения и привело к радикальным изменениям метрологических характеристик методов определения. Это привело к появлению новых методов определения газообразующих примесей – оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда по Гриму, оптической эмиссионной PDA спектрометрии, спектрометрии лазерного пробоя (LIBS), методов определения диффузионно-подвижного и связанного водорода и фракционного газового анализа. В докладе рассмотрены преимущества и недостатки методов, приведена оценка пределов достоверного определения для металлов и сплавов по данным литературы и результатам собственных исследований.

Продемонстрированы новые возможности оригинальных методик определения форм присутствия кислорода, азота и водорода в металлах и сплавах. Рассмотрены основные физико-химические закономерности метода фракционного определения кислорода и азота (ФГА). Показано, что применение разработанного метода и оригинального программного обеспечения для обработки результатов позволяют определять количественно содержание кислорода и азота, связанных с поверхностью образца, растворенных в матрице и связанных в различные типы соединений. Это проиллюстрировано на примерах анализа образцов модельных сплавов, образцах различных марок сталей, градиентных материалах.

Показана эффективность применения разработанных методов для контроля качества сталей, сплавов и градиентных материалов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ С МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВОЙ

Дрогобужская С.В., Панченко О.Л.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. В.И. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru*

В процессе переработки сульфидных медно-никелевых, а так же никелевых окисленных руд, благородные металлы (БМ) способны перераспределяться и концентрироваться в отдельных полупродуктах, продуктах и отходах промышленного производства, поэтому необходима организация их контроля. При мониторинге основных пирометаллургических переделов установлено, что ряд продуктов аккумулирует некоторые БМ, прежде всего пыли, образующиеся при рудной электроплавке, конвертировании и обжиге никелевого и медного концентратов.

Наиболее подходящий метод для определения БМ - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС), которая обеспечивает необходимые пределы обнаружения БМ. Однако при использовании приборов низкого разрешения возникают интерференции, мешающие определению ^{103}Rh , ^{105}Pd и всех основных изотопов рутения, поэтому выбор методик ограничен. Основная цель нашей работы - разработка метода прямого определения благородных металлов без отделения основы. Измерения БМ проводили на ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer) после кислотного или автоклавного микроволнового разложения (MWS-3+ и MW 4 (Berghof)), измерения макрокомпонентов - методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAnalyst, КВАНТ). Для учета масс-спектральных интерференций применяли метод математической коррекции, при определении осмия использовали комплексообразователь. В результате были разработаны методики определения благородных металлов в тонких конвертерных пылях и пылях, образующихся в печах кипящего слоя при переработке медно-никелевых и никелевых руд, в концентратах (гравитационном, флотационном, никелевом, медном, Вуручайвенч), огарках (рядовом и хлорированном), штейнах, фанштейнах, кеках, шлаках, а также продуктах производства – ферроникеле, меде и никеле.

Таблица - Массовая доля БМ в полупродуктах и продуктах

БМ	Массовая доля БМ, г/т									
	Огарки		Кеки		Штейны		Шлаки		Пыль 5-6 э/ф.	Ферро- никель
	рядовой	хлорир.	1	2	1	2	1	2		
Rh	0,46	0,13	2,4	1,12	0,011	0,021	0,007 4	0,025	1,4	0,47
Ru	0,87	0,58	2,5	3,0	1,10	1,36	1,00	1,35	8,1	0,81
Pd	0,43	0,52	127	12,2	0,185	0,325	0,63	0,27	8,6	5,4
Ag	115	174	1,44 %	1,71 %	1,08	2,19	1,12	5,2	670	5,5
Ir	0,75	0,66	17	8,7	0,064	0,045	0,089	0,116	8,7	0,34
Pt	2,4	2,5	257	37	0,098	0,078	0,059	0,058	11,8	6,6
Au	10,7	9,4	83	16	0,26	0,37	0,28	0,45	134	9,1

Для анализа были использованы образцы, отобранные на производствах АО «Кольской ГМК» (комбинаты «Североникель» и «Печенганикель»), ПАО «Комбинат Южуралникель», ОАО «Уфалейникель» и ПАО «ГМК «Норильский никель». Правильность разработанных методик подтверждали анализом стандартных образцов состава штейна, медно-никелевых и гравитационного концентрата и участием в МСИ.

Элементный и структурно-групповой анализ гальванических покрытий

Ермакова Н.А., Волкова С.С.

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень, nermacova@utmn.ru

Особенности электрохимического способа модификации поверхности приводят к формированию гальванопокрытий, содержащих органические и неорганические примеси. Присутствие примесных атомов влияет на химический и фазовый состав электроосажденных металлов, строение поверхности и межфазных границ, структуру и функциональные свойства покрытий.

Представлены результаты исследования химического состава и состояния поверхности медных, висмутовых и медно-висмутовых гальванических покрытий, полученных из комплексных цитратных и этилендиминтетраацетатных электролитов.

Количественный элементный анализ гальванопокрытий и органических лигандов (лимонная, этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), этилендиаминдиуксусная (ЭДДА) кислоты) выполнен методом высокотемпературного разложения/окисления твердых образцов на элементном анализаторе общего органического углерода и азота TOC/TNb Vario TOC Cube (Elementar, Германия). Для идентификации органических соединений, определения функционального состава поверхности регистрировали ИК-спектры в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ (спектрометры Thermo Nicolet IS-10 (США), ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201, таблетирование исследуемого образца с KBr). Изменения в химическом составе органических лигандов и электроактивных комплексов исследовали методом термогравиметрического и дифференциального термического анализа с применением термоанализатора NETZSCH STA 448F5A-0128.

Показаны аналитические возможности метода высокотемпературного разложения твердых образцов для определения элементноорганического состава и осуществления вещественного анализа гальванических покрытий. Точность анализа зависит от природы градуировочного стандарта и состава анализируемых образцов, выявлены систематические погрешности определения и матричные эффекты. Установлено, что для исследуемых образцов калибровку анализатора для определения содержания углерода можно проводить по фенилаланину и ЭДТА, для определения содержания азота – по ЭДТА. Относительное стандартное отклонение измерения массовой доли углерода не превышает 0,10, для азота - 0,15. Гальванические покрытия, полученные из растворов с ЭДТА, содержат до 13,6 % мас. углерода и до 9,2 % мас. азота, из цитратных растворов – до 8,5 % мас. углерода. В зависимости от условий электроосаждения изменяется природа и количество органических включений в покрытия. Наиболее влияющим фактором является кислотность электролита, поскольку рН раствора определяет форму преобладающих комплексных ионов и электроактивных комплексов. В гальванических покрытиях обнаружены включения органических лигандов или продукты их деструкции.

Проведенные исследования позволили установить некоторые особенности проведения элементного и структурного анализа гальванических покрытий, которые необходимо учитывать при выборе условий проведения анализа для повышения качества результатов измерений и интерпретации полученных данных.

Исследования проведены на оборудовании и при участии сотрудников Инжинирингового центра и ЦКП «Химический анализ и идентификация веществ» Тюменского государственного университета.

Контроль электрохимических характеристик покрытий эндокардиальных электродов, полученных методом МО CVD

Кальный Д.Б., Коковкин В.В., Морозова Н.Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
kalnyy@niic.nsc.ru*

В современных кардиостимуляторах используют эндокардиальные электроды на основе пленок благородных металлов (платина, иридий) на неблагородной подложке малые по геометрическому размеру, но с увеличенной реальной поверхностью. Проведенные исследования [1] показали эффективность применения фрактальных пористых покрытий с высокой емкостью, вследствие чего достигается высокая отдача электрического заряда и снижается вольтовый порог стимуляции миокарда. Для приготовления таких электродов в ИНХ СО РАН использован метод химического осаждения из газовой фазы на основе бета-дикетонатных производных металлов [2]. В результате получены покрытия на основе иридия и платины с развитой поверхностью на электрических полюсах катодов и анодов эндокардиальных электродов. Выбранный метод формирования покрытий позволяет прецизионно контролировать состав и микроструктуру осаждаемых слоев.

Электроактивность изготовленных электродов изучали с использованием методов циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и потенциометрии в растворах серной кислоты, Рингера-Локка, фосфатном буферном растворе (PBS). Полученные результаты интерпретированы с учетом типа прекурсора и параметров процессов нанесения покрытий [2, 3]. Показано, что варьирование условий осаждения позволяет получать покрытия в широком диапазоне значений емкости, импеданса и коррозионных характеристик. Найдено, что наилучшими характеристиками обладают как Pt-, так и Ir-содержащие электроды с высокой шероховатостью поверхности. Для изготовленных электродов установлена линейная корреляционная зависимость между величиной удельной емкости и количеством электричества, прошедшим через электрод в диапазоне потенциалов устойчивости воды. Изготовленные электроды по измеренным характеристикам емкости и сопротивления обладают электрическими параметрами, которые превосходят характеристики электродов, выпускаемых компаниями «Элестимкардио» и «Биотроник».

1. Schaldach M. Fractal coated leads: advanced surface technology for genuine sensing and pacing // Progress in Biomedical Research. 2000. V. 5. Iss. 4. P. 259-272.

2. Dorovskikh S.I., Zharkova G.I., Kalnii D.B. et al. MOCVD growth of PT films using a novel Pt(VI) compound as a precursor // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12. P. 1053–1059.

3. Гельфонд Н.В., Руднев А.В., Кальный Д.Б. et al. Формирование платиносодержащих покрытий для медицинского применения методом МОСVD // Журн. структур. химии. 2015. Т.56. № 6. С. 1253-1258.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 года, универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

ИЗУЧЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ВЛИЯНИЙ ПРИ ИСП-МС АНАЛИЗЕ ЛИТИЯ, ИНДИЯ И ВИСМУТА

Медведев Н.С.¹, Сапрыкин А.И.^{1,2}

¹ ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

² ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет, г. Новосибирск
medvedev@niic.nsc.ru

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) это один из наиболее информативных методов количественного химического анализа высокочистых веществ и функциональных материалов. Известно, что функциональные свойства материалов определяются содержанием легирующих и фоновых примесей. Для создания материалов с требуемыми свойствами необходимо обеспечить аналитический контроль химического состава исходных веществ. Все это требует разработки высокочувствительных и многоэлементных методик анализа с низкими пределами обнаружения элементов-примесей.

Метод ИСП-МС характеризуется низкими пределами обнаружения (до $n \cdot 10^{-10}$ % мас), многоэлементностью и широким динамическим диапазоном (до 9 порядков величины) при анализе разбавленных растворов. При анализе твердых проб их обычно переводят в раствор и значительно разбавляют ($\sim$ в 10^3 раз), что связано с матричными влияниями. Матричные влияния могут приводить к снижению аналитического сигнала определяемых элементов и ухудшать метрологические характеристики метода ИСП-МС при анализе веществ высокой чистоты. В связи с этим важной задачей при разработке методик ИСП-МС анализа веществ высокой чистоты является изучение матричных влияний и выбор оптимальной степени разбавления анализируемой пробы. Целью настоящего исследования было изучение матричных влияний при использовании квадрупольного ИСП-МС спектрометра нового поколения с ионным дефлектором, отклоняющим пучок ионов на 90° (iCAP Q, Thermo Scientific).

Проведено изучение матричных влияний при ИСП-МС анализе веществ высокой чистоты. Изучали зависимость аналитического сигнала определяемых элементов и фонового сигнала от концентрации основы в растворе в диапазоне от 0,001 до 10 г/л. На примере растворов, содержащих литий, индий и висмут с введенными аналитами изучены матричные влияния при различной атомной массе элемента основы (легкие, средние и тяжелые атомные массы). Установлено влияние распылительного потока и мощности ИСП на аналитический сигнал определяемых элементов в присутствии элемента основы. Выполнено сравнение матричных влияний с влияниями при использовании ИСП-МС спектрометра с традиционной (прямой) геометрией. Выбрана оптимальная степень разбавления анализируемых проб, обеспечивающая наименьшие пределы обнаружения аналитов. Проведена оценка метрологических характеристик (пределов обнаружения, внутрилабораторной прецизионности, правильности результатов) ИСП-МС анализа лития, индия и висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № П.2П/V.45-2.

Исследование покрытий титановых анодов методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором

Новиков А.И., Дрогобужская С.В., Касиков А.Г.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. В.И. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Анапты, drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

Нерастворимые титановые аноды с окисно-иридиевым и окисно-рутениевым покрытием используют при проведении электролиза в технологии получения никеля. Электрохимическая и химическая стойкость таких анодов зависит от качества материала покрытия. Платиновые металлы, содержащиеся в покрытии, увеличивают срок службы, но повышают их рыночную стоимость. Такой материал должен обладать заявленными характеристиками, поэтому возникла необходимость проведения послойного анализа состава покрытия, по толщине (с оценкой толщины) и в разных зонах, что реализуемо только с привлечением методов локального анализа. Основная цель данного исследования - определение элементного состава покрытий и сравнительный анализ анодов трех фирм производителей.

Для решения поставленной задачи использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором (ЛА ИСП МС). Измерения проводили на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Для прямого ввода образцов использовали испаритель UP-266 MACRO (New Wave Research, Великобритания) с лазером на основе алюмо-иттриевого граната YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергию в импульсе до 12-15 Дж/см², частоту повторения импульсов 5–10 Гц, диаметр пятна абляции 35–350 мкм, длительность импульса 4 нс, скорость сканирования 1 мкм/с.

Покрытия анодов подвергали послойному испарению с элементным анализом каждого слоя, а так же сканировали «в линию» (перемещение лазерного луча по поверхности) проводя при этом непрерывный анализ. Часть материала, отобранного от образца, фиксировали в шайбе из полимерного материала для проведения сканирования среза покрытия. Концентрацию элементов рассчитывали, используя безэталонный метод, для этого предварительно оценивали интенсивность единицы концентрации для каждого изотопа элемента и рассчитывали коэффициент относительной чувствительности. Соотнесение сигнала к мольной концентрации элементов в покрытии дало возможность затем провести расчеты массовых концентраций металлов. На основании полученных данных послойного и «торцевого» сканирования построены профили покрытий (изменения концентрации элементов от поверхности вглубь покрытия). Проведенный анализ выявил различия в элементном составе покрытий нерастворимых анодов разных фирм, наличие слоев с разным элементным составом, позволил оценить толщину покрытий.

Дополнительный анализ, проведенный на сканирующем электронном микроскопе LEO 420 (Carl Zeiss) с дисперсионной приставкой INCA Energy 400 (Oxford Instrument) показал результаты, которые согласуются с данными ЛА ИСП МС (исполнитель Семушин В.В.).

Использование физико-химических методов анализа в аналитическом контроле качества катализаторов

*Артамонова М.Л., Лапина С.В., Ананьева Г.С., Марянина Е.В.
ПАО «Казаньоргсинтез», г. Казань, clo@kos.ru*

ПАО Казаньоргсинтез уверенно занимает лидирующие позиции на российском рынке производства пластмасс. Увеличение производственных мощностей существующих производств, освоение производства новых видов продукции, использование новых видов сырья требуют развития современных методов контроля производства, внедрения физико-химических и химических методов анализа сырья, промежуточных продуктов, а также методов исследования свойств готовых полимерных материалов.

Технология производства пластмасс (полиэтилена низкого и высокого давления, поликарбоната) предполагает использование катализаторов, содержание которых необходимо строго контролировать. Так, полиэтилен низкого давления получают с использованием катализаторов Циглера-Натта, инициаторами полимеризации полиэтилена высокого давления выступают органические пероксиды, а при производстве поликарбоната в качестве катализаторов применяют металлоорганические соединения. Расширение марочного ассортимента продукции, совершенствование технологий, внедрение эффективных катализаторов требуют развития и внедрения в лаборатории объединения современных методов контроля.

Выбор метода аналитического контроля катализаторов обусловлен, прежде всего, чувствительностью метода, а также природой и содержанием определяемого компонента в образце. Так, для определения основного вещества в органических пероксидах предложен и успешно используется метод окислительно-восстановительного титрования, газожидкостной хроматографии. В аналитическом контроле металлоорганических катализаторов производств полиэтилена низкого давления и поликарбонатов наряду с классическим методом титриметрией, внедрен метод атомно-абсорбционной спектроскопии и эмиссионный спектральный анализ.

Целью данного исследования является разработка ряда высокочувствительных методик определения катализаторов, на основе калия, свинца и титана используемых при производстве поликарбоната по технологии компании Asahi Kasei.

Изучены особенности пробоподготовки с учетом специфики технологических продуктов данных производств. Предложен способ разложения пробы, позволяющий наиболее полно перевести определяемый компонент в исследуемый раствор. Подобраны условия проведения реакции, лежащей в основе титриметрического определения. В случае использования спектрального анализа определена степень разбавления анализируемого потока, обеспечивающая минимальное влияние матрицы на результат измерения величины аналитического сигнала. Подобраны оптимальные условия проведения атомизации и измерения аналитического сигнала, включая градуировку по стандартным образцам.

По результатам проведенных исследований разработаны и внедрены в план аналитического контроля производства поликарбоната ряд методик титриметрического и спектрального определения свинца, калия и титана.

Определение влаги в полиэтилене методом кулонометрического титрования

Артамонова М.Л., Лапина С.В., Ананьева Г.С., Марянина Е.В.

ПАО «Казаньоргсинтез», г. Казань, clo@kos.ru

ПАО «Казаньоргсинтез» является лидером в области производства полиэтилена, в том числе трубных марок. При производстве труб из полиэтилена нежелательным эффектом является образование внутренних поверхностных микро- и макропор. Одной из причин этого явления является повышенное содержание влаги в полиэтилене. Избыток влаги ослабляет внутри- и межмолекулярное взаимодействие, вызывая уменьшение диэлектрической прочности и проницаемости, ухудшение прозрачности, в свою очередь затрудняется переработка продукции, на поверхностях деталей появляются серебристые полосы, разводы, волнистость, пористость, трещины. Поэтому, для производства продукции стабильного качества необходимо строго нормировать содержание влаги в полимерах перед их переработкой. В действующем ГОСТе 16338-85 на полиэтилен низкого давления одним из показателей является - определение массовой доли летучих соединений, позволяющий в совокупности контролировать содержание влаги и летучих фракции.

Целью данной работы является разработка методики определения влаги в полиэтилене низкого давления. Предложен кулонометрический метод определения влаги в пластмассах с предварительной её экстракцией растворителем.

Определены условия проведения экстракции, при которых наблюдается наибольшая степень извлечения влаги из полиэтилена. Среди растворителей используемых для экстрагирования влаги наибольшая эффективность концентрирования установлена для абсолютированного метанола. Оптимальное время проведения экстракции составляет - 6 часов. Изучены и сопоставлены возможные способы проведения титрования: визуального – по изменению окраски раствора от желтой до красно-коричневой по достижению точки эквивалентности в присутствии реактива Фишера и кулонометрического, основанного на титровании воды электрохимически генерируемым йодом в среде реактива Фишера с вольтамперометрической индикацией конечной точки титрования.

Таким образом, использование метода кулонометрического титрования в сочетании с предварительной экстракцией приводит к повышению чувствительности, воспроизводимости и стабильности аналитического сигнала. Кроме того, использование метода кулонометрии позволяет не только автоматизировать процесс выполнения анализа, увеличить его производительность, но и снизить нижнюю границу определяемых содержаний до 0,0001 %масс.

КОМПЛЕКС МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Бабинцева М.В., Волкова Н.Е., Занозин И.Ю., Спиридонова И.В., Занозина И.И.

ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,
г.Новокуйбышевск, zanozinaii@mail.ru

Одним из направлений деятельности аналитической лаборатории является проведение всесторонних исследований состава отложений с внутренних поверхностей технологического оборудования НПЗ. Как правило отложения возникают из-за присутствия в нефтесырье коррозионно-активных примесей, которые при нагреве нефти в теплообменниках, в печах и другой аппаратуре разрушают металлические стенки труб, емкостей, образуя окислы и соли различных металлов. В качестве примера приводятся результаты исследований образцов коррозионных отложений с оборудования установки риформинга: из трубопровода от сепаратора С-1 до реактора каталитического риформинга (Обр.1), с верхней тарелки отпарной колонны (Обр.2), с межтрубного пространства холодильника (Обр.3) и с внешней поверхности змеевика печи (Обр.4)

Для исследования отложений применяли комплекс методов, включая физические, химические (качественные и количественные), рентгеновский флуоресцентный спектральный (РФА) с использованием спектрометра «Спектроскан МАКС - GV», ИК-спектральный на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201, а также экстракцию различными растворителями и жидкостно-адсорбционную хроматографию. Результаты исследования образцов 1-4 представлены в таблице

Показатель	Обр.1	Обр.2	Обр.3	Обр.4
Внешний вид	Мазеобразный черный	Серо-черные комки, влажные	Смолообразные, коричневого цвета	Бурые крупные куски
Вода, %	3,2	4,8	17,2	отс
Зола (неорганическая часть), %	7,0	39,22	28,3	42,5
Сера, (в том числе элементарная), %	31,0	22,4	8,1	15,4
Азот, %	0,01	-	1,9	0,05
Элементный состав	Fe, S - <i>целые</i> ; Cu, Ni, Cl, Mn – <i>десятые</i> Ca, Cr, Sn, P – <i>тысячные</i>	Fe, S - <i>целые</i> ; Cu, Ni, Cu - <i>десятые</i> ; Zn, Mo - <i>сотые</i> ; Mn, Ca, Cl- <i>тысячные</i>	Fe, S – <i>целые</i> Cu, Cr – <i>десятые</i> Ni, Mn, Ca – <i>сотые</i>	Fe – <i>целые</i> ; Cu, Ni, Mn, Cr, Ca - <i>сотые</i>
Качественный состав неорганической части	Оксиды, сульфаты, хлориды	Оксиды, сульфаты, сульфиды	Оксиды, фосфаты, сульфаты, сульфиды	Оксиды, сульфаты, хлориды

Как видно из полученных результатов отложения, в основном, состоят из продуктов коррозии металлов (окислы металлов, соли металлов), а также из S, Cl, N, O –содержащих органических соединений.

В действующих технических документациях по эксплуатации установок НПЗ отсутствуют сведения о составе и агрессивности отложений в аппаратуре из-за сильной коррозии металла установок. Таким образом, накопленная база данных о различных видах отложений позволит технологам принимать меры для предотвращения их образования, что, в свою очередь, увеличит сроки бесперебойной работы технологических установок.

Разработка методов определения форм присутствия азота в углеродистых сталях

ТабакOV Я.И., Григорович К.В.

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва,
YTabakov@gmail.com*

В настоящее время не существует методов, которые позволили бы количественно, быстро и с высокой точностью, оценить формы существования азота в стали. Поэтому поиск новых и развитие существующих методов фракционного определения содержания азота в стали является актуальным направлением. Перспективным является метод высокотемпературной экстракции в потоке несущего газа в графитовом тигле. Данный метод широко применяется для количественного определения оксидов в сталях. Однако, в случае с азотом, возникает задача правильной интерпретации эвалограмм газовыделения. Экспериментально и теоретически определены зависимости характеристических температур диссоциации нитридов в насыщенном углеродом аналитическом расплаве на основе железа от содержания нитридообразующего элемента. На примере анализа модельных сплавов показана возможность применения метода высокотемпературной экстракции в графитовом тигле в токе несущего газа для определения включений TiN и AlN в углеродистых сталях; проведены исследования основных параметров и механизма процесса диссоциации нитридных неметаллических включений при фракционном анализе азота. Проведен расчет характеристических температур диссоциации нитридов титана и алюминия в насыщенном углеродом расплаве. Показано хорошее соответствие экспериментальных и расчетных температур диссоциации. Сформулированы основные физико-химические принципы анализа и процесса идентификации нитридных включений. Экспериментально показано, что кинетика диссоциации нитридных включений в насыщенном углеродом расплаве не зависит от типа нитрида, концентрации нитридообразующего элемента и количества нитридов. Достоверность полученных результатов подтверждена исследованиями модельных сплавов и промышленных образцов. Методом высокотемпературной экстракции в несущем газе определено количество включений нитрида алюминия и нитрида титана в образцах промышленных плавок рельсовой стали. Показано, что экспериментальные результаты о количестве азота, связанного в нитриды титана и алюминия, сходятся с расчетными, полученными с помощью программы Thermocalc. На примере анализа образцов, рельсовой стали продемонстрирована хорошая воспроизводимость получаемых экспериментальных результатов. Разработана экспресс-методика определения растворенного азота в углеродистых сталях. Правильность получаемых, с помощью экспресс-методики, данных подтверждена методом высокотемпературной водородной экстракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00982)

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД АЭС

Гурский В.С., Харитонова Е.Ю.

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор

При разработке методик ионохроматографического анализа воды высокой чистоты возникает ряд специфических проблем, от правильного решения которых во многом зависит достоверность получаемых результатов. К таким проблемам в первую очередь следует отнести выбор способов обеспечения неизменности состава проб во времени и их адекватности по составу анализируемой технологической среде (отбор и хранение проб), обоснование методов градуировки хроматографов в области микроконцентраций и установления метрологических характеристик методик анализа.

В настоящей работе, на основании опыта эксплуатации ионохроматографического оборудования на объектах ядерной энергетики, анализа нормативной документации, экспериментальных исследований предложены и обоснованы возможные варианты решения этих проблем.

Экспериментально подтверждено, что определение анионных компонентов с концентрациями менее 0,5 мкг/л получение достоверных результатов в условиях лабораторий предприятий атомной энергетики возможно только при осуществлении ионохроматографического анализа в режиме on-line – за счет устранения хранения проб, ручных операций пробоотбора и пробоподготовки.

На основании анализа нормативных документов показано, что практически единственным методом градуировки ионных хроматографов в области микроконцентраций, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11095-2007, является использование метода градуировки по одной точке при условии линейности градуировочного графика и его прохождения через точку с координатами [0;0]. Приводятся доказательства этих условий для анионного анализа с прямым вводом пробы большого объема с использованием щелочного элюента и подавлением фоновой проводимости элюента.

Для установления метрологических характеристик разрабатываемых методик измерения предложена реализация метода добавок с использованием хроматографических кранов-дозаторов проб. Экспериментально обоснована возможность в этом случае реализации добавок аналитов (0,1-0,3) мкг/л. Относительная погрешность приготовления такой добавки была оценена на уровне (10-15)%, что является вполне приемлемым при разработке методик измерения с погрешностью на уровне 50%.

ОРГАНИЗАЦИЯ КУРСОВ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА»

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Васильева Н.Л.

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», физико-технологический институт,
г. Екатеринбург, Мира, 21, e-mail: margodomb@yandex.ru*

Студенты специалитета «Химическая технология ядерного топливного цикла» физико-технологического института изучают курсы физико-химических методов анализа в 5 и 6 семестрах. Целью дисциплины является знакомство с методами контроля состава ядерных материалов, получения представления о возможностях действующих методик измерений и современного приборного парка. Первая часть дисциплины посвящена освоению спектральных методов анализа: атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, рентгеновского; методов масс-спектрометрии и термического анализа. Общий объем аудиторных занятий - 108 ч, из них 36 ч - лабораторных работ. В 6-ом семестре студенты знакомятся с методами молекулярной спектрометрии: инфракрасной, комбинационного рассеяния, спектрофотометрии и люминесценции, а также электрохимическими методами: кондукто-, потенцио-, вольтамперо- и кулонометрии. Аудиторная нагрузка составляет 68 ч, из них лабораторных занятий 34 ч. Кроме того, в рамках дисциплины предусмотрено написание и защита рефератов по согласованной с лектором тематике. Специализированные лаборатории для проведения лабораторных работ располагают широким кругом аналитического оборудования (например: спектрометр PGS-2 с анализатором МАЭС, иономер «АНИОН 4100», потенциостат IPC-Pro MF, спектрометры OPTIMA 2100DV, ELAN 9000, ARL ADVANT`X, спектрофотометры КФК-3, СФ 2000 и др.).

Лабораторные занятия носят активный характер, помогающий студентам раскрыть основы и возможности изучаемых методов, а также освоить приемы выполнения аналитических операций при решении конкретных задач определения состава материалов ядерного топливного цикла. Следует отметить, что применение аппаратуры, допускающей свободное и, в большей части, ручное управление основными операционными условиями позволяет глубже осознать теоретические положения метода, блок-схему прибора, взаимодействие отдельных его узлов. Последнее особенно важно из-за большого числа моделей и типов используемого в промышленных лабораториях аналитического оборудования. Объекты анализа и контролируемые компоненты являются имитатами производственных проб, в частности, задачи во многих разделах курса предполагают определение содержания урана и (или) тория, освоение элементного анализа при контроле содержания как редких так и «вульгарных» примесей во вспомогательных и конструкционных металлах.

Балльно-рейтинговая система контроля успеваемости студентов включает учет посещаемости лекций, качество конспектов, выполнение лабораторных работ, написание отчетов, обязательно включающих теоретические основы конкретного метода, особенности его реализации, формирование результата измерений с обоснованием его достоверности и оценкой погрешности (неопределенности).

О хорошем уровне освоения дисциплин свидетельствует достаточно свободное владение студентами аналитическим сопровождением курсовых и дипломных работ на старших курсах, а также отзывы, получаемые от предприятий, на которых студенты работают после окончания ВУЗа.

СОЗДАНИЕ ЭМИССИОННОЙ С ДУГОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАФНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Домбровская М.А., Шафар О.Ю., Лисиенко Д.Г., Кубрина Е.Д.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург, e-mail: margodomb@yandex.ru*

Задача определения малых содержаний гафния (0,02 %) в цирконии возникла в связи с использованием металлов и сплавов на их основе в качестве конструкционных материалов в ядерной энергетике и существенно различающимися эффективными сечениями захвата нейтронов. Наиболее часто для определения гафния в цирконии используют рентгено-флуоресцентный анализ, характеризующийся достаточно высокой нижней границей определяемого содержания на уровне $n0,1$ %. Применение эмиссионных и масс-спектрометрических методик с индуктивно связанной плазмой требует длительных процедур растворения анализируемых материалов, особенно сложных в случае анализа оксидов. Достаточно перспективным является метод атомного эмиссионного с дуговым возбуждением определения гафния в цирконии после перевода анализируемого материала в оксидную форму прокаливанием на воздухе при 900 °С. Универсальность метода обусловлена тем, что такая же подготовка необходима при определении в цирконии обычно контролируемых примесей Al, B, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Si и других. В этом случае методика основана на усилении эффекта фракционной дистилляции за счет окисления анализируемого материала, использования электродов типа «рюмка» и специальных химически активных и спектроскопических буферов, добавляемых к пробе.

Особенностью гафния является более высокая температура кипения его оксида, чем у оксида циркония, что не позволяет использовать при анализе условия упомянутой стандартизированной методики, поэтому аналитической пробой являлся оксид без добавок. При исследованиях спектры возбуждали в дуговом разряде переменного тока, поддерживаемом генератором «Везувий», регистрировали на спектрометре PGS-2 с анализатором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск).

Для выбора условий анализа были опробованы графитовые электроды формы узкий кратер - с цилиндрической проточкой по периметру графитового стержня и отверстием диаметром 1,5 мм в его центре. Кратер заполняли порошком погружением в анализируемый оксид. Изучение временных разверток спектров при разных силах тока позволило обеспечить максимальной значение интенсивности линий аналита при силе тока дугового разряда 20 А и времени экспонирования спектра 30 с, соответствующего полному выгоранию материала.

Несмотря на сложность спектра циркония, были выбраны чувствительные линии гафния, свободные от наложений. Для обеспечения заданных показателей точности с использованием возможностей программного обеспечения «Атом» анализатора МАЭС подобраны спектральные линии аналита и циркония, характеризующиеся высокой степенью гомологичности. Это позволило достичь весьма хорошего для дуговых разрядов значения относительного стандартного отклонения результатов, равного 2 % на нижней границе определяемого содержания гафния (0,02 %).

Особенности диагностики легких элементов в материалах методами ионно-пучкового анализа

В.К. Егоров¹, Е.В. Егоров¹, М.С. Афанасьев²

¹ИПТМ РАН, Черноголовка, Мос. обл., 142432 Россия, egorov@iptm.ru

²ИРЭ РАН, Фрязино, Мос. обл., Россия

Базовым методом ионно-пучковой диагностики материалов является спектрометрия Резерфордовского обратного рассеяния (РОР) высокоэнергетических потоков ионов на ядрах атомов исследуемых объектов. Главной особенностью этого метода является абсолютность получаемых на его базе сведений о содержании элементов в изучаемых пробах. Эта особенность связана с тем, что получаемые экспериментальные спектры оказываются возможным точно описывать на основании теоретических выражений, полученных Резерфордом и Бором и огромного массива экспериментальных данных, связанных с торможением ионов в результате взаимодействия с электронной подсистемой и сведений по нерезерфордовскому рассеянию ионных потоков атомными ядрами [1]. Нерезерфордовский фактор имеет место при рассеянии ионных потоков на ядрах всего существующего атомного ряда, но он оказался аналитически значимым для рассеяния пучков протонов с энергией $E \leq 2$ МэВ на ядрах атомов элементного ряда Li-F. Использование этого фактора позволяет количественно и без привлечения стандартов диагностировать наличие легких элементов в любых матрицах с пределами обнаружения на уровне 0.1 ат. % (1000 ppm). Недостаточная чувствительность метода РОР легко компенсируется параллельной регистрацией выхода характеристической рентгеновской радиации, возбуждаемой ионным пучком в испытуемой пробе. В отличие от возбуждения рентгенофлуоресценции потоками электронов, рентгеновскими и гамма лучами, ионно-пучковое возбуждение оказывается много более эффективным для инициирования появления в спектре выхода флуоресценции низкоэнергетических характеристических линий. Например, если сравнивать сечение возбуждения линий $\text{NaK}\alpha$ и $\text{YK}\alpha$ протонным пучком с энергией 1 МэВ, их соотношение будет близко к миллиону в пользу атомов Na. Для более легких элементов это соотношение окажется еще более внушительным, значительно перекрывая фактор зависимости эффективности регистрации от энергии рентгеновских квантов полупроводниковым детектором за счет поглощения в его входном окне. Существенным фактором ионно-пучкового возбуждения рентгенофлуоресценции является пониженная фоновая составляющая, ввиду резкого снижения выхода тормозного излучения. В результате в РФА измерениях при ионном возбуждении рентгенофлуоресценции легких элементов удастся добиться пределов обнаружения примесей в любых матрицах на уровне 10^{-5} ат. % (100 ppb) [2].

В докладе обсуждаются возможности и перспективы ионно-пучковой диагностики материалов и ее особенности в применении к легким элементам с представлением экспериментальных данных, характеризующих отмеченные особенности, полученные с использованием УНУ №45 – аналитического комплекса Сокол-3 ИПТМ РАН [3].

[1] Handbook of Ion beam material analysis / Ed. by J.R. Tesmer, M. Nastasi. Pitsburg: MRS Publ. 1995. 704 p.

[2] H.R. Verma. Atomic and nuclear analytical methods. Berlin: Springer. 2007. 375 p.

[3] В.К. Егоров, Е.В. Егоров, М.С. Афанасьев // Изв. РАН, Физ. серия. 78(6) (2014) 700-704.

Безэталонное определение элементного состава магниевых сплавов по кривым самопоглощения линий в протяженной лазерной плазме

Зайцев С.М., Никитин К.С., Лабутин Т.А., Попов А.М.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
sergz@laser.chem.msu.ru*

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является активно развивающимся методом прямого элементного анализа проб. Для определения состава образцов с помощью ЛИЭС, как и в других инструментальных физико-химических методах анализа, наиболее распространены подходы с использованием градуировочных зависимостей. Следовательно, возникает проблема матричных влияний, и необходимо обладать большим набором градуировочных образцов для правильного анализа разных объектов. Однако образцы сравнения не всегда бывают доступны (например, при анализе некоторых объектов океанического и космического происхождения). В связи с этим актуальным является развитие безэталонных подходов к определению состава проб.

Классический вариант расчета состава пробы (точнее, плазмы) без использования образцов сравнения в методе ЛИЭС основан на построении т.н. “графиков Больцмана” для каждого элемента по линиям, не подверженным самопоглощению, в чем заключается ограничение этого подхода. Однако явление самопоглощения линий может быть очень полезным для расчета состава плазмы: существует подход т.н. “кривых роста” (англ. *Curve of growth*), основанный на аппроксимации зависимостей интенсивности самопоглощенных линий от концентрации элемента в образце в рамках определенной модели источника излучения. При аппроксимации находят коэффициент, связывающий концентрацию элемента в образце с объемной концентрацией излучающих частиц в плазме. Очевидно, что такой подход уже нельзя назвать безэталонным, так как требуется набор образцов, причем с сильно различающимися концентрациями изучаемого элемента, что может привести к изменению параметров плазмы для разных образцов и искажению результатов. Общая проблема описанных методик заключается в том, что образующаяся при фокусировке лазерного излучения в точку плазма является сильно неоднородной по параметрам. Это требует усложнения модели источника, используемой при аппроксимации экспериментальных “кривых роста”, что может привести к большим погрешностям анализа.

В настоящей работе предложено вместо набора образцов для построения “кривых роста” использовать лишь один образец и строить зависимости интенсивности линий от длины оптического пути в плазме. Для реализации такого подхода получали протяженную плазму, наиболее однородную по параметрам вдоль своей длинной оси, при фокусировке лазерного излучения в линию с помощью цилиндрической линзы. Протяженную плазму наблюдали “с конца”, а ее длину варьировали с помощью апертурной диафрагмы и измеряли по отпечатку лазерного пятна на поверхности образца магниевых сплавов. Это позволило использовать модель однородного источника для аппроксимации экспериментальных данных, и вычислить объемные концентрации элементов в плазме в определенный временной момент ее эволюции. Объемные концентрации были соотнесены с массовыми содержаниями элементов в образце, отклонение от паспортных значений составило до 25 % в зависимости от определяемого элемента.

Комплексное применение аналитической электронной микроскопии для изучения устойчивости остеклованных высокоактивных отходов (ВАО)

Первухина А.М.

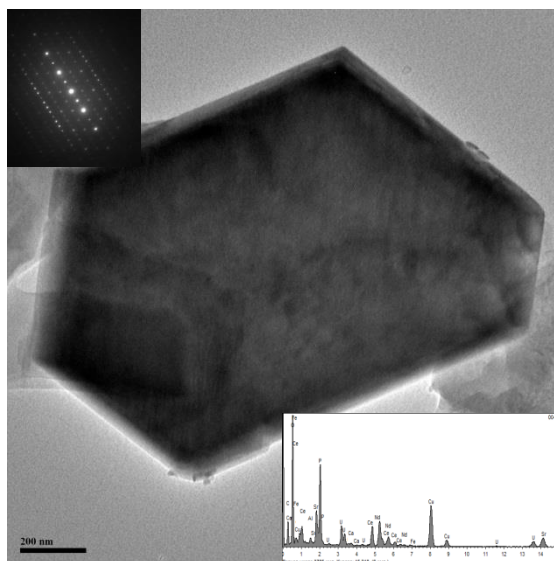
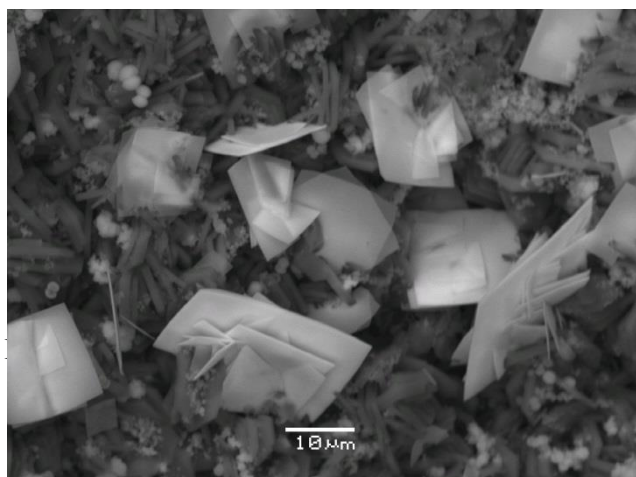
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва, pervukhinaa@hotmail.com

К настоящему времени в России произведено около 6200 т остеклованных ВАО. Вследствие тепловыделения за счет процессов радиоактивного распада температура остеклованных ВАО существенно повышается. При содержании остеклованных ВАО во временных хранилищах для остывания ВАО перед их окончательным размещением в подземном могильнике можно ожидать повышения температуры ВАО до 300–400°C. При аварийном нарушении герметизации возможен контакт остеклованных ВАО с водой. Нами проанализировано изменение Na-Al-P стекла после выдержки при повышенных температурах во влажном воздухе и исследована устойчивость раскристаллизованных стекол при взаимодействии с водой. Для наиболее эффективного изучения использовался комплекс электронно-микроскопических методов. Образец стекла сначала исследовался на аналитическом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) модели JSM-5610LV с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA-450 для анализа его однородности. Анализ вторичных продуктов выщелачивания из раствора на поверхности стекла проводился с помощью высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с ЭДС IETEM INCA-350. Основные результаты опытов сводятся к следующему:

1) Выдержка в течение суток в ненасыщенном паре при температуре 300°C привела к полной раскристаллизации образца с образованием 4 кристаллических фаз (рис.1), в том числе: двух фаз Na-Al-фосфатов, фосфата Sr-U-(Ce,Nd) (рис.2) и водного фосфата Cs-U.

2) Практически вся масса Ce и Nd, перешедшая в раствор в результате выщелачивания измененного стекла, находится в составе аморфных коллоидных частиц с размерами 25–450 нм.

Таким образом, поскольку опасные радиоактивные компоненты в виде коллоидных частиц легко переносятся подземными водами на большие расстояния и могут привести к экологической катастрофе, категорически нельзя допускать попадание воды в зону хранения остеклованных ВАО.



Определение металлов в активированном угле

Пирогова С.В., Адршина Е.А., Куцева Н.К.
ЗАО «РОСА», г. Москва, pirogova@rossalab.ru

http://www.chemsystem.ru/catalog/Carbonut_coconut_activated_carbon_1.jpg Активированный

(или активный) уголь — это адсорбент, вещество с высоко развитой пористой структурой, которое получают из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения: древесного угля, каменноугольного кокса, нефтяного кокса, скорлупы кокоса, грецкого ореха, маслины и других плодовых культур. Активированный уголь состоит из углерода, но также содержит водород, кислород, азот, серу и другие элементы.

В результате физической адсорбции и хемосорбции огромное разнообразие веществ поглощается активированным углем, но всё же, некоторые вещества слабо адсорбируются на поверхности обычных активированных углей, например аммиак, диоксид серы, пары ртути, сероводород, формальдегид, хлор и цианистый водород [1].

С развитием промышленного производства активного угля, применение этого продукта постоянно возрастает. В настоящее время активированный уголь используется во многих процессах очистки воды, пищевой промышленности, в процессах химических технологий, является основным адсорбентом радиоактивных газов и сточных вод на атомных электростанциях. В ряде технологических процессов один и тот же уголь используют несколько раз, регенерируя отработанный адсорбент, так как адсорбция - обратимый процесс.

При контакте активированного угля с водой возможен смыв загрязнителей с поверхности адсорбента. В международной практике активированный уголь, используемый для подготовки питьевой воды, перед использованием контролируют не только на соответствие нормативам по физическим свойствам, адсорбционной активности, зольности, но и по содержанию токсичных веществ. Например, согласно европейским нормам предусмотрено тестировать активированный уголь на содержание водозэкстрагируемых соединений кадмия, мышьяка, никеля, ртути, свинца, селена, сурьмы, хрома, цианидов и полиароматических углеводородов [2]. Для исследования качества активированного угля используют различные способы подготовки пробы: водная вытяжка, минерализация в растворе азотной и серной кислоты, вытяжка в раствор солей [3]. Анализ образцов порошкового активированного угля показал наличие в нем таких элементов, как никель, мышьяк, хром, в меньших количествах свинец, кадмий, также обнаруживаются кобальт и медь. Встречаются партии угля, загрязненные ртутью. Перечисленные элементы в большей степени обнаруживаются в азотнокислой вытяжке по сравнению с водной или солевой вытяжкой.

В случае использования активированного угля для подготовки питьевой воды необходима предварительная проверка его чистоты на тяжелые металлы, поскольку разнообразие исходного сырья и география его распространения, а также технологии и объемы производства достаточно велики.

Используемые материалы:

1. <http://www.chemsystem.ru/catalog/>
2. EN 12902 «Products used for treatment of water intended for human consumption. Inorganic supporting and filtering materials/ Methods of test»
3. НДП 20.4.137-2014 «Контроль качества реагентов для водоподготовки. Методика определения содержания ртути в углях методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии»

УНИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Пухова О.Е.^{1,2}

¹АО «НПК «Суперметалл» им. Е.И. Рывина, г. Москва, analys@supermetal.ru

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва

Платинородиевые сплавы имеют широкое применение в стеклоплавильной и химической промышленности. Зачастую контролируемые сплавы являются нестандартными и их состав не аналогичен утвержденным типам стандартных образцов. Использование нестандартных сплавов влечет за собой необходимость контроля качества применяемого металла. На сегодняшний день существуют комплекты стандартных образцов платинородиевых сплавов, которые полностью не охватывают потребности лабораторий, анализирующих данные сплавы.

В связи с этим разработана унифицированная методика, которая позволяет определять содержание примесных компонентов в нестандартных платинородиевых сплавах является актуальной.

Настоящая методика основана на методе, который заключается в переводе навески образца в глобулу, частичном испарении и возбуждении атомов разрядом дуги постоянного тока. В качестве электродов применяют спектральные углы. Возникающее излучение разлагают в спектр с помощью спектрографа.

Разработана методика для определения примесей в платинородиевых сплавах, при содержании родия от 0,1 масс. % до 30 масс. %. Исследовательская работа проводилась путем пропорционального смешивания аттестованных стандартных образцов и аффинированных порошков платины и родия, и последующего помещения смеси сразу в кратер электрода с последующим превращением металла в глобулу.

Показатели точности методики представлены в таблице:

Диапазоны измерений, массовых долей Al, Ag, As, Au, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Si, Sn, и Zn, %	Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{г,отн}}$, %	Показатель внутрилаб. прецизионности, $\sigma_{\text{R,л,отн}}$, %	Показатель правильности при $P=0,95$), $\pm\delta_{\text{с}}$, %	Показатель точности при $P=0,95$), $\pm\delta_{\text{л}}$, %
от 0,0003 до 0,05	12	17	12	35
от 0,05 до 0,35 вкл.	7	7	6	15

При этом сплавы с содержанием родия от 0,1 масс.% до 5 масс.% включительно анализируются по градуировочным графикам построенным на ГСО Пл, от 5масс.% до 15 масс.% по градуировочным графикам СОП ПлРд10 и от 15 масс.% до 35 масс.% по градуировочным графикам ГСО ПлРд20.

Экспериментальным путем доказано, что показатели точности унифицированной методики для определения содержания примесей в сплавах, не уступают методике определения примесей в стандартных платинородиевых сплавах.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА

Моценская Е.Ю.¹, Ростова М.Ю.¹, Рублинецкая Ю.В.¹, Кашкаров Б.И.²

¹ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, г. Самара,

²Экспертно-исследовательское отделение №1 (ЭКС региональный филиал ЦЭКТУ г. Нижний Новгород), Самара. physchem@samgtu.ru

В данной работе предложены новые уравнения для расчета коэффициентов активности и активности фаз, кристаллизующихся из расплава, а также для построения кривых ликвидуса двойных эвтектических систем сплавов:

$$t_l = t_e + \frac{t_i - t_e}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_e} \cdot \frac{1}{f_i} \cdot \left(1 \pm \frac{100}{\sigma_i \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{C_i - C_e}{100 - C_e} \right)} \quad (1),$$

где t_l – температура ликвидуса, °C; t_i – температура плавления i -го компонента, °C; t_e – температура эвтектики, °C; C_i – содержание компонентов в сплаве (мол. %); C_e – состав эвтектики (мол. %); f_i – коэффициент активности компонента сплава; σ_i – параметр, характеризующий распределение твердой фазы i -го компонента в жидкой фазе в процессе кристаллизации сплава [1].

С учетом узкого интервала концентраций для кривой ликвидуса (от 0 % до C_e и от C_e до 100 %) можно найти коэффициент активности f_i и активность a_i :

$$f_i = \frac{100 - C_e}{(C_i - C_e) + (100 - C_i) \cdot \left(a \cdot 100 \cdot \frac{C_i - C_e}{100 - C_e} + b \right)} \quad (2), \quad a_i = \frac{1}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_e}} \cdot f_i \quad (3),$$

где a и b – эмпирические постоянные, которые вычисляют методом математического моделирования [2, 3]. Температура ликвидуса, коэффициенты активности и активности фаз для системы сплавов Cr-Lu ($a_{Cr-Lu}^{Cr-Lu} = -0,0094$; $b_{Cr-Lu}^{Cr-Lu} = 1,3806$; $a_{Lu}^{Cr-Lu} = 0,001$; $b_{Lu}^{Cr-Lu} = 0,1837$ [3]; $f_{l,Cr}^{Cr-Lu} = 1,86$; $\sigma_{Cr}^{Cr-Lu} = 534,36\%$; $f_{l,Lu}^{Cr-Lu} = 1,50$; $\sigma_{Lu}^{Cr-Lu} = 442,10\%$)

Lu, % мол.	t_l , °C		f_i , ур-е (2)		a_i , ур-е (3)	
	Данные[4]	ур-е (1)	Lu	Cr	Lu	Cr
10	1810	1812,38	–	1,066	–	0,913
20	1750	1753,70	–	1,143	–	0,814
30	1680	1685,37	–	1,235	–	0,702
40	1600	1604,37	–	1,346	–	0,571
50	1510	1507,78	–	1,482	–	0,416
60	1390	1389,44	–	1,654	–	0,226
70	1270	1260,07	1,492	–	0,024	–
75	1364	1352,48	1,394	–	0,251	–
80	1440	1431,94	1,303	–	0,448	–
85	1517	1501,06	1,218	–	0,619	–
90	1570	1561,70	1,140	–	0,766	–
95	1617	1615,49	1,067	–	0,892	–

Список литературы.

1. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ // – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 312 с. – ISBN 978-5-9221-1251-2.
2. Моценская Е.Ю., Слепушкин В.В. // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 78-84.
3. Моценская Е.Ю., Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В., Кашкаров Б.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 3. С. 38-42.
4. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. // – М.: Физматгиз. 1976. – 725 с.

Методология построения морфологических рядов фазовых диаграмм в локальном электрохимическом анализе сплавов

Мощенская Е.Ю.¹, Рублинецкая Ю.В.¹, Кашикар Б.И.², Ростова М.Ю.¹,

Шайдулина И.Г.¹, Ильиных Е.О.¹, Слепушкин В.В.¹

¹ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, г. Самара,

²Экспертно-исследовательское отделение №1, г. Самара. physchem@samgtu.ru

Основой методологии локального электрохимического анализа (ЛЭА) сплавов являются морфологические ряды диаграмм состояния и диаграмм «состав-ток» металлических систем. От сплавов с неограниченной растворимостью к сингулярному соединению и к сплавам с полной взаимной нерастворимостью компонентов. Нами предложен общий подход к построению диаграмм состояния и диаграмм «состав-ток», позволяющий разработать рациональную схему ЛЭА сплавов.

Неограниченные твердые растворы:

$$T_L = \frac{T_{Ni} - T_{Cu}}{1 + \frac{C_{Cu}}{C_{Ni}} \cdot (a_{Cu-Ni}^{Ni} \cdot C_{Ni} + b_{Cu-Ni}^{Ni})} + T_{Cu}, \quad (1) \quad T_C = \frac{T_{Ni} - T_{Cu}}{1 + \frac{C_{Cu}}{C_{Ni}} \cdot (\hat{a}_{Cu-Ni}^{Ni} \cdot C_{Ni} + \hat{b}_{Cu-Ni}^{Ni})} + T_{Cu}, \quad (2)$$

$$i_{Cu-Ni} = \frac{I_{Ni}^{max} - i_{Ni}}{1 + \frac{C_{Cu}}{C_{Ni}} \cdot \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{Cu}} \cdot b \left(1 \pm \frac{1}{\sigma_{Ni} \sqrt{2\pi}} \cdot C_{Ni} \right)} + i_{Cu}. \quad (3)$$

Эвтектические системы сплавов:

$$T_L = T_e + \frac{T_L - T_e}{1 + \frac{100 - C_j}{C_i - C_j} \cdot \left(a \cdot 100 \cdot \frac{C_i - C_e}{100 - C_e} + b \right)}, \quad (4)$$

$$i_{\phi_i} = \frac{I_{\phi_i}^{max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot b \left(1 \pm \frac{1}{\sigma_{\phi_i} \sqrt{2\pi}} \cdot C_{\phi_i} \right)}. \quad (5)$$

Перитектические системы сплавов:

$$i_{\phi_i}(T_L) = i_{\phi_j}(T_{P_j}) + \frac{i_{P_i}(T_{P_i}) - i_{P_j}(T_{P_j})}{1 + \frac{C_{L,T_{P_i}} - C_i}{C_i - C_{L,T_{P_j}}} \cdot \left(a \cdot 100 \cdot \frac{C_i - C_{L,T_{P_j}}}{C_{L,T_{P_i}} - C_{L,T_{P_j}}} + b \right)}. \quad (6)$$

Системы сплавов с сингулярным соединением:

$$T_L = T_e + \frac{T_{\phi_i} - T_e}{1 + \frac{100 - C_{\phi_i}}{C_{\phi_i} - C_e} \cdot \left(\hat{a}_{\phi_i}^{InSb} \cdot 100 \cdot \frac{C_{\phi_i} - C_e}{100 - C_e} + \hat{b}_{\phi_i}^{InSb} \right)}, \quad (7)$$

$$i_{\phi_i} = \frac{I_{\phi_i}^{max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot b \left(1 \pm \frac{1}{\sigma_{\phi_i} \sqrt{2\pi}} \cdot C_{\phi_i} \right)}. \quad (8)$$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-38-00816 мол_а).

Цифровая цветометрия в контроле качества и безопасности пищевой продукции

*Рудакова Л.В.¹, Рудаков О.Б.²*¹*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко*²*Воронежский государственный технический университет, robi57@mail.ru*

В системе контроля качества пищевой продукции важная роль отводится органолептической оценке, в частности, оценке внешнего вида продукта. Это и понятно, так как зрение обеспечивает человеку 80-90% информации об окружающем мире. Цвет натуральных окрашенных продуктов чувствителен к изменениям технологии получения и хранения исходного сырья и конечной продукции, он коррелирует с концентрацией и природой пищевых красителей, наличием процессов окислительных, биологических и других процессов порчи, причем эти изменения начинаются задолго до наступления момента, когда продукт становится непригодным в пищу. Таким образом, цветность продуктов и целый ряд морфологических признаков во внешнем виде продуктов являются важными критериями их качества и соблюдения технологической дисциплины при переработке [1].

Существенным подспорьем для экспертов в контроле качества и безопасности пищевой продукции стали современные цифровые технологии. Цифровые аналитические сигналы в виде электронных изображений продукции, полученные с применением цифровых фотоаппаратов, видеокамер, сканеров, денситометров, микроскопов можно обрабатывать с помощью многочисленных графических редакторов (Adobe Photoshop, Corel PhotoPaint и др.) специализированных программ, информационно-аналитических систем и универсальных пакетов математических программ (MatLab, MathCAD). Они позволяют анализировать цветометрические параметры изображений с помощью разных шкал цветности, распознавать характерные морфологические признаки, хранить и передавать аналитическую информацию on-line в виде файлов, выполнять статистико-математическую и хемометрическую обработку данных [2]. Цифровая цветометрия (ЦЦМ) позволяет не только контролировать цветность и морфологию продукции, но и эффективно использоваться в качественном и количественном анализе БАВ, экотоксикантов, фармпрепаратов, минеральных веществ, для обнаружения которых применяются цветные реакции. ЦЦМ отличается экономичностью, простотой процедур пробоподготовки и выполнения измерений. Образцы можно анализировать в любом агрегатном состоянии и консистенции (жидкие, гелеобразные, твердые, прозрачные, непрозрачные, однородные, неоднородные по цвету и морфологии и т.п.). Она существенно повышает информативность метода ТСХ [3], широко применяемого в химическом анализе.

Литература

1. Суровцев И.С., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ. Воронеж: Воронежская областная типография. 2013. 300 с.
2. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. **Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ.** СПб.: Лань, 2015, 361 с.
3. Рудаков О.Б. Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Рудакова Л.В. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией // Сорбционные и хроматографические процессы, 2016, Т. 16, №5. С. 686-694.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ БЕЗ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ

Рылов А.В., Ильина А.А., Попов А.М., Зайцев С.М., Лабутин Т.А
Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва;
эл. почта: aleksandron1997@mail.ru

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) обеспечивает высокую скорость измерений, возможность бесконтактного определения как лёгких, так и тяжёлых элементов, что позволяет применять данный метод в самых разнообразных сферах, включая on-line контроль качества в металлургии. Основными затруднениями при внедрении метода в широкую аналитическую практику являются значительные матричные эффекты и недостаточная чувствительность для определения микрокомпонентов. Поскольку подобрать аттестованные стандартные образцы, схожие по основе с анализируемыми пробами, не всегда возможно, в ЛИЭС предложен способ [1] определения состава только на основании спектральных данных и фундаментальных параметров. Но его применение требует условий, которые часто нарушаются и вносят существенную погрешность: 1) состав плазмы должен быть эквивалентен составу образца; 2) в плазме соблюдается локальное термодинамическое равновесие; 3) плазма является однородным источником; 4) отсутствует самопоглощение. Часто плазму нельзя представлять однородным источником, а равновесие между различными ансамблями частиц отсутствует, поэтому необходимо тщательно подбирать временное окно для сбора излучения. Для снижения самопоглощения аналитических линий выбирают переходы с хорошим соотношением степень возбуждения\энергия возбуждения.

Целью данной работы являлось определение экспериментальных условий для проведения измерений без образцов сравнения и выбор эмиссионных линий, пригодных для диагностики плазмы и расчета состава магниевых сплавов. Полученные результаты сопоставлены с данными анализа с использованием традиционных градуировок. При определении микрокомпонентов была изучена целесообразность модификации поверхности пробы для увеличения ЛИЭС-сигнала. Поскольку возможными механизмами усиления сигнала являются рост напряженности электромагнитного поля из-за плазмонного резонанса и увеличения поглощения лазерного излучения поверхностью, мишень покрывали наночастицами благородных металлов (Ag, Au) или красителем родамин 6G с максимумом поглощения (~530 нм) близким к излучению Nd:АИГ лазера (532 нм). Хотя использование наночастиц золота повышает отношение сигнал\шум в 1,5-3 раза для линий практически всех определяемых элементов в магниевых сплавах, предпочтительней усреднение и накопление сигнала после 1-2 очищающих импульсов, так как такая процедура приводит к лучшим метрологическим характеристикам измерений. Чтобы выбрать линии Mg, Al, Li, Cd, Zn и Mn с минимальным самопоглощением в плазме, были смоделированы спектры плазмы в приближении гомогенного источника для температуры и электронной плотности, наблюдаемой при абляции магниевых сплавов. Уровень правильности разработанного способа определения состава магниевых сплавов позволяет использовать его для проведения экспрессного полуколичественного анализа.

[1] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy // Appl. Spectrosc., 1999, V.53, P.960-964.

**Исследование применимости метода измерения электропроводности, для
объемного анализа монет и слитков драгоценных металлов**

*Сёмочкин В.Е., Гольдштам М.А., Нистратова Е.А., Чейнеш И.М.
Гохран России, Российская Федерация, Москва, ул.1812 года, 14,
prokurorvs@mail.ru*

В настоящее время актуальной проблемой является идентификация и проверка подлинности монет и слитков изготовленных из драгоценных металлов. Случаи подделки монет или слитков путем нанесения покрытий на различные не драгоценные металлы золотых или серебряных покрытий встречаются на практике. Имеющиеся неразрушающие методы определения подлинности слитков и монет, такие как рентгенофлуоресцентный анализ, гидростатическое определение плотности, ультразвуковая дефектоскопия имеют свои ограничения, связанные либо с размерами слитка или монеты (ультразвук и гидростатика), либо с глубиной проникновения внутрь исследуемого объекта (рентген). Таким образом, определение рода металла внутри слитка или монеты с целью определения ее подлинности становится затруднительным.

Для решения этой проблемы и выявления сомнительных слитков и монет нами применяются приборы для измерения электропроводности Sigmascope Gold фирмы Ficher. Метод позволяет оперативно выявлять поддельные слитки и монеты с покрытиями из золота и серебра либо содержащие посторонние включения. При наличии эталонного образца (монеты или слитка) возможно экспрессное определение вида металла. Ограничения метода заключаются в том, что датчик, которым проводятся измерения электропроводности имеет фиксированный размер (около 10 мм в диаметре) и для измерений изделий с меньшей площадью поверхности не подходит, а также то, что для ряда медных сплавов возможно совпадение значений электропроводности с электропроводностью золота. Однако изделия из данных сплавов существенно отличаются по своему весу, что позволяет их легко идентифицировать при наличии эталонного слитка или монеты путем контрольного взвешивания. Таким образом, в совокупности с взвешиванием, определение электропроводности металла позволяет достоверно определить подлинность монеты или слитка, при наличии эталонного образца для сравнения.

В случае же отсутствия образца для сравнения возникает сложность идентификации монеты или слитка. Для решения этой проблемы произведен анализ большого числа образцов сплавов золота с другими металлами в различных соотношениях, как для сплавов типа ЗлСрМ, так и других и была получена зависимость электропроводности золотых сплавов различных типов от их состава.

Сравнение значения электропроводности в объеме слитка или монеты с имеющейся базой данных составов сплавов и их электропроводностью позволяет соотнести какому составу сплава соответствует полученное значение. Далее сравнение с составом сплава определенным рентгеновским методом на поверхности позволяет сделать вывод о том, что состав сплава анализируемого слитка в его объеме идентичен составу сплава на его поверхности, либо делать вывод о том, что на поверхность исследуемого объекта нанесено покрытие. Аналогичные исследования для других видов металлов будут продолжены.

ГИГРОСКОПИЧЕСКИЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

Терещенко А.Г.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, e-mail: tagniivn@tpu.ru

Разработан гигроскопический гравиметрический метод анализа, который дает аналитический сигнал, зависящий от гигроскопических свойств суммы растворимых примесей, содержащихся в веществе (реактиве, продукте). Если само вещество растворимо в воде, то результат анализа дает возможность оценить содержание основного компонента в веществе. Вещество должно быть стабильным и не летучим.

Метод основан на простейшей технике (аналитические весы, бюксы, эксикаторы) и выполняется при комнатной температуре. Анализируемый образец разделяется на две части по 1 грамму. Аналитический сигнал - величина поглощения паров воды сухим образцом (1-ая часть) за сутки в условиях определенной относительной влажности воздуха, задаваемой тем же самым образцом (2-ая часть), предварительно увлажненным водой до 10 - 50 % масс. Величина аналитического сигнала варьируется от <0,01% масс для гигроскопически чистых веществ (осч, хч.) до нескольких процентов для технических продуктов.

Хотя метод основан на гигроскопических свойствах, он не требует знаний собственно гигроскопических свойств основного компонента или анализируемых примесей. Процедура выполнения анализа максимально проста и не требует особой квалификации исполнителя. Результат анализа очень нагляден, с точки зрения потенциального влияния примесей, содержащихся в реактиве на его гигроскопические свойства.

Для веществ, содержащих примеси нерастворимые в воде, но растворимых в других растворителях, возможно использование аналогичной процедуры анализа примесей с заменой воды на соответствующий растворитель.

Разработанный метод аналогичен криоскопическому методу определения примесей и содержания основного компонента по снижению температуры плавления. Предполагается, что метод найдет применение для контроля качества исходных реактивов в исследовательских лабораториях, а так же в лабораториях промышленных предприятий для контроля качества исходного сырья и готовой продукции.

Экстракционно-хроматографическое выделение и последующее определение объемной активности Th-229 альфа-спектрометрическим методом в продуктах переработки облученного Ra-226

Чухланцева Е.В., Антушевский А.С., Усолкин А.Н., Демченко Е.А., Семенов М.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»,
г. Озерск, ekaterina4_82@mail.ru

При диагностике и лечении онкологических заболеваний все более широкое применение находят альфа-излучающие радионуклиды, одним из которых является Bi-213, возникающий при распаде радионуклида Th-229. Th-229 получают облучением в ядерном реакторе стартовой мишени с радионуклидом Ra-226. В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» проведена переработка облученного Ra-226. **Целью** настоящей работы являлась разработка методики определений активности Th-229 в полученном ториевом концентрате.

Известно, что Th-229 является гамма- и альфа-излучателем, но аналитические линии собственного гамма-излучения имеют малый выход, поэтому целесообразно в качестве метода анализа применять альфа-спектрометрический метод. Для получения количественных результатов альфа-спектрометрического определения требуется отделение целевых изотопов от мешающих компонентов. Наиболее подходящим для отделения тория был выбран метод экстракционной хроматографии. В работе применяли сорбент - гидрофобизированный силикагель, импрегнированный смесью нитрата метилтриоктиламмония и фосфорилподанда кислотного типа 1,5-бис[2-(оксизтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана. Для идентификации и количественного определения Th-229 в качестве характеристических были выбраны линии спектра с энергиями 4845,3 и 4901 кэВ. Для измерения активности альфа-излучения применяли спектрометр «AlphaAnalyst» производства «Canberra». Математическую обработку проводили с использованием программы «SpectraLineADA1.5_5396».

В представленной работе исследовано влияние на сорбцию тория концентрации азотной кислоты, массы сорбента в колонке. Установлены оптимальные условия экстракционно-хроматографического разделения тория, радия и актиния. Полученные выходные кривые изображены на рисунке 1. В качестве десорбирующих растворов исследованы азотнокислые растворы оксалата аммония и растворы соляной кислоты. Типичные альфа-спектры десорбатов тория представлены на рисунке 2.

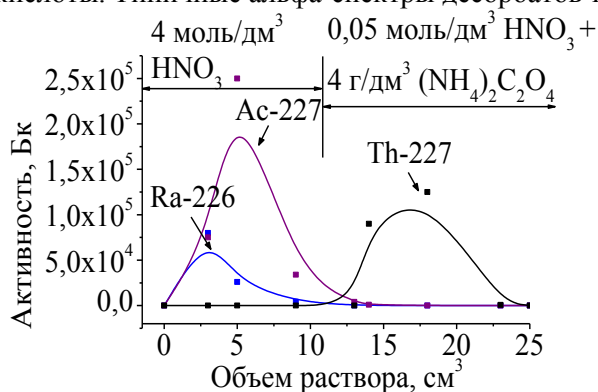


Рисунок 1 – Выходные кривые Ra-226, Ac-227, Th-227 при пропускании ториевого концентрата

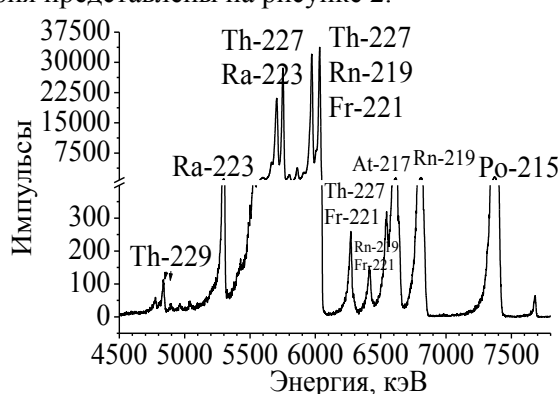


Рисунок 2 – Альфа-спектр ториевой фракции при десорбции раствором соляной кислоты

С использованием разработанной методики проведено альфа-спектрометрическое определение объемной активности Th-229 в продуктах переработки облученного нейтронами Ra-226 и получены удовлетворительные результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ПАЛЛАДИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ*Яхшиева З.З., Ёдгоров Ч.Г., Чориев А.У., Рахимов С.Б.**Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г.Ташкент,
yaxshiyeva67@mail.ru*

Взросшие требования, предъявляемые к аналитическому контролю состава объектов органического происхождения, плохо растворимых в воде на самых различных этапах технологических процессов диктуют повышенные требования к точности, экспрессности, избирательности и расширению диапазона определяемых содержаний разрабатываемых или внедряемых в производство методик анализа. К наиболее точным способам индикации конечной точки титрования относятся электрохимические методы, в частности, амперометрические с одним или двумя поляризованными индикаторными электродами. В то же время разработка новых методик определения Pd(II) с лучшими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами, особенно важны, в силу её высокой стоимости, стратегической важности и дефицитности.

Для определения Pd(II) в присутствии больших количеств ионов других металлов, обычно сопутствующих ему в минералах, сплавах и других объектах, предлагается методика, основанная на предварительном экстракционном отделении Pd(II) и последующем его титровании раствором МОФКМ-ДДТК-4.

Экспериментально нами было доказано, что 4-метоксифенилкарбоксит-метилдиэтилдитиокарбомат (МОФКМ-ДДТК-4) образует со многими катионами весьма прочные и практически нерастворимые в воде комплексные соединения, способные экстрагироваться многими органическими растворителями (бензолом, метилэтилкетон, тетрахлорметаном, хлороформом и др.).

Эксперименты показали, что лучшие по форме кривые и правильные результаты титрования иона Pd(II) получаются при напряжении на индикаторных электродах не ниже 0,8 В.

Было установлено, что при значениях приложенного напряжения меньших 0,5 В при амперометрическом титровании раствором МОФКМ-ДДТК-4 приводит к снижению воспроизводимости формы кривой и, следовательно, к неверности результатов титрования. Оптимальными значениями потенциалов при титровании Pd(II) раствором МОФКМ-ДДТК-4 являются 0,8-1,1 В, так как именно в этих интервалах наблюдаются более четкие кривые и достаточно правильные и воспроизводимые результаты титрований.

Так как кислотно-основные свойства и концентрация фонового электролита оказывают весьма существенное влияние на форму кривой, условия и результаты титрования Pd(II), то влияние его природы и концентрации было детально изучено при напряжении 0,8-1,0 В (в зависимости от природы титруемой среды). Было исследовано влияние трех фоновых электролитов, отличающихся по своей природе: ацетата калия, нитрата и перхлората лития, проявляющих соответственно основные, нейтральные и кислые свойства.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что предлагаемая методика титрования иона Pd(II) раствором МОФКМ-ДДТК-4 обладает хорошей точностью и быстротой выполнения анализа.

Результаты титрования Pd(II), обработанные методом математической статистики показывают, что получаются достаточно хорошо воспроизводимые результаты, близкие и соответствующие взятым количествам. Относительное стандартное отклонение (Sr) при титровании не превышает 0,039.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладного гранта РУз № А.12-53.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗОРЕАГЕНТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Яхшиева З.З., Яхшиева Х.Ш., Янгибаев А.Э., Гаппаров Д.Д.

*Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г.Ташкент,
yaxshiyeva67@mail.ru*

Незначительное содержание благородных металлов в геологических и многих производственных материалах обуславливает необходимость их предварительного концентрирования с последующим определением гибридными и комбинированными методами. Эта проблема особенно актуальна для Узбекистана в связи с поиском благородных металлов и определением производительности месторождений. На сегодняшний день по общим запасам золота Узбекистан занимает четвертое место в мире, а по объему производства страна занимает второе место в СНГ, седьмое – в мире и пятое - по его производству на душу населения.

Чувствительность определения благородных металлов в растворе можно повысить предварительным сорбционным концентрированием. Для последующего визуального и спектрофотометрического определения важно, чтобы аналитическая форма – окрашенный комплекс металла – извлекалась или формировалась на поверхности малоокрашенного сорбента. Для электрохимического определения важно, чтобы комплекс Pd(II) и Au(III) давал чувствительный аналитический сигнал.

Нами предлагается достаточно чувствительный и избирательный микроколичественный фотометрический метод определения золота, основанный на цветной реакции с азореагентом метиланабазином- α -азо- β -нафтолом и 4-(2-N-метиланабазиназо)-м-фенилдиамин - для определения палладия, который мы использовали в качестве электрохимического датчика для определения Pd(II) и Au(III)

Нашей задачей было нахождение оптимальных условий для амперометрического определения золота метиланабазином- α -азо- β -нафтолом и палладия реагентом 4-(2-N-метиланабазиназо)-м-фенилдиамином, в качестве титранта, при электрохимическом титровании ионов металлов.

На основании проведенных экспериментов по оптимизации условий титрования Pd(II) и Au(III) в их индивидуальном состоянии, а также для получения оптимальных оценок селективного титрования в бинарных, тройных и более сложных смесях были разработаны методики их амперометрического титрования азосоединениями в различных промышленных материалах и природных объектах. Основной задачей анализа неорганических материалов с использованием разработанных методик амперометрического определения является улучшение их метрологических характеристик; правильности, селективности и воспроизводимости.

Статистическая обработка полученных результатов проведена в соответствии с известными в литературе приемами и процедурами, а данные, из которых следует, что между аттестованными и найденными содержаниями Pd(II) и Au(III) разработанными методиками амперометрического титрования при проверке по $t_{0,95}$ статистикам значимых систематических расхождений не обнаружено, что свидетельствует о правильности и воспроизводимости разработанных методик и полученных данных.

Таким образом, применение метода амперометрического титрования Pd(II) и Au(III) азосоединениями позволяет достаточно быстро и весьма точно решать задачу их определения в самых разнообразных и сложных по составу материалах металлургического производства, хвостах, стандартных образцах, ювелирных изделиях, продуктах радио- и электронной техники и объектах органического происхождения, содержащих исследованные благородные металлы.

**Взаимодействие гиперразветвленных полимеров с доксорубицином
и его определение в биологических объектах с помощью
амперометрического ДНК-сенсора**

Кутырева М.П.¹, Бабкина С.С.², Ханнанов А.А.¹, Улахович Н.А.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Nikolay.Ulakhovich@kpfu.ru

²Московский технологический университет, Москва, sofia.babkina@gmail.com

Одним из перспективных направлений применения гиперразветвленных полимеров и бинарных смесей на их основе является разработка систем адресной доставки лекарственных препаратов. Основными способами инкапсуляции являются внутри- и межмолекулярная ассоциация, ковалентное сшивание как напрямую, так и через линкерную группу. Преимуществом применения бинарных образований является реализация сочетания особенностей систем и с постоянным, и с динамическим составом.

В настоящей работе оценена морфология сложных ассоциатов гиперразветвленных полиэфирополиакриловых кислот второй и третьей генераций $\text{ВН}_x(\text{COOH})_m$ и их бинарных систем с неионогенными ПАВ Brij-35 и TritonX-100 с противоопухолевым препаратом доксорубицином в зависимости от генерации, степени функционализации поликислоты и природы ПАВ.

Для полиэфирополиакриловых кислот третьей генерации максимальное связывание доксорубицина (DOX) наблюдается для поликислот третьей генерации с 12 и 24 кислотными группами и составляет 60%. Анализ распределения размера частиц в системе поликислота с 24 группами - DOX показал наличие двух типов совместных агрегатов с размером 98 и 200 нм, что обуславливает большую степень связывания DOX. При повышении содержания кислотных групп в полимере до 28 наблюдается уменьшение степени связывания DOX до 30 %.

Для оценки фармакологических характеристик изученных ассоциатов с DOX проведено морфогенетическое исследование их активности по отношению к клеткам HeLa и клеткам карциномы человека MCF-7. Ассоциаты поликислоты и бинарной системы с DOX уменьшают коэффициент жизнеспособности раковых клеток эффективнее самого доксорубицина независимо от дозы. Коэффициент жизнеспособности больше всего снижается в образцах, в которых применяли бинарную систему. Анализ по индексу пролиферации показал, что независимо от дозы бинарная система с доксорубицином эффективнее остальных затормаживает деление клеток MCF-7, а при дозе в 12 мкл практически останавливает его. Установлено, что ассоциаты $\text{ВН}_{20}(\text{COOH})_6 + \text{DOX}$ и $\text{ВН}_{30}(\text{COOH})_{24}\text{-TX-100} + \text{DOX}$ проявляют наилучшие характеристики в подавлении активности раковых клеток и могут быть использованы в разработке лекарственных средств для терапии онкозаболеваний.

Для контроля содержания DOX, доставленного с помощью предлагаемых вариантов, в сыворотке крови предложен биоаффинный метод определения с помощью амперометрического ДНК-сенсора. Предложенный метод, основанный на биоаффинном мембранном концентрировании противоопухолевого препарата на мембране сенсора, содержащей иммобилизованную ренатурированную ДНК, позволяет проводить определения в образцах с малым содержанием DOX в диапазоне концентраций $1.0 \times 10^{-9} - 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л.

ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРКЕРОВ НЕЙРОМЕДИАТОРНОГО ОБМЕНА

Веселова И.А.^{1,2}, Македонская М.И.^{1,2}, Еремина О.Е.^{1,2}, Мясникова Д.А.³, Хаяши Ш.³,
Фукуда Ю.³, Гудилин Е.А.^{1,2}, Шеховцова Т.Н.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия, irina.veselova@mail.ru

³Национальный университет г. Якогама, Япония

Метаболизм катехоламинов составляет основу нервной медиации, как периферической, так и центральной нервной системы. В связи с тем, что количество катехоламинов и их метаболитов в норме и при патологии меняется, это позволяет их использовать в качестве диагностических маркеров, как при проведении фундаментальных исследований, так и в клинической медицинской практике. Катехоламины, такие как дофамин, адреналин, норадреналин являются биологически активными веществами, участвующими в регуляции нервной деятельности, сердечно-сосудистой системы, системы липопероксидации, в энергетическом обмене и сократительной способности миокарда, в микроциркуляции и снабжении тканей кислородом, в регуляции эмбриогенеза. Было показано, что нарушение в синтезе и метаболизме катехоламинов лежат в этиологии депрессии и связанных с ней состояний и т.д.

Сложность определения катехоламинов в плазме крови и других биологических жидкостях на сегодняшний день связана с тем, что они находятся в норме в очень низких концентрациях (на уровне 1 нМ), а при различных патологических нарушениях их концентрация в биообъектах в ряде случаев снижается еще на порядок. При этом следует учитывать, что в крови они быстро окисляются моноаминоксидазами тромбоцитов, в связи с этим определение маркеров нейромедиаторного обмена в организме (особенно при развитии кризисных состояний) должно проводиться очень быстро (в течение 15-30 мин).

Авторами работы для высокочувствительного определения уровня маркеров нейромедиаторного обмена в биологических образцах был предложен новый комбинированный подход, заключающийся в создании мультиплексных биораспознающих оптических устройств (элементов), адаптированных под серийно выпускаемые приборы (флуориметры и Раман-спектрометры), и твердофазных флуоресцентных и ГКР-(гигантское комбинационное рассеяние)-индикаторных систем, позволяющих регистрировать возникающий аналитический сигнал двумя методами на уровне низких концентраций маркеров нейромедиаторного обмена (0,01-10 нМ).

На поверхности твердых оптических носителей нами были созданы универсальные нанокompозитные пленочные мультисенсорные покрытия на основе неорганических материалов (наночастиц серебра) и полимерных структур (природного полимера хитозана), а также новые индикаторные системы для высокочувствительного, селективного и экспрессного мультиплексного определения маркеров нейромедиаторного обмена (катехоламинов и метаболитов) в биологических жидкостях, клетках методами флуоресценции и гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Особенность создаваемых сенсорных систем заключается в том, что регистрируемым аналитическим сигналом является интенсивность флуоресценции или рассеяние раствора, в котором содержится аналит, а аналитический сигнал, который возникает непосредственно в пленочном слое сенсорного элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (гранты № 15-29-01330 офи_м, 17-53-50025).

Квантовые точки в аналитической химии и диагностики заболеваний

*Гладышев П.П.¹, Ибрагимова С.А.¹, Кузнецов В.В.², Дежуров С.В.³, Крыльский Д.В.³,
Моренков О.С.⁴, Врублевская В.В.⁴, Горишкова Р.М.¹*

¹Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия, pglad@yandex.ru

² Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

³Научно-исследовательский институт прикладной акустики, г.Дубна, Россия

⁴ Институт биофизики клетки Российской академии наук, г. Пущино, Россия

Коллоидные квантовые точки (КТ), благодаря своим малым размерам, проявляют необычные оптические и электронные свойства, которые обусловлены квантовыми эффектами физически ограниченного в пространстве электронного облака. Важным является то, что эти свойства определяются не только видом кристаллического материала КТ, но и их размером. Это позволяет получать КТ с заданными оптическими свойствами, что открывает широкие возможности их использования в аналитической химии и молекулярной диагностики различных заболеваний. Быстрое развитие получили нанотехнологии связанные с использованием КТ в качестве флуоресцентных меток белков и других биомолекул вместо флуоресцентных меток на основе органических соединений, что позволяет обеспечить длительную стабильность и одновременное обнаружение нескольких биомаркеров. Уникальные оптические свойства КТ, возможность получения КТ растворимых в воде и их биоконъюгатов с антителами антигенов и биомаркеров привело к их широкому использованию в различных биологических и медико-биологических исследованиях. В работе рассматриваются различные аспекты синтеза и использования КТ в аналитической химии, молекулярной диагностики заболеваний и инфекций. КТ были получены как методом синтеза в органическом растворителе с последующей гидрофилизацией, так и синтезом в гидрофильной фазе. Особое внимание уделено синтезу КТ флуоресцирующих в ближней ИК области, где имеет место минимальная абсорбция и флуоресценция биологических тканей и синтетических материалов, используемых в аналитических системах.

В большинстве случаев КТ используются для визуального и инструментального определения с использованием планарных аналитических систем (луночные планшеты, стрипы для иммунохроматографического анализа (ИХА) и др.). В разработанной авторами аналитической платформе двухуровневой иммунохроматографической диагностики особо опасных и резистентных инфекций в качестве флуоресцентных меток используются КТ флуоресцирующие в ближней ИК области. Для количественного определения аналитов разработан флуоресцентный ридер на основе фотодиодной матрицы с программной обработкой оцифрованных изображений. Высокая селективность и чувствительность ридера достигнута путем согласования спектральных характеристик цветной фотодиодной матрицы и КТ меток.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 15-19-00229.

Люминесцентные наночастицы в качестве биометок

Горячева И.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012,
Саратов, Астраханская 83, goryacheva.iy@mail.ru

Доклад посвящен применению люминесцентных наночастиц (полупроводниковые квантовые точки и наночастицы углерода) в качестве биометок в анализе. Рассмотрены свойства наночастиц, определяющие возможность их эффективного использования, методики синтеза, гидрофилизации и модификации, а так же варианты иммунохимических методов на основе люминесцентных наночастиц для определения различных типов аналитов.

Люминесцентные квантовые точки представляют собой наночастицы полупроводников нанометрового размера, для повышения интенсивности люминесценции покрытые оболочкой более широкозонного полупроводника. Квантовые точки используются как новый класс люминесцентных меток для химического анализа (в первую очередь био- и иммунологического), молекулярной визуализации и биомедицинской диагностики. Небольшой размер, яркая люминесценция, фотостабильность и варьируемые спектральные характеристики испускания хорошо подходят для обнаружения одного или нескольких аналитов одновременно с высокой чувствительностью. Узкие симметричные люминесцентные пики квантовых точек делают возможным использование их в качестве меток для одновременного определения нескольких аналитов. Эта возможность особенно важна для анализа более чем одного аналита в одной тест-зоне. Малый размер позволяет объединить несколько квантовых точек в одну структуру.

Углеродные наночастицы представляют собой относительно новый класс люминесцентных меток. Интерес к ним продиктован простым зачастую одностадийным синтезом, широким спектром доступных источников углерода, отсутствием токсичных компонентов и наличием функциональных групп на поверхности. Основная сложность использования связана с тем, что их строение и свойства не до конца изучены. Кроме того, в ходе синтеза получается совокупность люминесцентных структур с существенно отличающимися свойствами.

Приведены примеры использования люминесцентных наночастиц в анализе, представлены перспективы для экспресс-тестов, а также для модификации классических методов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00229).

Пьезоэлектрические иммуносенсоры для высокочувствительного и селективного определения фторхинолонов в пищевой продукции и биологических жидкостях

Фарафонова О.В., Шукина Е.И., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк,

E-mail: farafonova.ov@mail.ru

Фторхинолоновые антибиотики широко применяются при лечении инфекционных заболеваний в клинической практике и ветеринарии. Поскольку фторхинолоны способны накапливаться в тканях животных, их содержание в продукции животного происхождения строго нормируется. Предельно допустимая концентрация лекарственных препаратов установлена на уровне 100 нг/мл в молоке и мясе.

Разработан комплекс методик для высокочувствительного и селективного определения левофлоксацина и ципрофлоксацина в молоке и сыворотке крови с помощью пьезоэлектрических иммуносенсоров в прямом и конкурентном форматах анализа.

Существенное внимание уделялось процессам получения распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора. Для определения фторхинолонов в конкурентном формате рецепторный слой формировали на основе предварительно синтезированных конъюгатов определяемых соединений с белковыми молекулами. Установлена рабочая концентрация специфичных поликлональных антител, соответствующая 50 % связыванию с гаптен-белковым конъюгатом, рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакции, константы аффинности, позволившие выбрать комплементарные пары иммунореагентов. Предел обнаружения - 85 и 37 нг/мл для левофлоксацина и ципрофлоксацина соответственно.

Определение низкомолекулярных соединений в прямом формате анализа требует существенного увеличения удельной поверхности и концентрации активных сайтов связывания, что было достигнуто с применением многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). Формирование распознающего слоя осуществляли в несколько стадий, включающих модификацию электрода сенсора 2-меркаптоэтиламинам, закрепление слоя многостенных углеродных нанотрубок и иммобилизацию на их поверхности антител к определяемому антибиотику. Для повышения устойчивости распознающего слоя, позволяющего проводить до 37 циклов измерения, предложено предварительно обрабатывать нанотрубки смесью азотной и серной кислот, а также проводить активацию карбодиимидным методом, что обеспечивает их прочное связывание с аминокислотными группами подложки на основе 2-меркаптоэтиламина и аминокислотными группами антител к фторхинолонам. Исследовано влияние концентрации УНТ на величину удельной концентрационной чувствительности. Установлено увеличение концентрационной чувствительности за счет применения УНТ при определении левофлоксацина и ципрофлоксацина в 15 и 12 раз соответственно. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций для левофлоксацина 10 – 200 нг/мл и ципрофлоксацина 5 – 150 нг/мл, предел обнаружения антибиотиков 5,1 и 0,3 нг/мл соответственно. Отмечается повышение чувствительности определения фторхинолонов в прямом формате анализа почти на порядок по сравнению с конкурентным форматом.

Правильность определения фторхинолонов с помощью пьезоэлектрического сенсора проверена методом «введено-найдено». Иммуносенсоры апробированы при определении левофлоксацина и ципрофлоксацина в молоке различной жирности и сыворотке крови.

Гексацианоферраты переходных металлов как основа высокоэффективных биосенсоров

Комкова М.А., Ситникова Н.А., Карпова Е.В., Карякина Е.Е., Карякин А.А.

Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

E-mail: mkomkova@gmail.com

Более 90% используемых сегодня биосенсоров содержат в качестве биочувствительного элемента ферменты оксидазы, которые, окисляя субстрат, восстанавливают O_2 до H_2O_2 . Максимальной чувствительности определения и наименьших пределов обнаружения субстрата можно добиться, осуществляя определение выделяющегося в ходе ферментативной реакции H_2O_2 . Наиболее чувствительным и селективным методом определения H_2O_2 является низкопотенциальная амперометрическая детекция с помощью электродов, модифицированных гексацианоферратом Fe (Берлинской лазурью, БЛ) [1]. Однако для аналитических задач, требующих длительного мониторинга высоких концентраций или многократных измерений, БЛ обладает недостаточно высокой операционной стабильностью. Настоящая работа посвящена созданию стабильных электрокаталитических покрытий на основе гексацианоферратов переходных металлов для высокоэффективных (био)сенсоров.

Показано, что БЛ является единственным электрокатализатором восстановления H_2O_2 в ряду цианоферратов переходных металлов, а незначительная каталитическая активность гексацианоферратов Fe, Ni, Co, Cu обусловлена присутствием БЛ в их структуре в качестве дефектов [2]. Перечисленные цианоферраты, однако, могут выступать в качестве стабилизирующей матрицы благодаря изоструктурности БЛ, своей механической и операционной стабильности. Разработан метод стабилизации БЛ гексацианоферратом никеля (Ni ГЦФ) путем послойного межфазного химического синтеза каталитического (БЛ) и буферного (Ni ГЦФ) слоев [3]. Получен высокостабильный сенсор, незначительно уступающий по чувствительности сенсору на основе нестабилизированной БЛ, однако демонстрирующий стабильный аналитический сигнал в условиях непрерывной детекции 1 mM H_2O_2 в проточном режиме в течение более 1 часа. Методика химического синтеза менее трудоемка, чем электрохимическое осаждение, что позволяет использовать ее для массового производства (био)сенсоров.

Для быстрой и неdestructивной оценки сплошности электроактивных покрытий ГЦФ Fe и Ni в качестве альтернативы электронной микроскопии предложен полностью электрохимический подход, основанный на методе спектроскопии импеданса. Наблюдаемое падение сопротивления переноса заряда с увеличением количества осаждаемых ГЦФ, что, на первый взгляд, противоречит закону Ома, обусловлено увеличением площади электрод/материал, то есть зависит от сплошности пленки [4].

Показана возможность эффективного функционирования биосенсоров для определения глюкозы и лактата на основе БЛ без внешнего питания в режиме гальванической ячейки (ГЯ). Использование биосенсоров в режиме ГЯ позволяет добиться значительного увеличения соотношения сигнал/шум (более чем в 5 раз), при этом коэффициенты чувствительности определения глюкозы и лактата совпадают с таковыми для идентичных биосенсоров, функционирующих по трехэлектродной схеме. Генерируемой мощности биосенсора достаточно для питания маломощной электроники (например, печатной электроники), что перспективно для создания носимых устройств.

Работа выполняется при финансовой поддержке РНФ, грант # 16-13-00010.

1. Karyakin A.A. // *Electroanalysis*, 2001, 13(10), p. 813.

2. Sitnikova N.A., Komkova M.A., Karyakin A.A. et al.// *Anal. Chem*, 2014, 86 (9), p. 4131.

3. Sitnikova N.A., Borisova A.V., Komkova M.A., Karyakin A.A.// *Anal. Chem*. 2011, 83(6), p. 2359.

4. Komkova M.A., Karyakin A.A. et al.// *Electrochimica Acta*, 2016, 219, p. 588.

Электрохимические ДНК-сенсоры на основе супрамолекулярных и полимерных носителей

Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, porfireva-a@inbox.ru

ДНК-сенсоры и аптасенсоры – компактные аналитические устройства, регистрирующие взаимодействия олигонуклеотидов с белками, токсинами, биомаркерами заболеваний и другими соединениями, востребованными в медицинской диагностике, контроле качества пищевой продукции и экологическом мониторинге. Высокая потребность в ДНК-сенсорах обусловлена универсальностью используемых в них биохимических взаимодействий и задачами перехода к персонализированной медицине и оказанию медицинской помощи вне лечебного учреждения. Дальнейшее расширение перечня определяемых соединений и улучшение аналитических характеристик ДНК-сенсоров, необходимые для внедрения ДНК-сенсоров в практику, не в последнюю очередь зависят от системы регистрации сигнала, призванной обеспечить надежное детектирование субнаномолярных концентраций аналитов.

Нами разработаны новые подходы к созданию и получению аналитического сигнала электрохимических ДНК- и аптасенсоров, основанные на использовании самосборки биохимических элементов распознавания на полиионной подложке и последующей регистрации изменений в электрохимических реакциях и проницаемости поверхностного слоя для низкомолекулярных носителей заряда с помощью постоянноточковой вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. На примере определения тромбина показано влияние выбора материала подложки и способа сборки чувствительного слоя на предел обнаружения и чувствительность определения тромбина. Установлено, что включение в состав электрополимеризованного покрытия пространственно разделенных редокс-активных меток на супрамолекулярных носителях повышает чувствительность определения аналита и снижает предел обнаружения в 10-100 раз по сравнению с традиционными полиионными комплексами. Приведены примеры реализации предложенного подхода для определения токсинов (охратоксин А, афлатоксин В1 и М1), где характеристики определения дополнительно связаны с конформационными изменениями аптамера и уплотнением поверхностного слоя. Рассмотрено влияние супрамолекулярного носителя – поликарбоксилированного тиакаликс[4]арена и пиллар[5]арена – на чувствительность определения и сделаны рекомендации по выбору основных элементов поверхностного слоя для достижения требуемых параметров распознавания.

Все разработанные биосенсоры апробированы в анализе искусственных образцов основных объектов контроля – биологических жидкостей и пищевых продуктов. Установлена возможность прямого определения ряда токсинов без сложной пробоподготовки или с минимальным воздействием на образец. Обсуждаются возможные причины ограничения операционных параметров разработанных биосенсоров и пути повышения их стабильности и срока службы.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01208).

Олигонуклеотиды как сенсорные и детектирующие компоненты биоаналитических платформ: преимущества и перспективы

Сахаров И.Ю.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, E-mail
sakharovivan@gmail.com

В основе большинства биоаналитических методов лежит реакция взаимодействия антигена и антитела, где в качестве сенсорных компонентов используются радиоактивные изотопы, ферменты, флуоресцентные красители, наночастицы и т.д., что позволило разработать огромное число электрохимических, колориметрических, флуоресцентных и хемилюминесцентных методов анализа. Однако в последние годы большое внимание исследователей было обращено на использование олигонуклеотидов в аналитической практике.

Наиболее широкое применение эти вещества получили в методах определения нуклеиновых кислот, основанных на реакции гибридизации комплементарных одноцепочечных молекул. Так как на практике требуется определять нуклеиновые кислоты в чрезвычайно низких концентрациях, разработанные методы сочетают с различными амплификационными методами, характерными для ДНК и РНК. Чаще других для этих целей используют ПЦР. Однако из-за того, что ПЦР требует дорогостоящего оборудования и варьирования температуры в процессе его исполнения, в настоящее время активно развиваются как ферментативные, так и неферментативные изотермические методы амплификации нуклеиновых кислот. Использование последних позволяет значительно повысить чувствительность методов анализа ДНК и РНК.

Следует заметить, что дуплексы ДНК могут образовываться не только за счет комплементарного взаимодействия молекул нуклеиновых кислот, но и в результате образования таких химических связей как $T-Hg^{+2}-T$ и $C-Ag^{+}-C$. Это послужило основой для развития разнообразных модификаций чувствительных методов определения катионов ртути и серебра.

Олигонуклеотид-специфические методы могут основываться не только на реакции гибридизации, но и на взаимодействии аптамеров с различными веществами. В данном случае аптамеры можно рассматривать как сенсорные заместители антител в иммунохимических методах анализа, но обладающие следующими преимуществами: (а) более высокая стабильность, (б) возможность быстро и просто реактивировать сенсорную молекулу, (в) синтетический метод получения, (г) структурная идентичность сенсорной молекулы. Наличие аптамеров, специфически связывающихся и с низкомолекулярными соединениями, и с белками, и клетками, позволило биоаналитикам разработать методы для определения указанных аналитов.

Олигонуклеотиды могут выполнять не только роль сенсорного компонента, но и также роль детектирующего компонента. Так, в аналитической практике используется ДНК-зимы, состоящие из олигонуклеотидов в комплексе с катионами свинца или геминем. Эти ДНК-зимы, обладающие каталитической активностью нуклеазы и пероксидазы, позволили разработать чувствительные гомогенные методы анализа различных соединений.

Таким образом, применение олигонуклеотидов открывает широкие перспективы для создания как новых оригинальных методов, так и улучшения уже известных аналитических методов, при этом аналитами могут служить вещества любой химической природы.

Математическое моделирование иммунохроматографического анализа

Сотников Д.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва,
e-mail: sotnikov-d-i@mail.ru*

В настоящее время в медицинской диагностике, контроле качества потребительской продукции и экологическом мониторинге все более широко применяются иммунохроматографические тест-системы, основанные на проведении биорецепторных взаимодействий при движении потока жидкости вдоль мембранного пористого носителя и регистрации окрашенных комплексов, связывающихся на определенных участках мембран. В связи с этим большое значение приобретают теоретическое описание функционирования таких систем, оценка их возможностей, связей между характеристиками используемых реагентов и параметрами анализа. Математические модели иммунохроматографии, существующие на сегодняшний день, либо основаны на упрощающем и не всегда корректном предположении о равновесных условиях протекания иммунохимических реакций, либо предусматривают численные расчеты для описания кинетики неравновесных иммунных взаимодействий, использующих конкретные значения параметров и ограниченно применимые для выявления общих закономерностей.

В нашей работе предложено описание иммунохроматографического анализа, основанное на нечисленном моделировании неравновесных взаимодействий. Поскольку иммунохроматографический анализ является экспрессным методом (его продолжительность составляет от 5 до 15 минут), а иммунное взаимодействие высокоаффинно (равновесие сильно смещено в сторону комплексообразования), то в большинстве случаев за время анализа успевает диссоциировать лишь небольшая доля образующихся иммунных комплексов. Поэтому становится возможным моделирование иммунохроматографических тест-систем, основывающееся на приближении необратимой реакции. Критерий применимости такой модели: кинетическая константа диссоциации иммунного комплекса должна быть меньше 10^{-4} 1/с. Большинство взаимодействий антиген – антитело удовлетворяют этому критерию. Поэтому их рассмотрение как необратимых процессов позволяет с высокой точностью характеризовать формирование детектируемых комплексов.

Предложенный подход был применен для создания математических моделей иммунохроматографического анализа в «сэндвич»- и конкурентном форматах анализа, а также позволил впервые разработать модель иммунохроматографии в формате серодиагностики (определения специфических антител в крови). Данные модели позволяют оценить влияние различных факторов на аналитические параметры иммунохроматографического анализа, прогнозировать закономерности функционирования тест-систем и дать ряд рекомендаций по снижению предела детекции аналитов. Например, в конкурентном формате анализа для этого следует использовать как можно более низкие, но достоверно регистрируемые концентрации рецепторов, связанных с меткой, а в серодиагностике — разбавлять характеризуемую пробу в 10-100 раз. Рекомендации, установленные при изучении математических моделей, были подтверждены экспериментально. При этом разработанные модели просты, не требуют использования сложных программных средств и потому доступны широкому кругу потенциальных пользователей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-14-01131).

Электрохимическое определение посттрансляционных модификаций белковых молекул: фосфорилирование и нитрование тирозина*Супрун Е.В., Радько С.П., Фарафонова Т.Е., Арчаков А.И., Шумянцева В.В.**Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», Москва,
lenasuprun@mail.ru*

Посттрансляционные модификации (ПТМ) белковых молекул возникают в живом организме в процессе биосинтеза белка под действием ферментов (ферментативные: фосфорилирование, ацилирование, метилирование, убиквитинилирование и др.) либо являются результатом взаимодействия белков и пептидов с активными формами кислорода и азота (неферментативные: окисление, нитрование, нитрозилирование и др.). ПТМ могут привести к повреждению белка и значительно изменить его функции. В последние годы растёт интерес к выявлению и исследованию белков и пептидов с ПТМ, чей уровень резко меняется при возникновении заболеваний. ПТМ белков происходят в процессе старения организма, при воспалении, диабете, в патогенезе сердечно-сосудистых, нейродегенеративных и онкологических заболеваний. Всё это делает актуальной задачу развития методов детекции ПТМ. Электрохимические методы анализа перспективны для детекции ПТМ белковых молекул и изучения их влияния на биохимические процессы *in vitro* [1, 2]. В первую очередь интересны ПТМ тех аминокислотных остатков, которые способны к прямому электрохимическому окислению на поверхности твердых электродов: Тир, Трп, Цис, Гис, Мет и Цис-Цис. На примере Аβ16 – пептида состоящего из 16 аминокислотных остатков и представляющего собой металлсвязывающий домен амилоида-бета, играющего ключевую роль в болезни Альцгеймера, изучено влияние О-фосфорилирования и 3-нитрования остатка Тир-10 на электрохимическое поведение пептида. Аβ16 окисляется на поверхности печатных графитовых электродов за счет остатков Тир-10 и Гис (Гис-6, Гис-13 и Гис-14) [3]. Показано, что О-фосфорилирование приводит к практически полному исчезновению пика окисления Тир-10 Аβ16 при потенциале около 0.6 В (отн. Ag/AgCl) и появлению широкой волны в области высоких положительных потенциалов (1.1 В и выше). Присоединение нитро-группы в 3-е положение бензольного кольца затрудняет реакцию окисления Тир-10 Аβ16, что проявляется в сдвиге потенциала максимума пика с 0.6 до 0.75 В, а также дает сигнал восстановления при потенциале около –0.75 В. Полученные результаты подтверждены с помощью свободных аминокислот с соответствующими модификациями. Регистрируемые электрохимические сигналы окисления и восстановления исследуемых биомолекул концентрационно зависимы. Таким образом, электрохимический анализ позволяет четко идентифицировать ПТМ Тир и остатка Тир белковых молекул.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы.

[1] E.V. Suprun, V.V. Shumyantseva, A.I. Archakov, Protein Electrochemistry: Application in Medicine. A Review, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 72–82.

[2] V.V. Shumyantseva, E.V. Suprun, T.V. Bulko, A.I. Archakov, Electrochemical methods for detection of post-translational modifications of proteins, *Biosens. Bioelectron.* 61 (2014) 131–139.

[3] E.V. Suprun, S.A. Khmeleva, S.P. Radko, S.A. Kozin, A.I. Archakov, V.V. Shumyantseva, Direct electrochemical oxidation of amyloid-β peptides via tyrosine, histidine, and methionine residues, *Electrochem. Commun.* 65 (2016) 53–56.

Реакция окисления трифениламин-4-сульфо кислоты пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена

Зубарева И.С., Бурмистрова Н.А.

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
naburmistrova@mail.ru*

Реакции окисления ароматических аминов в присутствии пероксидазы хрена (ПХ) широко применяются в различных форматах биохимического анализа. В тоже время круг применяемых для этих целей субстратов ограничен, а их основным недостатком является неспецифическое окисление в присутствии различных окислителей. Наличие общих закономерностей в механизмах окисления ароматических аминов позволило предположить возможность окисления трифениламина (ТФА) пероксидом водорода в присутствии ПХ в слабых кислотах средах. В тоже время особенности электронного и пространственного строения молекул ТФА являются причиной высокой специфичности реакций окисления и устойчивости продуктов окисления данного реагента, и, как следствие, возможность улучшения аналитических характеристик методик. Целью данной работы явилось изучение кинетических закономерностей реакции окисления водорастворимого производного ТФА (трифениламин-4-сульфо кислоты, ТФАСК) пероксидом водорода в присутствии ПХ.

В работе использовали ТФАСК синтезированный по известной методике [1]. Спектрофотометрическое изучение реакции окисления ТФАСК проводили в слабых кислотах растворах H_2SO_4 и при включении реагента в полимерную матрицу гидрогеля полиуретана (тип D4). Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре UV-1800 UV-VIS (Shimadzu, Япония), сенсорных пленок – на микропланшетном ридере "Sunrise" (TECAN, Австрия).

ТФАСК не окисляется пероксидом водорода в широком диапазоне кислотности среды. В то же время присутствие ПХ в слабых кислотах средах ($1.0 \cdot 10^{-3}$ - $5.0 \cdot 10^{-5}$ М) приводит к появлению окрашенного продукта, свидетельствующего об окислении реагента. Спектр поглощения окисленной формы ТФАСК характеризуется высокоинтенсивной полосой при 680 нм. Увеличение концентрации пероксида водорода приводит к быстрой деградации окраски продукта окисления ТФАСК, а также появлению новой низкоинтенсивной полосы поглощения при 480 нм. Изменение интенсивности оптической плотности во времени при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения окисленных форм ТФАСК позволяет предположить совместное присутствие в растворе катион-радикала ТФАСК $^{\bullet+}$ ($\lambda=647$ нм) и окисленных продуктов его димеризации - дикатиона тетрафенилбензидина ТФБСК $^{2+}$ ($\lambda=680$ нм) и катиона тетрафенилбензидина ТФБСК $^{\bullet+}$ ($\lambda=480$ нм).

Установлено, что присутствие каталитически активной формы Ir(IV), полученной термообработкой хлоридных комплексов HClO_4 , позволяет стабилизировать аналитический сигнал продукта ферментативного окисления ТФАСК. Показано, что кинетические параметры окисления ТФАСК в присутствии ПХ хорошо согласуются с известными закономерностями для ароматических аминов.

Выбраны оптимальные условия и показана возможность определения ПХ в микропланшетах с сенсорными пленками с пределом обнаружения $0.3 \cdot 10^{-4}$ ус. ед./мл.

[1] Никоноров П.Г. и др. Журн. аналит. хим. 2008. Т. 63, № 4. С. 432-437.

Элементный органический микроанализ в ИНЭОС РАН

*Буяновская А.Г., Бараковская И.Г., Гумилева Л.В., Дзвонковский С.Л., Кабаева Н.М.,
Левинская О.А., Лепендина О.Л., Попова И.В., Таказова Р.У., Чуранова Н.С.
ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, analyst@ineoc.ac.ru*

Основной задачей элементного органического анализа (ЭОА) является подтверждение чистоты вещества в соответствии с его брутто-формулой. Ошибка определения при этом должна находиться в пределах 0,1-0,5% абс. Определение элементного состава органических и элементоорганических соединений и полимеров, синтезируемых в ИНЭОС, проводится в лаборатории микроанализа. Поступающие на анализ вещества отличаются большим разнообразием элементного состава, строения и свойств. Среди них заметное место занимают трудные для анализа образцы – производные бора, фтора, кремния, ртути, низкокипящие, вязкие жидкости, термостойкие, сверхсшитые полимеры, композиты с органической и неорганической основой. Диапазон определяемых концентраций зависит от поставленной синтетиком задачи, а также возможностей имеющихся в лаборатории приборов и оборудования.

Основной объем работы по определению наиболее значимых элементов - C, H и N выполняется на автоматических анализаторах нескольких типов, отличающихся, главным образом, температурой в зоне сжигания, а также составом наполнения окислительных трубок. В докладе представлены результаты автоматического CHN-анализа, полученные на различных приборах.

Неотъемлемой частью работы лаборатории являются классические методы ЭОА – экспресс-гравиметрия (ЭГ), волюмометрия (определение азота по Дюма) и титриметрия (определение галогенов и серы по Шенигеру). Определение широкого круга различных гетероэлементов проводится спектральными методами - спектрофотометрией (СФ), пламенной фотометрией, рентгенофлуоресцентным анализом (РФА).

Элементный анализ галогенсодержащих производных гомо-аллиламина, чистота которых была предварительно проконтролирована ЯМР спектрами ^1H и ^{13}C , проводился на CHN-анализаторе CE1106, работающем в лаборатории более 20 лет, на котором успешно анализируются образцы с содержанием фтора до 40%.

Автоматический анализ веществ простого состава в настоящее время проводится на новом приборе vario Microcube Elementar при более низкой температуре (950°C) и простом наполнении (CuO) окислительной колонки. Сочетанием CHN-определения на данном приборе с методом Шенигера проведен анализ дитиофенилпирролопирролдионов на 5 элементов. При определении брома и серы по Шенигеру из 1 навески использовали разработанную ранее методику с 2 последовательными титрованиями – меркуриметрическим и осадительным, сокращающую расход образца и время определения в 2 раза. На этом же приборе проведен элементный анализ нескольких партий ПАВ в сочетании со СФ-определением низких и следовых содержаний бора в виде комплекса с азометином Н после сплавления образца со щелочью.

Анализ фторсодержащих ртутьорганических соединений выполняется методами ЭГ и СФ. Мешающее влияние фтора устраняется сжиганием навески в слое MgO, ртуть поглощается в виде амальгамы на золотой проволоке. Разработана новая методика ЭГ-анализа родийорганических соединений, содержащих бор. Определение 4 элементов из 1 навески проводится при пониженной температуре сжигания (800°C). При этом на поверхности кварца образуется смешанный оксид $2\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Методом ЭГ проведено одновременное определение C, H, Ti и Si в трудносжигаемых титаносилоксанах. Различными методами проведен элементный анализ этилгексилфосфатов РЗЭ.

Иммунохимические методы экспрессной детекции антибиотиков и бета-агонистов

Зверева Е.А., Бызова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва,
e-mail: zverevaea@yandex.ru*

Определение содержания антибиотиков и бета-агонистов, широко используемых для интенсификации сельского хозяйства (профилактика заболеваний, стимуляция роста и увеличения мышечной массы животных, повышение эффективности использования кормов и др.), играет важную роль в контроле качества пищевой продукции животного происхождения. Антибиотики и бета-агонисты могут при поступлении в организм человека с продуктами питания вызывать ряд нежелательных эффектов – аллергические реакции, дисбактериоз, нарушения обмена веществ и др., – что обуславливает необходимость создания средств массового и производительного скринингового контроля данных веществ. Эффективным инструментарием для решения этих задач являются иммунохимические методы анализа, которые обеспечивают селективную и высокочувствительную детекцию целевых соединений.

В сообщении представлены разработки новых систем выявления и контроля содержания в продуктах питания антибиотиков и бета-агонистов, основанных на принципах иммуноферментного анализа (ИФА), иммунохроматографического анализа (ИХА) и поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА).

ИФА в ряду этих методов рассматривается как наиболее эффективное средство для точного количественного определения содержания пищевых контаминант. Охарактеризована селективность используемых в анализе реагентов, ее зависимость от структурных характеристик гаптен-конъюгируемых с белками-носителями. Сопоставлены различные варианты пробоподготовки, выбраны оптимальные решения для наиболее полного выделения целевых аналитов. Разработаны методики ИФА антибиотиков (хлорамфеникол, стрептомицин, тетрациклин, фторхинолоны) и бета-агонистов (рактопамин, сальбутамол) в мясной и молочной продукции. На примере ИФА сальбутамола показана возможность сокращения суммарной продолжительности анализа до 40-45 мин при сохранении аналитических характеристик.

Приоритетная область применения ИХА – первичный массовый скрининг, контроль соблюдения нормативных требований к предельно допустимым уровням содержания контаминант. Разработаны иммунохроматографические тест-системы для определения антибиотиков в молоке и молочных продуктах (хлорамфеникол, стрептомицин, тетрациклин, представители фторхинолонов) и бета-агонистов в мясе (рактопамин, сальбутамол). Время детекции аналитов с помощью предложенных тест-систем не превышает 15 мин.

Для контроля рактопемина и сальбутамола разработаны методики ПФИА, сочетающего экспрессность и количественную оценку содержания аналитов. Продолжительность тестирования – 10 мин. Показана возможность использования разработанных методик для тестирования мясных продуктов.

Аналитические характеристики предложенных тест-систем соответствуют отечественным и зарубежным санитарно-эпидемиологическим нормативам, что свидетельствует о перспективности их внедрения в практику как средств обеспечения здоровья и безопасности населения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-16-00149).

DFT – моделирование полиимида с молекулярными отпечатками

Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж, cnlinh0812@gmail.com

В последние годы широкое распространение получили молекулярно-импринтированные полимеры (МИП). Они представляют собой новые макромолекулярные материалы, обладающие высокой стабильностью, селективностью. Впервые концепция импринтинга возникла в 1940 году, когда Лайнус Полинг обсуждал структуру и процесс образования антител. С 1993 года технология молекулярного импринтинга стала быстро развиваться после успешного синтеза МИП теофиллина. МИП имеют широкий спектр применения. Наиболее часто их используют в процессах разделения и концентрирования, катализа, органического синтеза, а также для создания селективных химических сенсоров.

Основной трудностью молекулярного импринтинга является выбор функционального мономера для данного темплата и соотношения мономер – темплат, которые влияют непосредственно на свойства МИП. Поэтому сегодня с помощью квантово-химических методов компьютерное моделирование структур полимеров становится важной процедурой в процессе получения МИП.

Целью настоящей работы были определение оптимального молярного соотношения темплат (масляная кислота) – функциональный мономер (составное повторяющееся звено полиамидокислоты (ПАК)), получение ИК–спектров для выяснения сущности межмолекулярных водородных связей и построение структуры полиимида.

Компьютерные вычисления структур, энергий и ИК–спектров проводились с использованием программных пакетов Gaussian 09 и Gaussview 5.0. В качестве расчетного метода был применен выбор B3LYP/6–31G (d,p).

В данной работе исследовали молекулярно-импринтированные полимеры на основе полиимида. Рассчитаны энергии комплексов (составное повторяющееся звено – темплат) в разных соотношениях и выбран наиболее оптимальный вариант 1:1.

Методом ИК–спектроскопии установили что в процессе образования МИП масляная кислота взаимодействует с ПАК через карбоксильные группы с помощью Н–связей. Построена структура полиимида, параметры которой согласуются с экспериментными результатами.

Таким образом, методом DFT – моделирования предложено оптимальное молярное соотношение мономер – темплат для синтеза МИП. Такие МИП используются в аналитических системах молекулярного распознавания масляной кислоты: твердофазная экстракция, хроматография, химические сенсоры.

Разработка протокола определения триазида

*Малахова Н.А., Баушева А.В., Сараева С.Ю., Козицина А.Н.**Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,**г. Екатеринбург, E-mail: n.a.malahova@urfu.ru*

Новый российский противовирусный препарат триазид (рис. 1) принадлежит к классу азолазинов и предназначен для лечения гриппа и ОРВИ. Препарат разработан совместными усилиями ученых Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН и Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. В настоящее время препарат проходит клинические испытания в институте гриппа (г. Санкт-Петербург).

Нами установлено, что триазид проявляет электрохимическую активность на стеклоуглеродном индикаторном электроде в водных, как щелочных так и кислых средах (рис. 2), после удаления из растворов растворенного кислорода, который маскирует полезный сигнал. Для продувки растворов использовали инертный газ.

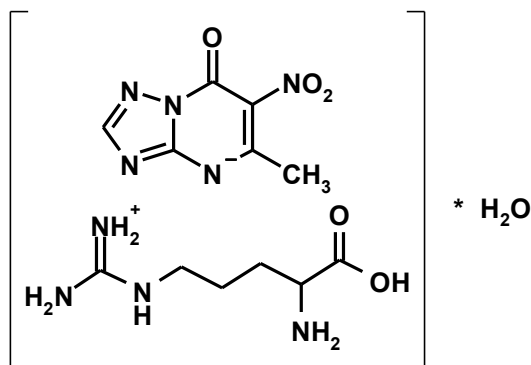


Рис. 1. Структурная формула триазида (5-метил-6-нитро-7-оксо-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинид аргинина моногидрат), (I)

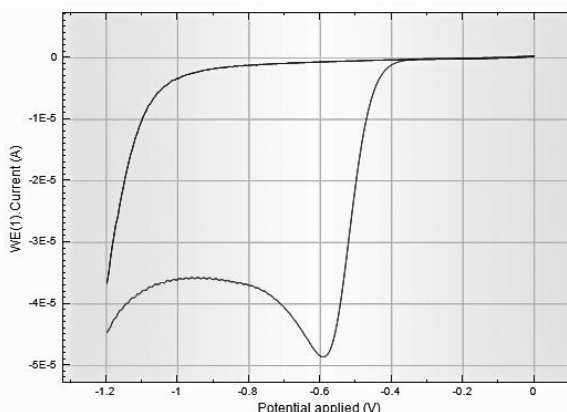


Рис. 2. Линейные вольтамперограммы, зарегистрированные на фоне 0,1 М HNO₃ без добавления и с добавлением 1 мМ триазида

Методом циклической вольтамперометрии наряду с (I) были изучены соединения: 5-метил-6-нитро-7-оксо-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинид натрия моногидрат (II), 5-метил-7-оксо-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинид аргинина моногидрат (III) и L-аргинин (IV). Процесс восстановления в указанной области потенциалов наблюдали только для соединения (II). Следовательно, полученный катодный сигнал обусловлен протеканием процесса электровосстановления нитрогруппы, связанной с сопряженной ароматической системой. Это позволяет использовать величину максимального тока восстановления I в области потенциалов (-0,4) – (-1,0) В в качестве аналитического сигнала. При использовании индикаторных толстопленочных углеродсодержащих электродов на основе различных коммерчески доступных паст не удалось зарегистрировать ток восстановления триазида.

Изучено влияние формы поляризующего напряжения, кислотности электролита, скорости развертки потенциала, времени и потенциала предварительного накопления на ток восстановления триазида. На базе проведенных исследований разработан протокол его определения методом прямой вольтамперометрии.

Электрохимический анализ каталитической активности стероид-метаболизирующих изоферментов цитохрома P450

Масамрех Р.А.^{1,2}, Кузиков А.В.^{1,2}, Арчаков А.И.^{1,2}, Шумянцева В.В.^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» (ИБМХ), Москва

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова" Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва,
rami.masamreh@yandex.ru

Разработаны электрохимические аналитические системы на основе иммобилизованных на поверхности печатных графитовых электродов, модифицированных дидодецилдиметиламмония бромидом, рекомбинантных стероид-метаболизирующих изоферментов цитохрома P450: CYP17A1 человека – для скрининга новых потенциальных противоопухолевых лекарственных препаратов; CYP260A1 *Sorangium cellulosum* So ce56 и CYP51A1 *Mycobacterium tuberculosis* как одной из перспективных мишеней для противотуберкулёзных препаратов нового поколения. На основе анализа электрохимических характеристик электрокатализа ферментных электродов рассчитаны кинетические параметры (константа Михаэлиса, константа каталитическая, эффективность катализа) изоферментов цитохрома P450 по отношению к соответствующим субстратам. Среди оксазолиновых производных 17(20)E-прегнена выявлен эффективный ингибитор электрокаталитической активности CYP17A1, перспективный в качестве лекарственного соединения для лечения рака простаты.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

¹Мокишина Н.Я., ²Пахомова О.А., ³Быковский Д.В., ³Шаталов Г.В.

¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, moksnad@mail.ru

²Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец, pakhomchik@mail.ru

³Воронежский государственный университет, Воронеж, vms159@mail.ru

В условиях современной промышленной индустрии пищевых добавок, медицинских препаратов, кормов и витаминных комплексов, разработка экспрессных и надежных методик определения аминокислот и витаминов в объектах со сложной матрицей без деструкции образцов является актуальной аналитической задачей. Ежегодно расширяется перечень лекарственных форм, содержащих аминокислоты в свободной и связанной форме. Направленное эффективное воздействие препаратов на основе смесей аминокислот и витаминов основано на анаболическом и антиоксидантом эффекте, стимуляции энергообеспечения и регенерации.

Основное направление исследования настоящей работы – изучение экстракции фенилаланина, тирозина, триптофана, гистидина, пролина, метионина, лизина, витаминов группы В из водных сред водорастворимыми полимерами различного состава с целью разработки методик их селективного определения в медицинских объектах. "Зеленая" экстракция (применение в качестве экстрагентов экологически безопасных полимерных материалов) отвечает современным требованиям к методам концентрирования и разделения биологически активных веществ.

Отметим, что наибольший эффект при экстракции алифатических аминокислот достигается в системах на основе сополимеров N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом и N-винилформамида с 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом, синтезированных методом радикальной полимеризации. Для повышения фактора разделения изученных аминокислот в систему водный раствор аминокислот – раствор экстрагента дополнительно вводили хлорид-ионы в концентрации $9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Рассчитанные коэффициенты распределения и степень извлечения аминокислот при экстракции их из смеси позволили разработать методики экстракционно-спектрофотометрического, экстракционно-электрофоретического и экстракционно-потенциометрического селективного определения аналитов в таблетированных лекарственных формах, характеризующиеся экспрессностью и хорошими метрологическими показателями.

Для количественного определения ароматических аминокислот и витаминов группы В в составе лекарственных препаратов применяли системы на основе поли-N-винилпирролидона, поли-N-винилкапролактама, поли-N-винилимидазола и полиакриламида. Полученные экстракты анализировали методами УФ-спектрофотометрии и капиллярного электрофореза. В идентичных условиях получены количественные характеристики разделения аминокислот и витаминов, разработана общая схема анализа.

К эффективным экстрагентам лизина можно отнести сополимер N-винил-формамида с 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом в соотношении 9:1 с величиной характеристической вязкости 0,55 г/дл (20 ° в этаноле). Максимальная степень извлечения лизина (более 97%) достигается при соотношении объемов водной и органической фаз 10:1 и концентрации сополимера 0,24 – 0,3 г/мл. На основе полученных данных разработан надежный способ определения лизина в препаратах лечебного назначения.

Применение магнитных наночастиц для иммунохроматографического анализа X вируса картофеля

Панфёров В.Г.¹, Сафенкова И.В.¹, Разо Ш.^{1,2}, Жердев А.В.¹, Дзантиев Б.Б.¹

1. *Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук. Москва, panferov-vg@mail.ru*
2. *Российский университет дружбы народов. Москва*

Иммунохроматографический анализ (ИХА) основан на формировании комплексов специфичных антител с антигеном и детектировании этих комплексов на мембранной тест-полоске продольного потока. Для проведения ИХА не требуется стационарное оборудование и специальные навыки, метод прост в исполнении и позволяет получить результаты в течение 10-15 минут. Данные преимущества объясняют широкое применение ИХА.

Проведенная работа была направлена на создание методики ИХА, основанной на использовании магнитных наночастиц (МНЧ) и магнитного концентрирования (МК), для высокочувствительной детекции X вируса картофеля (ХВК). ХВК вызывает снижение урожая картофеля до 40% и является одним из наиболее распространенных патогенов картофеля в России. Имеющиеся методы диагностики, основанные на полимеразной цепной реакции и иммуноферментном анализе, непригодны для тестирования в полевых условиях из-за необходимости стационарного оборудования и специальных требований к чистоте реагентов и расходных материалов.

Конъюгаты МНЧ с моноклональными антителами были получены карбодиимидным методом. Для формирования аналитической зоны в ИХА использовали моноклональные и поликлональные антитела к ХВК в концентрации 1 мг/мл. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой был использован для определения концентрации железа в препаратах МНЧ и конъюгатов МНЧ. Установлены условия, обеспечивающие наименьший предел обнаружения ХВК: соотношение антител и МНЧ для иммобилизации (120 мкг антител и 53 нг МНЧ), расход конъюгата на один ИХА (3 нг), продолжительность МК и ИХА (20 минут МК, 10 минут ИХА).

Использованные в работе конъюгаты МНЧ с антителами имеют двойную функцию – визуально детектируемого маркера и средства выделения аналита из пробы. Такой подход сохраняет основные преимущества ИХА (простота в исполнении, быстрота проведения) и позволяет снизить предел обнаружения ХВК и элиминировать матричные эффекты пробы.

В результате использования МК предел обнаружения ИХА был снижен в 6 раз и составил 0,5 нг/мл ХВК как в буфере, так и в растительном экстракте. Разработанный подход снижения предела обнаружения ИХА, основанный на МК, не требует использования дорогостоящего стационарного оборудования, прост в исполнении и не занимает много времени.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-16-04108).

Применение сорбционного концентрирования и его модификации для извлечения биомаркеров сепсиса из сыворотки крови

*Паутова А.К.^{*1,2}, Соболев П.Д.¹, Ревельский А.И.^{1,2}*

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра Аналитической химии, лаборатория Масс-спектрометрии. Россия 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

² *Федеральный научно-клинический центр реаниматологии и реабилитологии, НИИ Общей реаниматологии им. В.А. Неговского, лаборатория Метаболизма при критических состояниях. Россия 107031, Москва, ул. Петровка, д. 25, стр. 2.*

**E-mail: alicepau@mail.ru*

Новым подходом к диагностике сепсиса на ранних стадиях развития является определение ряда фенолкарбоновых кислот (ФКК), которые являются продуктами жизнедеятельности бактерий, вызывающих сепсис. Целью работы являлось исследовать процессы извлечения ФКК из модельных водных растворов и из образцов сывороток крови с применением метода сорбционного концентрирования и микросорбционного концентрирования в шприце, заполненном сорбентом (MEPS), с последующим определением силильных производных этих веществ методом газовой хроматомасс-спектрометрии. В качестве сорбентов использовались силикагель с привитой фазой C18, сверхсшитый полистирол и другие полимерные сорбенты.

Выбранные условия сорбции-десорбции, дериватизации и газо-хроматографического определения позволили обнаружить установленные и предполагаемые низкомолекулярные биомаркеры на уровне содержания их в крови здоровых доноров (94 мкг/л) и выше. Степени извлечения интересующих компонентов с использованием метода MEPS с силикагелем с привитой фазой C18 из водных растворов составили 20-65 % для гидроксированных кислот (фенилмолочная, 4-гидроксibenзойная, 4-гидроксифенилуксусная, 4-гидроксифенилпропановая, гомованилиновая, 4-гидроксифенилмолочная кислоты) и 100% для менее полярных представителей (бензойная, фенилпропановая, коричная кислоты). Степени извлечения ФКК из образцов сыворотки крови здорового добровольца составили 30-70%.

Степени извлечения ФКК после сорбционного концентрирования с применением сорбционных патронов со сверхсшитым полистиролом из водных растворов составили 50-80%. Использование варианта MEPS со сверхсшитым полистиролом позволило извлечь 20-70% ФКК из образцов сыворотки крови.

Показана возможность определения ФКК в сыворотке крови в клинически значимом диапазоне концентраций (94–2250 мкг/л) с применением метода MEPS (C18), что использовано для определения уровня интересующих компонентов в образцах сывороток крови реанимационных больных. Проведено сравнение с результатами, полученными с применением жидкость-жидкостной экстракции, активно используемой в настоящее время для извлечения фенолкарбоновых кислот из образцов сыворотки крови, но имеющей объективные недостатки: длительность пробоподготовки, многостадийность, большие объемы органических растворителей. Новый подход с применением метода MEPS является полуавтоматизированным методом пробоподготовки, позволяющим существенно сократить время анализа и сделать еще один шаг на пути к экспрессному определению ароматических микробных метаболитов в клинической практике.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-15-00110.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ БЛОКСОПОЛИМЕРОМ «ПЛУРОНИК»

¹Мокишина Н.Я., ²Пахомова О.А., ³Шаталов Г.В.

¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
Воронеж, moksnad@mail.ru

²Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец, pakhomchik@mail.ru

³Воронежский государственный университет, Воронеж, vms159@mail.ru

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают неионогенные амфифильные полимеры, способные обратимо изменять конформацию и активность биологических компонентов – липидных мембран, мембранных транспортеров и ферментов. К числу наиболее изученных амфифильных полимеров относятся блоксополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО) состава (ЭО)_x–(ПО)_y–(ЭО)_x, известные под торговыми марками "Полоксамеры" или "Плуроники". В водных растворах молекулы «Плуроников» агрегируют с образованием наноразмерных мицелл, в которые могут быть инкапсулированы витамины для улучшения их растворимости, времени циркуляции в крови и доставки к клеткам органов.

Цель исследования – разработка методик спектрофотометрического и электрофоретического определения аскорбиновой кислоты, рибофлавина-мононуклеотида, тиамин хлоргидрата и никотинамида, включающих экстракционную пробоподготовку с применением «Плуроника-Р-123» в качестве экстрагента.

Концентрации блоксополимера «Плуроник» в водных растворах составляли 0,04-0,09 г/см³. Готовили водно-солевые растворы витаминов в насыщенном растворе сульфата аммония с концентрацией, обеспечивающей наиболее полное выделение полимера в отдельную фазу. В градуированные пробирки помещали растворы определяемых витаминов и водный раствор полимера с разными концентрациями. Количественное определение аскорбиновой кислоты и рибофлавина после их экстракции осуществлено методами спектрофотометрии и люминесцентного анализа, тиамин хлоргидрата и никотинамида – методом капиллярного электрофореза.

В работе были исследованы спектры флуоресценции водных, водно-солевых растворов витаминов С и В₂ и блоксополимера «Плуроник» до и после экстракции при возбуждении длиной волны 405 нм. Спектры люминесценции образцов регистрировали с использованием спектрофлуориметра, созданного на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-UV-VIS (OceanOptics).

При оптимизации условий электрофоретического определения тиамин хлоргидрата и никотинамида подбирали оптимальный состав буферного раствора, тип и концентрацию мицеллообразователя. В ходе работы было изучено влияние различных концентраций мицеллообразующего агента на разделяющую способность боратного буфера, установлены условия экстракционного извлечения никотинамида из витаминных препаратов (состав и pH экстрагента, время, температура).

Предложены наиболее эффективные условия межфазного распределения некоторых водорастворимых витаминов в экстракционных системах на основе блоксополимера: концентрация раствора полимера, соотношение объемов фаз, природа высаливателя. Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения витаминов при различных соотношениях объемов фаз, рекомендованы наиболее эффективные системы для извлечения витаминов из водно-солевых растворов. По итогам сравнительного анализа экстракционной способности растворителей разных классов установлено, что примененный блоксополимер «Плуроник» оказался более эффективным экстрагентом витаминов.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛФОРМАМИДА ДЛЯ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ¹Мошкина Н.Я., ²Пахомова О.А., ³Лавлинская М.С., ³Шаталов Г.В.¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
Воронеж, moksnad@mail.ru²Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец, pakhomchik@mail.ru³Воронежский государственный университет, Воронеж, vms159@mail.ru

Направленное эффективное воздействие препаратов на основе смесей аминокислот основано на анаболическом и антиоксидантом эффекте, стимуляции энергообеспечения и регенерации. Поступление в организм свободных форм аминокислот не сопровождается повышенными энергетическими затратами на расщепление при всасывании, в отличие от белка. Различные области применения аминокислот требуют их определенного качества при ферментационном и химическом синтезе, а также подразумевают разработку высокоэффективных методик раздельного определения аминокислот без деструкции сложных матриц.

В настоящее время в медицине, биотехнологии и других областях науки и техники широко применяются водорастворимые синтетические полимеры, например поли-N-виниламиды. Среди них хорошо изучены поли-N-винилпирролидон и поли-N-винил-капролактан. Не меньший интерес представляет поли-N-винилформамид и сополимеры на его основе, которые отличаются экологической безопасностью, экономической эффективностью, высокой комплексообразующей способностью по отношению к аминокислотам. Ранее эти полимеры успешно применялись нами для экстракции гистидина, метионина и пролина из водных сред, поэтому их применение для извлечения других аминокислот, например, цистина, аспарагина и глутамина, также весьма перспективно.

Цель исследования – изучение возможности применения поли-N-винилформамида, а также сополимера N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом (ВФ-ВДМП) в качестве экстрагентов для раздельного определения аминокислот. Для решения поставленных задач изучена экстракция и раздельное определение цистина, аспарагина и глутамина при различном соотношении равновесных водной и органической фаз и составе полимера. Экстракт анализировали методом капиллярного электрофореза.

По полученным данным можно сделать вывод о том, что для раздельного определения аминокислот наиболее эффективно соотношение водной фазы аминокислот и органической фазы раствора полимера 10:3; при других соотношениях фаз анализируемые вещества извлекаются неэффективно, что не позволяет проводить их количественное определение. Отметим, что сополимер ВФ-ВДМП при любых соотношениях компонентов оказался лучшим экстрагентом, чем поли-N-винилформамид. Оптимальная концентрация экстрагента при соотношении ВФ-ВДМП 9:1 составляет 0,24 – 0,3 г/мл. При увеличении концентрации полимеров выше этого значения не происходит существенного увеличения экстракционных характеристик аминокислот. Это связано с тем, что в водном растворе полимеров образуются ассоциаты, при этом освобождается связанная вода, которая переходит в равновесную водно-солевую фазу. Наиболее высокие коэффициенты распределения цистина, аспарагина и глутамина в системе с водорастворимыми полимерами наблюдаются при характеристической вязкости сополимера 0,34 г/дл (20 °С в этаноле).

В результате направленного поиска стабильных двухфазных систем на основе водорастворимых полимеров предложены эффективные системы на основе N-винил-формамида для раздельного извлечения и экстракционно-электрофоретического определения цистина, аспарагина, глутамина, гистидина, метионина и пролина которые могут быть применены при анализе многокомпонентных аминокислотных смесей.

Экспрессная иммунохроматографическая тест-система для контроля биомаркеров воспалительных процессов

Жердев А.В., Бызова Н.А., Таранова Н.А., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва,

e-mail: taranovana@gmail.com

В современной медицинской практике крайне востребована оценка интенсивности воспалительных процессов, определяющей тяжесть развития заболевания. Традиционно контролируемые биомаркеры – С-реактивный белок (СРБ), кальпротектин, цитокины и др. – чувствительны к различным процессам в организме и не позволяют достоверно оценивать отклик на бактериальные инфекции. В этой связи понятен интерес к прогормону кальцитонина – прокальцитонину (ПКТ), который является специфическим маркером сепсиса.

Из многообразия существующих методов клинической диагностики требованиям экспрессности, простоты проведения анализа, возможности внелабораторного скрининга в наибольшей степени удовлетворяет иммунохроматография. После нанесения пробы (сыворотка или плазма пациента) на тест-полоску происходит связывание антигена с мечеными антителами и движение компонентов пробы и иммунореагентов вдоль полоски под действием капиллярных сил. Проходя через аналитические зоны, содержащие специфические антитела, комплексы аналита и метки связываются с мембраной, что приводит к образованию детектируемого окрашенного «сэндвич»-комплекса иммобилизованные антитела – антиген – антитела – маркер.

Нами осуществлена разработка отечественного экспрессного иммунохроматографического теста для мультипараметрического контроля биомаркеров воспалительных процессов. Тест основан на одновременном определении прокальцитонина и С-реактивного белка. В результате проведенных исследований установлено, что оптимальная концентрация антител в аналитических зонах составляет 2 мг/мл, оптическая плотность каждого из используемых конъюгатов коллоидное золото-антитело – 4 опт. ед. Предложена новая схема повышения чувствительности иммунохроматографии, основанная на увеличении количества колориметрического маркера посредством самосборки функционализированных наночастиц нескольких видов. На примере ПКТ показано 10-кратное снижение предела обнаружения с помощью данного подхода. Разработанная мультиплексная тест-система позволяет определять ПКТ в концентрациях от 0,4 нг/мл и СРБ – от 600 нг/мл. Время анализа – 15 мин. Проведено сравнение результатов использования разработанного теста и коммерческих аналитических систем PCT-Q (BRAHMS), Прокальцитонин-ИФА-Бест (Вектор-Бест). Коэффициент корреляции между значениями концентраций, определяемых двумя методами, составил 0,995.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0061 от 17 июля 2017 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI61317X0061).

Определение полимиксина и колхицина с помощью пьезоэлектрических иммуносенсоров на основе многостенных углеродных нанотрубок

Шукишина Е.И., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк,

E-mail: shukshina_evg@mail.ru

Разработаны высокочувствительные пьезоэлектрические иммуносенсоры для определения колхицина и полимиксина в биологических жидкостях в прямом формате иммуноанализа. Колхицин находит применение в медицине для лечения цирроза печени, подагры, остеоартрита, сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, полимиксин используется в качестве противомикробного средства при инфекционно-воспалительных заболеваниях желудочно-кишечного тракта, сепсисе, менингите и др.

Значительное внимание уделено изучению условий формирования многослойного распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора, сохраняющего устойчивость при многократном применении при анализе биологических сред. На первом этапе осуществляли формирование подложки на основе самоорганизованного слоя 2-амино-3-меркаптопропионовой кислоты, способствующего получению плотного и легкого покрытия с высокой концентрацией поверхностных аминогрупп и обеспечивающего высокую адгезию к поверхности электрода сенсора за счет координационных связей между атомами серы и Au. Затем на поверхность подложки наносили коллоидный раствор предварительно активированных многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), образующих прочные связи как с аминогруппами подложки, так и с аминогруппами белковых молекул антител к полимиксину и колхицину. Отмечено существенное увеличение удельной поверхности сенсора и поверхностной концентрации антител.

Углеродные нанотрубки предварительно обрабатывали концентрированными азотной и серной кислотами в ультразвуковой ванне, а затем проводили активацию карбоксильных групп карбодиимидным методом. Установлены оптимальные концентрации коллоидных растворов УНТ (100 мг/л) и антител (для полимиксина - 15/185 разбавления первичной сыворотки поликлональных антител, для колхицина - 20/180), применяемых на стадии иммобилизации, отвечающих максимальным значениям концентрационной чувствительности.

Определение лекарственных препаратов осуществлялось методом «dip and dry»: на распознающий слой сенсора наносили каплю раствора анализируемой пробы и выдерживали в течение 5 мин до завершения иммунохимической реакции, далее промывали поверхность от не связавшихся реагентов фосфатным буферным раствором (рН=7,2) и высушивали до постоянной массы в токе воздуха при 30 °С. Регистрацию частотного аналитического сигнала осуществляли на воздухе. Для регенерации биослоя после каждого цикла измерений применяли раствор роданида калия. Распознающий слой сенсора позволяет осуществлять до 32 циклов измерений при определении полимиксина и до 30 циклов при определении колхицина.

Правильность определения полимиксина и колхицина проверена методом «введено-найдено». Предел обнаружения полимиксина составляет 60 нг/мл, колхицина – 1 нг/мл, диапазон определяемых содержаний – 90-600 и 8-460 нг/мл, соответственно.

Разработанные сенсоры апробированы при определении колхицина и полимиксина в плазме крови (s_r не превышает 0,04 и 0,006, соответственно). Продолжительность анализа в обоих случаях не превышает 15 мин.

Портативная газовая хроматография для экспрессной геохимической съемки

*Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Карташов Е.В.,
Прямов М.В., Белоносов А.Ю.*

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука
СО РАН, г. Новосибирск*

Особенностью существующих технологий геохимической съёмки с естественными и с искусственными пассивными концентраторами является лабораторный анализ проб, что затратно в условиях больших расстояний Сибири. В докладе приведены результаты исследования и разработки газохроматографического комплекса и методики для экспрессной геохимической съёмки по углеводородам с пассивными концентраторами (ПК) и анализом проб в поле. Для этих целей концентраторы закладывают в грунт на глубину 0,5 - 1 м, выдерживают в течение суток, и содержание накопленных веществ анализируют на портативном поликапиллярном газовом хроматографе (ГХ) типа ЭХО-ФИД с фото-ионизационным детектором и воздухом в качестве газа-носителя. Разработаны концентраторы с высокой проницаемостью в виде трубок с сорбционным слоем из полисилоксана толщиной 90-100 мкм на внутренней поверхности для регистрации ароматических углеводородов (совместно с Институтом катализа СО РАН). Решались задачи: выбор сорбента, защита сорбента от влаги и загрязнений, обеспечение режимов хранения и очистки их перед установкой в грунт. Одновременно решалась задача ввода проб с ПК в газоанализатор.

Сорбционная способность ПК определялась коэффициентом обогащения (КО) в виде отношения амплитуды хроматографического пика вещества при десорбции с концентратора к амплитуде пика при вводе воздуха с концентрацией вещества, при которой происходило накопление вещества на концентраторе.

Измерение КО концентраторов осуществлялось на стенде, обеспечивающим дозирование углеводородов в диапазоне $10 \div 100$ ppb и термостатирование в интервале $+ 25 \div$ минус 25 °С. Использованы аттестованные источники микропотоков бензола, толуола, этилбензола, п-ксилола. Определено, что КО бензола, толуола, п- и м-ксилолов, о-ксилола при одной и той же температуре относятся как 1: 3,4: 19,1 : 26,3 соответственно. Для учета температурной зависимости КО при геохимической съёмки были измерены зависимости КО концентраторов от температуры, приведенные к температуре 25 °С. Например, для бензола $КО_b = 3,6131 \exp(-0,05 t)$, где t – температура концентратора в градусах Цельсия.

Для ввода проб с ПК в ГХ разработаны специальные устройства. Для разделения проб использовали поликапиллярную колонку с фазой SE=30, 0,6 мкм; температура колонки $40 - 190$ °С, погрешность $\pm 0,2$ °С; расход газа-носителя через колонку $40 \text{ см}^3/\text{мин}$; температура устройства ввода 200 °С; время прогрева концентратора $10 - 20$ с; длительность ввода десорбируемой пробы $0,8$ с. С использованием ПК на основе силиконов достигнуты пороги определения при относительной погрешности 15% : по бензолу $0,032$ ppb, по толуолу $0,019$ ppb, по п-ксилолу $0,004$ ppb.

Для очистки ПК перед их установкой в грунт изготовлено портативное десорбирующее устройство с регулируемой температурой ($50 - 250$ °С).

Портативный газохроматографический комплекс и методика испытаны в полевых условиях на Атовском газо-конденсатном месторождении (север Иркутской области), на полуострове Юрунг-Тумус (бухта Нордвиг, Крайний Север Красноярского края), на Тевризском газо-конденсатном месторождении (север Омской области).

**ПРОМЫШЛЕННАЯ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИЯ:
МОНИТОРИНГ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО И
ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ (CO₂, H₂S, RSH)**

Бородин А.В.¹, Давренов Н.М.², Копылов А.А.¹, Ларичкин М.П.², Шакмаев А.А.¹

¹ООО «Инфраспек», г. Санкт-Петербург, info@infraspek.ru /

²ЗАО «Экрос-Инжиниринг», г. Санкт-Петербург, info@ingecros.ru

Производство сжиженного природного газа (СПГ), утилизация попутного нефтяного газа (ПНГ) с современными методами очистки от кислых компонентов: CO₂, H₂S, RSH, являются важными составляющими комплексного освоения месторождений углеводородов Восточной Сибири, Дальнего Востока. Технологии малотоннажного производства СПГ и утилизации ПНГ, включая передвижные установки, позволят эффективно добывать углеводородное сырье и из ранее законсервированных месторождений Европейской части России, например Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, а также интенсифицировать добычу на новых небольших месторождениях, удаленных от основной инфраструктуры.

В мировой практике среди методов очистки углеводородных газов от кислых компонентов основными являются аминовые процессы химической абсорбции, около 80% от общего числа установок в настоящее время. Наиболее «популярные» химические абсорбенты – этаноламины: первичные – моноэтаноламин, вторичные – диэтаноламин и третичные – метилдиэтаноламин (МДЭА), диизопропаноламин. Кроме очистки углеводородных газов от кислых компонентов, аминовая очистка применяется для удаления CO₂ из «синтез-газа», для очистки дымовых газов различных производств от серосодержащих компонентов и снижения парниковых газов в выбросах теплоэнергетики.

В докладе представлены результаты разработки аналитического комплекса для оперативного мониторинга рабочих параметров процесса аминовой очистки природного и попутного нефтяного газов от кислых компонентов.

Аналитический комплекс построен на базе ИК-Фурье спектроскопии (ИКФ).

1. Анализатор аминов на базе ИКФ спектрометра ФСМ с проточной измерительной ячейкой с реализацией метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с ручным отбором и вводом пробы с помощью шприцевого дозатора. Для отбора проб используется зонд оригинальной конструкции.
2. Многоканальная, с коммутацией потоков, автоматизированная газоаналитическая система для контроля параметров технологического потока, непрерывного мониторинга промышленных выбросов.

Контролируемые параметры технологических потоков:

- содержание МДЭА и пиперазина (активатора процесса) в водном растворе;
- кумулятивный индекс продуктов деградации компонентов аминового раствора;
- содержание CO₂, H₂S до и после очистки природного газа, ПНГ;
- содержание загрязняющих веществ в выбросах – газах «регенерации»;
- объемный расход, температура, давление, содержание H₂O в газовом потоке для определения значений мощности и валовых выбросов.

В докладе приведены описание и принципы действия оборудования аналитического комплекса, основные положения методик измерений, включая результаты калибровок, протоколы измерений, оценку метрологических характеристик.

Методика анализа подпочвенного газа при поисках месторождений углеводородов

Гладкий Ю.Г., Гусельникова Л.В., Иванов П.А., Полякова Г.Е.
АО «СНИИГГиМС», Новосибирск, ivanov.pantelei@gmail.com

Прямые геохимические методы поиска залежей углеводородов занимают важное место в комплексе геологоразведочных работ на нефть и газ. В АО «СНИИГГиМС» с начала двухтысячных годов успешно применяется один из таких методов – приповерхностная газогеохимическая съемка. Используется методика проведения работ: по равномерной сетке отбирают пробы подпочвенного грунта, из которых посредством двухстадийной термо-вакуумной дегазации получают образцы газа. Компонентный состав извлеченной из грунта газо-воздушной смеси определяют методом газовой хроматографии.

С поисковой точки зрения интерес представляет, прежде всего, содержание углеводородов (УВ) в пробе, однако важную геологическую информацию несут и некоторые не углеводородные газы. По принятой в институте методике определяют следующие компоненты: He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CO, предельные и непредельные УВ ряда C₁-C₇, бензол [1].

Перечисленный набор УВ компонентов представлен в подпочвенных грунтах в весьма низких концентрациях. Обычно, даже после двухстадийной дегазации, концентрации УВ в полученном газовом образце составляют 10⁻⁷ – 10⁻⁵ % об. Для измерения таких низких содержаний используется технология предварительного концентрирования УВ на обогатительной колонке.

Концентрирование происходит при 0 °С, десорбция – при 250 °С. В этих условиях достигается обогащение пробы в 25-50 раз (в зависимости от количества сорбента в колонке) по этану и более тяжелым УВ. Разделение осуществляется на капиллярной колонке PLOT Al₂O₃/KCl, длиной 50 м, диаметром 0,53 мм. Геологические пробы, как правило, содержат высокомолекулярные загрязнения, поэтому используется схема анализа с предколонкой и обратной продувкой.

Для концентрирования УВ используется специально подобранный сорбент (изначально разрабатывался не для хроматографии). Десятилетний опыт использования показывает, что сорбент не меняет своих свойств при длительной эксплуатации (тысячи образцов), невосприимчив к влаге и загрязнениям.

Методика аттестована и является стандартом организации.

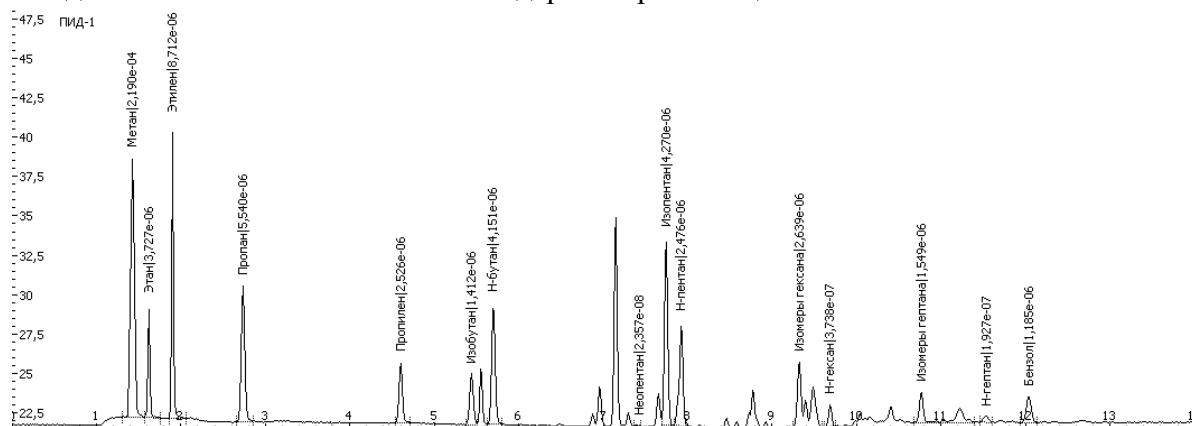


Рис. 1. Типичная хроматограмма образца газовой съемки. Над пиком указана концентрация в объемных процентах.

1. СТО ИГ-26-2011. Методика определения компонентного состава природных газовых смесей хроматографическим методом, 2011 г. Свидетельство № 173/2011-01.00115-08

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Родинков О.В., Москвин Л.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

E-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Поступательное развитие техники хроматографического разделения и детектирования в настоящее время сопровождается всплеском интереса и значительным прогрессом в области методов пробоподготовки. Особенно ярко эта тенденция проявляется в газовой хроматографии, где от выбранного метода пробоподготовки в конечном итоге зависит сама возможность проведения анализа, а также аналитические и метрологические характеристики разработанных методик. Благодаря правильному выбору методов пробоподготовки в газовой хроматографии стало возможным определение широкого круга не только летучих аналитов в разнообразных объектах, не поддающихся прямому газохроматографическому анализу, таких как биологические среды, фармацевтические препараты, корма и продукты питания, упаковочные и строительные материалы, почва и многие другие нелетучие объекты.

Подобно самой аналитической химии развитие инструментальных методов пробоподготовки направлено на автоматизацию и миниатюризацию анализа, повышение его экспрессности и точности. С помощью пробоподготовки в газовой хроматографии достигается:

- расширение круга определяемых веществ и анализируемых объектов;
- снижение пределов обнаружения и упрощение определения аналитов;
- повышение надежности их идентификации.

Особенно велика роль пробоподготовки в газохроматографическом анализе объектов окружающей среды. Определение большинства нормируемых веществ в воздухе и около половины этих веществ в воде и почве проводится в настоящее время с помощью газовой хроматографии. При этом подавляющее большинство газохроматографических методик анализа на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций загрязнителей включает стадию пробоподготовки. К наиболее эффективным и популярным методам пробоподготовки в газовой хроматографии можно отнести динамическую сорбцию, газовую, жидкостную и твердофазную экстракцию и различные их сочетания. Ярко выраженной современной тенденцией является миниатюризация аппаратного оформления различных экстракционных и сорбционных процессов пробоподготовки, что находит отражение в приставке «микро» в названии соответствующих методов. Как правило, эти методы рассчитаны на термодесорбцию аналитов, которая обеспечивает наиболее низкие пределы их обнаружения, причем эта стадия может осуществляться непосредственно в испарителе газового хроматографа.

В отличие от серийно выпускаемых хроматографов, устройства для пробоподготовки довольно часто относятся к категории самодельных (homemade). Как будет показано в докладе, это относится не только к отечественной, но и зарубежной аналитике. При этом некоторые из подобных самодельных устройств обладают уникальными характеристиками. В основной части доклада будут рассмотрены принципы функционирования и сопоставлены аналитические возможности различных инструментальных методов пробоподготовки в газовой хроматографии.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ СБОРОК ЛИНЕЕК ФОТОДЕТЕКТОРОВ

Лабусов В.А.^{1,2,3}, Бехтерев А.В.¹, Путьмаков А.Н.^{1,2}

¹ООО «ВМК-Оптоэлектроника», ²Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
³Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, info@vmk.ru

Предприятие «ВМК-Оптоэлектроника», расположенное в Новосибирском Академгородке, осуществляет разработку, производство, модернизацию и сервисное обслуживание оборудования для оптической спектрометрии с 1991 года [1]. Более тысячи созданных приборов используются для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях России и за рубежом. Ключевую роль в получении качественных результатов анализа играет система регистрации спектров – многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС), включающие гибридную сборку линеек фотодетекторов и электронику для управления сборкой, преобразования выходных сигналов линеек в цифровые значения и передачи их в компьютер, где они обрабатываются программным обеспечением «Атом», которое содержит множество функций, необходимых современному аналитику. Анализаторы МАЭС предназначены для оснащения существующих в аналитических лабораториях оптических спектральных приборов взамен фотопластинок и ФЭУ, а также для создания новых спектрометров. Все спектральные комплексы с МАЭС являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ). На основе спектрометров и источников возбуждения спектров собственной разработки предприятия созданы спектральные комплексы:

- «Гранд-Глобула» и «Экспресс» для прямого анализа порошков и металлических сплавов;
- «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания. На базе этого комплекса с быстродействующим высокочувствительным анализатором МАЭС предприятием производится комплекс сцинтилляционного анализа с пределами обнаружения благородных металлов (БМ) 0,1 г/т и ниже [2]. Кроме их валового содержания, он даёт информацию о количестве частиц с БМ и их распределении по размерам, а также о составе минеральных фаз, содержащих БМ;
- «Гранд-Факел» для экспресс-анализа порошков с использованием двухструйного дугового плазмотрона;
- «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов с возможностью определения неметаллических включений [3];
- «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел подвижного состава железных дорог;
- установка искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС и другие.

Литература

1. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II.
2. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра // Аналитика и контроль, 2017, Т. 21, № 1. С. 6-15.
3. Бокк Д.Н., Лабусов В.А. Способ снижения пределов обнаружения неметаллических включений в металлических сплавах при их определении методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым

возбуждением // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4.
С. 286-293.

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ

Левин А.Д. Садагов А.Ю.

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
оптико-физических измерений», Москва, levin-ad@vniiofi.ru*

Рассматриваются возможности совмещения спектров абсорбции в УФ-видимом диапазоне, флуоресценции и рассеяния для построения «спектральных портретов» веществ и их смесей с применением методов хемометрики. Приводятся примеры использования подобных подходов для идентификации и контроля подлинности пищевой, алкогольной и фармацевтической продукции.

Обращается внимание на активно развиваемые в последние два десятилетия методы синхронного сканирования флуоресценции и резонансного рассеяния света. Представлена информация о разработанном в ФГУП «ВНИИОФИ» спектрофотометре-флуориметре СФФ-2 «Флуоран», позволяющем реализовывать указанные выше методы и подходы, приведены примеры выполненных на нем исследований, указаны направления дальнейшего развития прибора и методик, основанных на построении «спектральных портретов».

Роботизированный комплекс для иммунохроматографической диагностики инфекций

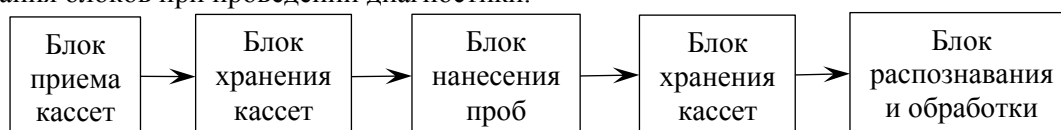
Мороз В.В., Гладышев П.П.

Государственный университет «Дубна», г. Дубна, moroz.uni-dubna@ya.ru

Ранняя диагностика опасных в том числе резистентных инфекций в настоящее время является одним из приоритетных направлений здравоохранения [1]. Концепция контроля и предупреждения биологических угроз Федерального медико-биологического агентства России была взята за основу при разработке аналитической платформы иммунохроматографической диагностики особо опасных и резистентных инфекций на основе протеомных технологий. Такой подход предопределил основные параметры разрабатываемой платформы, а, следовательно, и требования к реализации: автоматизация диагностической техники, использование в качестве флуоресцентных меток биомаркеров коллоидных квантовых точек, разработку тест-системы на конкретные инфекции. Для проведения испытаний и поверки создаваемого комплекса выбран апатогенный для человека вирус болезни Ауески.

Роботизированный комплекс включает в себя перечень блоков, работающих последовательно под управлением встроенного в контроллер *программного обеспечения* (либо ПО на персональном компьютере).

На блок-схеме представлена общая компоновка роботизированного комплекса, последовательность задействования блоков при проведении диагностики.



Основой иммунохроматографических методов анализа являются тест-полоски для определения конкретных анализируемых белков или антигенов. Для работы с роботизированным комплексом необходимо использовать тест-кассеты, содержащие несколько тест-полос. Проектирование многих блоков роботизированного комплекса, габаритные размеры, внутреннее устройство блоков зависит от габаритов тест-кассеты.

Блок нанесения проб и блок распознавания и обработки являются сложными автоматизированными системами и включают в себя несколько подсистем. Так, блок распознавания и обработки содержит подсистемы: подачи и позиционирования кассет, их утилизации, подсистему считывания результатов проведенного анализа – ридер флуоресцентных меток [2], подсистему сохранения результатов.

Роботизированный комплекс выполняет диагностику в циклическом режиме, благодаря чему достигается высокая производительность - система позволяет выполнять до 60 анализов в час, снижает вероятность инфицирования персонала при проведении диагностики за счет высокого уровня автоматизации всех этапов работ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 15-19-00229.

1. ФЦП «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014)» – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://fcp.economy.gov.ru/cgi-bin/cis/fcp.cgi/Fcp/ViewFcp/View/2011/255?yover=2009> (Дата обращения: 10.06.17)

2. Мороз В.В., Ибрагимова С.А., Виноградов В.А., Баулина Л.В., Горшкова Р.М., Гладышев П.П. Флуоресцентный ридер для количественного иммунохроматографического анализа // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез / Сб. ст. по материалам III Всероссийской конференции №1. Краснодар: Изд. «Актив-Юг», 2017. С. 21.

Микрофлюидные газохроматографические системы для анализа природных и техногенных объектов

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Горюнов М.Г., Платонов Вал.И.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, Россия*

E-mail: pia@ssau.ru

Микрофлюидные системы как системы интеграции всех конструктивных узлов аналитической системы на плоской пластине с разветвленной системой каналов, в которых сопряжены все аналитические стадии – отбора, предварительная подготовка пробы, разделение и последующее детектирование компонентов пробы – является одной из наиболее активно развивающихся областей аналитического приборостроения. Благодаря этому стало возможным создания новых аналитических технологий и технических средств, сочетающих в себе передовые достижения подходов и методов из арсенала различных областей науки и техники: химии, физики, математики, микроэлектроники, вычислительной техники и т.д., поскольку только такой системный подход делает возможным создание «умных» приборов, объединяющих в себе передовые мировые технологии. Комплексное использование достижений газовой хроматографии, микроэлектромеханических и микрофлюидных систем стало основой для создания нового поколения портативных аналитических приборов для анализа газовых сред, которые объективно характеризуются не только компактными габаритами, экономичностью ресурсопотребления, но и позволяют повысить экспрессность анализа. В работе рассмотрены основные тенденции развития, принципы функционирования и технологии создания микрофлюидной техники для экспрессного газохроматографического анализа на основании обобщения отечественных и зарубежных научных работ с 1979 г. по настоящее время и показаны перспективы использования микрофлюидных систем в газовом анализе. Для создания микрофлюидных систем на данный момент существуют простые, доступные и недорогие методики, предполагающие формирование микрорельефных конструкций на плоскости кремниевых, стеклянных, металлических и полимерных пластин. Для этих целей могут использоваться планарные и объемные микротехнологии, позволяющие формировать на соответствующей подложке двумерные и трехмерные структуры.

Одной из актуальных проблем проектирования современной микрофлюидики, является повышение удельной поверхности сорбционных частей микрофлюидных устройств, создание пленочных нагревательных элементов, микродетекторов нового поколения. В работе рассмотрены несколько способов включения пористых материалов в микрофлюидные устройства. Помимо химического модифицирования удельную поверхность рабочих камер микрофлюидных систем можно увеличить за счет применения адсорбентов различной дисперсности и химической природы, например нанотрубок, фуллеренов, нанодисперсных оксидов кремния и алюминия, наночастиц золота, наноалмазов.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ УЧЕБНЫХ ЦЕЛЕЙ

Л.Н. Москвин¹, С.К. Савельев^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

*² Балтийский государственный технический университет, Санкт-Петербург,
ssav@x-energo.com*

В практику аналитической химии прочно вошло понятие «инструментальные методы анализа». Как следует из самого термина эти методы в отличие от так называемой «мокрой» аналитической химии предполагают использование специальных инструментов – аналитических приборов.

В связи с акцентом на инструментальные методы в научно-исследовательской и прикладной аналитической деятельности возникли определенные проблемы и в преподавании аналитической химии в университетах. Наши выпускники должны не только знать физико-химические и физические принципы аналитических методов, но и устройство соответствующих аналитических приборов и иметь навыки пользования ими. Отсюда вопрос: Как обеспечить подготовку специалистов, владеющих подобными навыками?

Проблема осложняется по целому ряду причин, начиная с экономических:

Современные сложные аналитические приборы очень дороги и кафедры аналитической химии в большинстве своем не обеспечены необходимыми ресурсами для приобретения приборов даже на принципах важнейших аналитических методов, таких как РФА и АЭС с ИСП для элементного анализа, жидкостные хроматографы и хроматомасс-спектрометры для молекулярного.

Экономические проблемы усугубляются необходимостью иметь на кафедрах высококвалифицированных специалистов, в совершенстве владеющих этими приборами. Кроме того, нужны, как правило, дорогостоящие расходные материалы.

При любой попытке включения в учебные программы химиков-аналитиков специальных семинаров и спецпрактикумов, направленных на подготовку пользователей сложными аналитическими приборами возникают и трудно разрешимые методические проблемы. Допуск студентов к самостоятельной работе на таких приборах чреват досрочной выработкой их проектного ресурса и возрастающей потребностью в ремонте приборов и в запасных деталях к ним. Поэтому необходимы нетрадиционные приемы проведения занятий.

Несмотря на кажущуюся сложность проблемы подготовки специалистов, владеющих сложными аналитическими приборами, ее решение в настоящее время достаточно тривиально и давно найдено для всех случаев, когда изучаемый объект или сложен и недостаточно доступен из экономических соображений или представляет потенциальную опасность для обучающегося и окружающих. В привычных и хорошо известных случаях речь идет об управлении самолетами, кораблями, ракетами, ядерными реакторами. В этих случаях для обучающихся создаются специальные тренажеры, в которых имитируются пульта управления перечисленными объектами, а программное обеспечение к ним позволяет проигрывать все возможные и даже самые маловероятные ситуации, которые могут возникнуть перед оператором. Таким образом, общим решением в подобных случаях является переход от реальной действительности к виртуальной.

Идея создания виртуальных аналитических приборов для учебных целей обсуждалась на последней конференции «Аналитические приборы» и была одобрена НСАХ РАН. Поскольку любая инициатива всегда наказуема, обосновать эту, на тот момент времени еще только гипотетическую идею было поручено кафедре аналитической химии СПбГУ. Сегодня мы предельно кратко расскажем о первых результатах в области создания виртуальных аналитических приборов для учебных целей.

Поскольку все современные аналитические приборы управляются персональными компьютерами, в случае их имитации не потребовалась разработка и изготовление специального пульта управления. Работа свелась к разработке необходимого программного обеспечения. При

отсутствии целевого финансирования этой работы, она была организована на энтузиазме работающих на кафедре специалистов.

Первой разработкой явился «Программный комплекс X-Energo» для обучения рентгенофлуоресцентному анализу. Он обеспечивает ознакомление обучающихся с физическими принципами метода РФА, приобретение основных навыков работы на рентгеновских спектрометрах, освоение метода обработки как на примере модельных спектров, получаемых с помощью программного комплекса, так и реальных спектров, полученных на любых серийно выпускаемых спектрометрах.

В комплексе X-Energo реализованы два типа моделей: стохастическая, построенная на анализе процессов взаимодействия отдельных фотонов излучения со средой, и интегральная, базирующаяся на описании процессов переноса в предположении о том, что излучение распространяется параллельным пучком, выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера и учет процессов рассеяния ограничен однократным взаимодействием. При рассмотрении закономерностей формирования флуоресцентного сигнала по интегральной модели не учитываются эффекты обусловленные фото- и оже-электронами. А при определении сечений взаимодействия не учитываются эффекты, связанные с аномальной дисперсией. В зависимости от решаемой задачи анализ ведется в 1D, 2D или 3D геометрии.

Использованные упрощения в большинстве случаев не являются принципиальными и адекватны реальным процессам, происходящим в приборах.

Работа программного комплекса X-Energo обеспечивается базой атомных констант и сечений взаимодействия для элементов Периодической системы. Используются следующие источники данных: атомные веса - [2], характеристические линии элементов - [3], края поглощения - [4], выход флуоресценции - [5,6], вероятности радиационных переходов и переходов Костера-Кронига - [6,7,8], форм-факторы и сечения взаимодействия - [9,10,11].

Основное предназначение комплекса наиболее полно воплощается в программе моделирования работы спектрометров. При реализации такой программы обеспечивается моделирование как процесса получения спектра исходного излучения, так и последующей трансформации этого спектра при прохождении по тракту измерительного прибора, его взаимодействию с элементами конструкции, исследуемым образцом и детектором. Это обеспечивает получение на выходе результирующего аппаратного спектра. В дополнение к перечисленным моделирующим функциям пользователю предоставляется мощный набор средств обработки спектральных данных предназначенный для извлечения из аппаратного спектра аналитической информации.

Программный комплекс X-Energo в учебном процессе позволяет решать ряд задач, как в лекционных курсах, так и при проведении практических занятий. В первом случае он позволяет включать в них разнообразный иллюстративный материал.

Детально проанализировать процесс формирования аналитического сигнала от момента формирования возбуждающего спектра до получения аппаратного спектра, а также проследить влияние на аналитический сигнал состава пробы.

В настоящее время Комплекс опробован в программе подготовки магистров в Институте химии СПбГУ и используется в бакалаврской и магистерских программах физико-технического факультета Балтийского федерального университета им. И. Канта в г. Калининград.

Этот комплекс

- позволяет широко варьировать учебные задания в практикумах по рентгеновским методам, открывает возможность насытить курсовые и квалификационные работы спектральными данными виртуального и реального эксперимента, увеличить количество получаемых и обрабатываемых данных и вариантов рассматриваемых решений задач.

- производить интерпретацию результатов измерений, полученных как по программе «виртуального спектрометра», реализованной в комплексе, так и экспериментальных данных, полученных на реальных приборах.

ПРОМЫШЛЕННАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ПРИМЕНЕНИЕ ИК ФУРЬЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Бородин А.В., Копылов А.А., Шакмаев А. А.

ООО «Инфраспек», г. Санкт-Петербург, info@infraspек.ru

Промышленная аналитическая химия (Process Analytical Chemistry) активно развивается со второй половины XX века. Вначале, основными заказчиками были нефтехимия, атомная отрасль, металлургия. Теперь, трудно найти область человеческой деятельности, где не требуется динамический, оперативный или анализ в потоке, а также аналитический метод, который не использовался бы для решения данной задачи.

На примере приложений масс-спектрометрии (МС) и инфракрасной (ИК) фурье-спектрометрии показаны различные стратегии аналитического контроля технологических процессов, мониторинга промышленных выбросов:

- off-line: лабораторные методы, универсальные приборы и специализированные анализаторы, экспертный уровень персонала, стандартные методики измерений, простота калибровки и контроля точности измерений;
- at-line: портативные, мобильные («полевые» / in-field) анализаторы, «кнопочное» управление, низкая стоимость владения;
- on-line: стационарные автономные и автоматизированные анализаторы и аналитические комплексы, интегрированные с системами отбора, транспортировки и подготовки пробы, – высокая степень автоматизации;
- in-line: анализаторы интегрированные непосредственно (МС) или с помощью оптоволоконного зонда (ИК) в технологический поток или реактор.

В докладе представлены основные принципы алгоритмов управления и автоматизации, как технологических процессов, так и самих измерительных аналитических систем, включая проблематику метрологии и хеометрики динамических измерений. На простых примерах из аналитической химии обсуждаются перспективы применения машинных «интеллектуальных» и адаптивных алгоритмов управления, а также роль «естественного интеллекта».

В заключении дается экспертная оценка перспективных направлений развития приборостроения для промышленной аналитической химии и необходимости научной и технической кооперации в данной области.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОЧЕНЬ УЗКИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Юрий Каламбет, ООО «Амперсенд», Москва

Юрий Козьмин, Институт биоорганической химии, Москва

*Андрей Самохин, Московский Государственный Университет, Химический факультет,
Москва kalambet@ampersand.ru*

Задача оценки параметров очень узких (менее пяти точек на ширину на половине высоты) особенно актуальна в хромато-масс-спектрометрии. Традиционные методы оценки формы пика, основанные на измерении его высоты, ширины на половине высоты, коэффициента асимметрии, в этом случае работают плохо. Были проанализированы погрешности основных методов интегрирования (прямоугольников, трапеций, Симпсона) и обнаружено, что литературные данные о погрешности методов трапеций и прямоугольников в случае пиков сильно завышены. Методы трапеций и прямоугольников дают несмещенную и чрезвычайно эффективную оценку площади пиков; погрешность метода Симпсона в этом случае выше погрешности методов трапеций и прямоугольников. Предлагается для оценки формы узких пиков использовать математические моменты и/или квантильные меры. Достоверные результаты интегрирования возможно получать при 0.6...1.8 точках на стандартное отклонение пика в зависимости от его формы.

РОЛЬ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Юрий Каламбет, ООО «Амперсанд», Москва

kalambet@ampersand.ru

Программное обеспечение давно превратилось в важнейшую часть хроматографа. Оно решает массу задач, которые ранее выполнялись сложными механическими или электронными устройствами. Рассматриваются различные аспекты интеграции программы с прибором, начиная от интерфейсов взаимодействия блоков прибора, до ведения серий анализов и подготовки отчетной документации. Обсуждается граница, до которой имеет смысл упрощать приборы, передавая их функции программному обеспечению управляющего компьютера. Сравниваются сетевой и локальный варианты реализации системы хранения данных, соответствие требованиям Надлежащей лабораторной практики. Отмечается особая роль научного уровня организации и обработки данных.

Метод РФА ПВОВР – развитие от схемы внешнего источника возбуждения к схеме с расположением образца в поле волновода-резонатора

Лукиянченко Е.М.¹, Егоров В.К.², Руденко В.Н.¹, Егоров Е.В.²,

1 ООО «Полус», С-Петербург Тел. 8 (981) 690-85-88, emluk@mail.ru

2 ИПТМ РАН, Черноголовка

Метод рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения (РФА ПВО) является в настоящее время одним из наиболее эффективных методов элементного анализа материалов[1]. Говоря о развитии рентгенооптических схем ПВО целесообразно рассмотреть генезис рентгенооптических схем от схемы обычного РФА до схемы рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением в схеме с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР). При таком рассмотрении отчетливее выявляются преимущества и достижения на каждом шаге развития метода ПВО. По сравнению с традиционным РФА ПВО в методе РФА ПВОВР осуществляется возбуждение в параллельном пучке, создаваемом плоским волноводом-резонатором рентгеновского излучения (ПРВР) [2]. Волновод – резонатор обеспечивает малорасходящийся поток рентгеновского излучения высокой радиационной плотности, в 10^3 раз превышающий плотность рентгеновского потока, формируемого на выходе обычных формирователей рентгеновского излучения. Уже использование волновода-резонатора в качестве внешнего источника возбуждения, т.е. расположение образца за волноводом-резонатором, в схеме полного внешнего отражения дает преимущества перед традиционной схемой ПВО, - повышение интенсивности аналитического сигнала, возможность манипулирования образцом в потоке возбуждающего излучения. Дальнейшее развитие метода РФА ПВОВР заключается в том, что исследуемый образец располагается прямо в поле волновода-резонатора[3]. Именно расположение образца в поле волновода-резонатора позволяет раскрыть все преимущества, предоставляемые волноводом-резонатором для аналитических целей. В таком виде новый метод РФА ПВО с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР) имеет еще более существенные преимущества по сравнению с традиционной РФА ПВО спектрометрией. Пределы обнаружения, рассчитанные по результатам измерений осадков одноэлементных растворов, соответствуют аналитическому интервалу $(1-5) \cdot 10^{-13}$ г, что существенно ниже уровня этого параметра, декларируемого для традиционных спектрометров РФА ПВО, где пределы обнаружения составляют величину $(1-3) \cdot 10^{-12}$ г. Результаты исследований методом РФА ПВОВР в схеме с расположением образца в поле волновода-резонатора говорят о перспективности метода и широте его возможных применений в научных исследованиях и промышленном анализе, а аппаратная реализация позволяет провести разработку портативного ПВОВР спектрометра с высокими аналитическими характеристиками. Это будет прибор, основанный на нанотехнологических принципах, и применяться будет также для решения нанотехнологических задач в науке и технике. Организация разработки и выпуска прибора позволит решить не только задачу оснащения страны приоритетным прибором, но неизбежно приведет к модернизации смежных областей науки и техники.

1. R Klockenkamper, A. von Bohlen Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods second ed, New Jersey, Wiley, 2015, 519p.

2. Egorov V.K., Egorov E.V./ Spectrochim. Acta B. 2004.V.59. p.1049-1069.

3. Лукиянченко Е.М., Егоров В.К., Руденко В.Н., Егоров Е.К. «Отличительные особенности нового метода РФА в условиях полного внешнего отражения рентгеновского излучения в схеме с плоским волноводом-резонатором», II –ая Всероссийская конф. по аналитической спектроскопии, Краснодар, 27.09 – 03.10 2015г., с.278.

СОВРЕМЕННЫЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ АО НПП «БУРЕВЕСТИК»

А. Д. Гоганов, В. А. Ермолинская, О. А. Иванов, Ю. А. Магдин.

АО НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург, goganov_ad@bourevestnik.spb.ru

С момента образования НПП «Буревестник» в 1959 году началось интенсивное развитие рентгеновского аналитического приборостроения. Это развитие было обусловлено потребностью народного хозяйства в надежных и эффективных приборах – датчиках химического состава технологических продуктов и готовой продукции. В первые годы деятельности НПП «Буревестник» были разработаны и внедрены на промышленных предприятиях приборные линейки, состоящие из вакуумных многоканальных кристалл-дифракционных спектрометров, потоковых пульповых кристалл-дифракционных спектрометров, бескристалльных энергодисперсионных анализаторов на основе газовых пропорциональных и сцинтилляционных счетчиков.

В основу разработок этих приборов заложены физические принципы: применение оптимального источника рентгеновского излучения (РИ), эффективная система регистрации РИ, оригинальные рентгенооптические схемы.

Ключевыми физическими элементами последнего времени явились: эффективные твердотельные детекторы РИ, газовые пропорциональные счетчики оригинальных конструкций, светосильные элементы кристаллооптики, высокотехнологичные рентгенооптические схемы.

На их основе в НПП «Буревестник» выпускаются следующие приборы.

Название и тип прибора	Характеристики аппарата		Области применения
	Диапазон определяемых элементов	Диапазон измеряемых концентраций	
АР-35 WDXRF	от Ca (Z=20) до U (Z=92)	от $n \cdot 10^{-2} \%$ -для пульп от 1 мг/дм ³ -для растворов	Горно-обогатительные предприятия с гидрометаллургической технологией обогащения
АРФ-7 WDXRF	от Co (Z=27) до U (Z=92)	от 0,00015 %	Геолого-поисковые организации
БРА-135F EDXRF	от F (Z=9) до U (Z=92)	от 0,0001 %	Горно-обогатительная, горнодобывающая, нефтехимическая, цементная, ювелирная промышленности, строительство, экология, машиностроение.
АСВ-2 WDXRF	S (Z=16)	от 0,0003 %	Предприятия нефтехимической отрасли, ТЭК
АСЭ-2 EDXRF		от 0,0005 %	

WDXRF – wavelength dispersive XRF (волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные);
EDXRF – energy dispersive XRF (энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные).

Перспективы развития приборного направления рентгеноспектральных аналитических приборов мы связываем с применением техники поляризации возбуждающего РИ и полного внешнего отражения, поликапиллярной оптики, светосильных рентгенооптических схем, а также интеллектуального программно-методического обеспечения.

Рентгеноспектральный потоковый анализатор АР-35 - эффективный инструмент контроля состава продуктов обогатительных фабрик.

А. Д. Гоганов, В. А. Ермолинская, О. А. Иванов, Ю. А. Магдин.

АО НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург, goganov_ad@bourestnik.spb.ru

Современные обогатительные фабрики — высокомеханизированное и автоматизированное предприятие. Эффективное управление и контроль над технологическими процессами переработки полезных ископаемых невозможны без достоверного и непрерывного экспресс-анализа элементного состава продуктов обогащения. Как правило, функции контроля и управления над технологическими процессами реализуют посредством автоматизированных систем аналитического контроля (АСАК), включающих в себя: системы пробоотбора, прободоставки, пробоподготовки, экспресс-анализ состава.

В НПП «Буревестник» разработан рентгеноспектральный потоковый анализатор АР-35 химического состава технологических продуктов (пульп, растворов, суспензий) горно-обогатительных фабрик. АР-35 предназначен для определения методом РФА химических элементов аналитические линии, которых расположены в спектральной области от 0.047 до 0.34 нм (3.7 – 26.4 кэВ). В этом диапазоне расположены К-серии элементов с атомными номерами Z от 20 (Ca) до 51 (Sb), а также значительно менее интенсивные линии L-серий элементов с Z 51 (Sb) до 92 (U).

Диапазон определяемых концентраций в пульпе составляет от $n \cdot 10^{-2}\%$ масс., для растворов от 1 мг/дм³. Количество одновременно определяемых химических элементов – до 7, количество анализируемых продуктов обогащения – до 15.

АР-35 пришел на смену хорошо зарекомендовавшему себя на предприятиях горно-обогатительной промышленности анализатору АР-31. Основными функциональными элементами АР-35 являются: источник рентгеновского излучения (РИ), блоки детектирования РИ, система позиционирования измерительной каретки, стойка автоматизированного управления анализатором, комплект программно-методического обеспечения.

Источник рентгеновского излучения построен на основе твердотельного генератора высокого напряжения и рентгеновской трубки (РТ) БХВ-8 прострельного типа, обеспечивает в автоматическом режиме регулирование высокого напряжения в диапазоне от 5 до 50 кВ при анодном токе до 80 мА. Формирование пучка первичного РИ осуществляется алюминиевым фильтром. В качестве аналитического сигнала используется отношение интенсивностей (К или L серии) линии элемента к интенсивности некогерентно рассеянной $K\alpha$ - линии анода рентгеновской трубки.

Комплект программно-методического обеспечения позволяет осуществлять управление системами анализатора, осуществлять количественный РФА-анализ способами множественной регрессии и способом стандарт-рассеянное излучение, включая учет влияние плотности пульпы на результаты анализа.

В период опытно-промышленной эксплуатации анализатора АР-35 на медно-цинковой руде было установлено, что СКО градуировочных графиков по Cu и Zn соответственно в цинковом и медном концентратах не превышает 0.15%, а среднее значение относительной погрешности измерения концентрации Cu и Zn не превышает 3%отн. Высокая точность измерения концентрации позволяет отказаться от часовых анализов технологических продуктов, что подтверждает эффективность применения анализатора АР-35.

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ И ДРУГИХ АНАЛИТОВ

Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И.

Тверской государственный университет, Тверь, p000797@mail.ru

Реализация неразрушающего способа определения электрофизических параметров в различных объектах становится возможной благодаря созданному нами электролитическому ключу [1]. Этот универсальный ключ состоит из двух стерильных одноразовых шприцов, объемом не менее 5 мл (внутренний диаметр 11,8 мм), заполненных насыщенным раствором хлорида калия в качестве электропроводящего раствора, обеспечивающего контакт анализируемого объекта (корковой части или мякоти ягод, плодов и овощей, а так же биологического объекта) с электродами измерительного прибора, например, кондуктометра или иономера. Измерение необходимых электрофизических параметров осуществляется благодаря тому, что между стандартным измерительным электродом (например, стеклянным электродом, типа ЭСП-01-14, с наружным диаметром 10 мм, для измерения pH или ионселективным электродом на нитраты, типа ЭМК-02), помещенным в один шприц без поршня, и электродом сравнения (например, хлорсеребряным электродом ЭСО-01 с наружным диаметром 10 мм), помещенным в другой шприц без поршня, устанавливается контакт через исследуемый объект с помощью солевого мостика [2]. Предложенный способ отличается тем, что исключается необходимость конструирования и изготовления специальных электродов, а используются типовые одноразовые шприцы и стандартные электроды для потенциометрии и кулонометрии. Кроме того, по предлагаемому способу контакт электродов с содержимым ягод, плодов и овощей обеспечивается через тонкую иглу (например, 0,4 мм), не нарушающую целостность как плодов, овощей, ягод, фруктов, так и биологических объектов. Это исключает попадание внутрь плодов, овощей, ягод, фруктов и других биологических объектов загрязнений, микробов и воздуха, инициирующего окислительные процессы.

Для измерения электросопротивления, которое может свидетельствовать, например, о зрелости ягод, плодов, овощей и фруктов, в исследуемый объект втыкаются шприцы с насыщенным раствором хлорида калия, а вместо поршней шприцов свободно вставляются электроды, которые подключены к кулонометру, фиксирующему электросопротивление содержимого ягод, плодов, овощей и фруктов.

Для определения кислотности (pH) исследуемого объекта или содержания в нем интересующих ионов (например, нитрат-ионов) в электролитический ключ вставляются стандартные измерительный электрод (в один из шприцов) и электрод сравнения (во второй шприц). Электроды подключаются к иономеру, фиксирующему кислотность исследуемого объекта (при использовании измерительного стеклянного электрода) или содержание измеряемых ионов (при использовании ионселективных электродов).

Литература

1. Патент РФ на полезную модель №163512, опубл. 20.07.2016, «Электролитический ключ» / Веселова К.А., Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И.
2. Патент РФ на изобретение №2610207, опубл. 08.02.2017, «Способ определения электрофизических параметров и содержания ионов в ягодах, плодах и овощах» / Веселова К.А., Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И., Сапунова Т.В.

АНАЛИЗ ПЛЕНОК НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ПОДХОДА К ПРОБООТБОРУ

Зуев Б.К., Грибова Е.Д., Полотнянко Н.А., Морозов И.А.

*Государственный университет «Дубна», Московская область, г. Дубна,
zubor127@yandex.ru*

Проблема образования пленок нефти и нефтепродуктов на поверхности природных водоемов, к сожалению, становится все более масштабной и актуальной. Следовательно, разработка и совершенствование аналитических методов получения данных о составе таких пленок, с целью дальнейшей оценки уровня их воздействия на окружающую среду, представляется одной из важнейших современных задач для исследования.

Нами предложен новый тип пробоотборника (зонда) пленок нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Новый подход к пробоотбору основан на переносе органического вещества пленки на внутреннюю поверхность зонда (полого цилиндра, открытого с одной стороны) методом погружения в воду и последующего вытягивания зонда из нее. Площадь поверхности воды, с которой отбирается пленка, определяется внутренним сечением полого цилиндра. С внутренней поверхности цилиндра пленку смывают органическим растворителем (например, с помощью тетрахлорметана) и анализируют. На предлагаемый подход к пробоотбору получен патент на изобретение [1].

Дальнейшее качественное и количественное определение органических веществ, формирующих пленку, после пробоотбора проводили методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Экспериментальные исследования на примере пленок бензинов, моторных масел и дизельного топлива показали возможность определения не только состава и толщины пленок, но и оценки процесса их деградации.

Предлагаемый подход для пробоотбора пленок нефти и нефтепродуктов с водных поверхностей может быть реализован в полевых условиях, а также внедрен в образовательный процесс высших учебных заведений.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ №17-03-00854 А.

Список литературы

Зуев Б.К., Полотнянко Н.А., Воробьева М.Ю., Роговая И.В., Моржухина С.В., Сараева А.Е., Филоненко В.Г., Королева М.В., Травкина А.В. Способ для отбора пленок нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и устройство для его осуществления. Патент РФ, заявитель и правообладатель ГБОУ ВО МО "Ун-т "Дубна", ГЕОХИ РАН.—№ 2604843 от 13.05.2015 г.

Повышение эффективности градуировочных зависимостей использованием обобщенных факторов

С.К. Савельев¹, А.В. Бахтияров², В.А. Зайцев³

1 Балтийский государственный технический университет, Санкт-Петербург,

2 ООО «Прецизионные технологии», Санкт-Петербург

*3. Заполярный Филиал ОАО «ГМК «Норильский никель», г.Норильск
ssav@x-energo.com*

Методы обработки данных, построенные на градуировочных зависимостях являются одним из ключевых элементов современных методик интерпретации данных. В частности такие приемы широко используются в РФА.

В случае многокомпонентных систем построение градуировочных зависимостей сталкивается с серьезными проблемами, обусловленными необходимостью выполнения операций в пространстве значительного количества факторов, число которых может приближаться к двум десяткам. Указанные проблемы обусловлены как трудностью сбора достаточного набора сертифицированных стандартных образцов эффективно покрывающих факторное пространство, так и проблемами, связанными с неопределенностями в результатах измерений этих образцов и распространением этих неопределенностей на собственно градуировочную зависимость и результаты ее применения при определении содержаний в рабочих образцах.

В ряде ситуаций разрешением указанных трудностей может быть переход от изначального пространства в пространство более низкой размерности, построенное на основе комплексных факторов.

Примером такого эффективного преобразования может быть хорошо известный способ стандарта-фона.

В докладе представлено применение Модифицированного способа стандарта-фона для анализа комплекса продуктов переработки руд драгоценных металлов. Продемонстрирована высокая эффективность данного способа, которая была достигнута за счет снижения размерности факторного пространства. Проанализированы возможности и ограничения, связанные с использованием данного подхода.

Оценка реального рабочего диапазона спектрофотометра в абсорбционной спектрометрии

Туров Ю.П., Лазарев Д.А.

Сургутский государственный университет, Сургут, yuri_tom@rambler.ru

При выполнении измерений в количественной спектрофотометрии подбор необходимых концентраций растворов осуществляют прежде всего с учетом паспортного рабочего диапазона прибора по шкале оптических плотностей. Однако получаемое значение оптической плотности является результатом математической обработки первичных измеряемых характеристик - интенсивностей световых потоков, прошедших через рабочий раствор и раствор сравнения. Поглощение растворов неравномерно по спектральному диапазону, а чувствительность детектора нелинейна по спектру. Паспортные характеристики приборных погрешностей, как правило, приводятся только для некоторых участков спектра и для конкретных значений оптических плотностей. Встроенные программы математической обработки сигналов детектора, включая и цифровую фильтрацию, избавляют оператора от необходимости учитывать эти нелинейности и способны создать иллюзию высокого качества результатов эксперимента.

Сопоставление спектров поглощения одних и тех же образцов, полученных на разных приборах с различными оптическими схемами монохроматоров и различными детекторами показало, что расчеты состава растворов с использованием полученных спектров, могут различаться в несколько раз.

Проведенные нами исследования зависимости реальных погрешностей измерений от спектрального диапазона и фактических значений измеренных оптических плотностей показали, что эти погрешности могут превышать паспортные в несколько раз. Поэтому при использовании абсорбционной спектрофотометрии для количественных измерений необходима предварительная оценка реальных погрешностей для каждой исследуемой системы или конкретного набора образцов - с учетом пропускания образцов сравнения, реальных характеристик спектральной чувствительности детектора (которая может изменяться со временем), возможных межмолекулярных взаимодействий в растворах и других причин отклонения оптических свойств исследуемой системы от основного закона светопоглощения.

Исчерпывающие возможности масс-спектрометрического анализа с ИСП Thermo Scientific

Лейкин Алексей Юрьевич

*Московское представительство «Интертек Трейдинг Корпорейшн»,
г. Москва, ayl@intertech-corp.ru*

В докладе приведена информация о линейке масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой производства фирмы Thermo Scientific для решения широкого круга задач. Особое внимание уделено квадрупольному ИСП-масс-спектрометру с реакционно-столкновительной ячейкой iCAP RQ и новейшему ИСП-МС с тройным квадруполем (ИСП-МС/МС) iCAP TQ. Приведена общая информация по характеристикам и возможностям приборов и примерам решения актуальных практических задач в различных областях – геологии, металлургии, атомной отрасли.

Потери энергии электронов на тормозное излучение как внутренний стандарт при электронно-зондовом микроанализе с применением ЭДС

Н.С. Карманов¹, С.В. Канакин², Ю.Г. Лаврентьев¹

¹ИГМ СО РАН им В.С. Соболева, г. Новосибирск, krm@igm.nsc.ru;

²ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ, skan_61@mail.ru.

Нами предлагается в качестве внутреннего стандарта при безэталоном СЭМ/ЭДС анализе использовать интегральную интенсивность тормозного излучения, выражающуюся в следующем

виде: $I_E = \int_0^{E_0} I E dE$. Очевидно, этот интеграл пропорционален **потерям энергии электронов на**

тормозное излучение в мишени и зависит как от состава образца, так и условий анализа. В качестве базовой зависимости при моделировании тормозного излучения использовали формулу Крамерса, модифицированную Данкамбом с соавторами [1]

$$I = k Z \cdot F(Z, E_0) \cdot (E_0/E - 1)^{P(Z, E_0)},$$

где I — количество излученных рентгеновских квантов с энергией E ; k — коэффициент пропорциональности, зависящий от тока электронного пучка и телесного угла сбора рентгеновского излучения; F и P — параметры, зависящие от эффективного атомного номера мишени (образца) Z и энергии электронов E_0 . На основе обработки спектров 56 образцов ($Z = 4 - 83$), зарегистрированных при ускоряющем напряжении 10, 15, 20 и 25 кВ (система микроанализа INCA Energy 450 Xmax-80 на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3, ИГМ СО РАН), установлены зависимости параметров F и P от эффективного атомного номера мишени и энергии электронов. Оба параметра аппроксимируются функцией одного и того же вида $a + b \exp(cZ)$ со своими параметрами a , b и c , в общем случае зависящими от ускоряющего напряжения. После подстановки выражения для I в интеграл получаем: $I_E = kZF \frac{\pi E_0^2 P(P-1)}{2 \sin(\pi(P-1))}$. Таким образом, эта

величина, при прочих равных условиях, является мерой тока пучка, который в электронных микроскопах часто не стабилизирован и не измеряется, а также телесного угла сбора рентгеновского излучения, который зависит от расстояния между излучающей точкой и коллиматором детектора, и также трудно контролируем. Зависимость I_E от Z для однокомпонентных мишеней хорошо аппроксимируется модельной функцией вида $A \cdot (Z+B)^C$ с коэффициентом детерминированности R^2 не ниже 0.9996 для всех 4-х значений E_0 . Максимальное отклонение интегральной интенсивности от модельной функции в 96 % случаев не превышает 2 % при относительном среднеквадратическом отклонении менее 1 %.

Для многокомпонентных мишеней большую проблему представляет вычисление эффективного атомного номера мишени. Из рассмотренных методов оценки атомного номера (усреднение с массовыми и атомными долями, среднегеометрическое с массовыми долями, модифицированная электронная доля) лучший результат обеспечивает вычисление эффективного атомного номера с применением модифицированной электронной доли по Donovanу и Pingitore [2]. Отклонение от модельной кривой для многокомпонентных мишеней в среднем примерно в 2 раза выше, чем для однокомпонентных мишеней, что требует дальнейшего совершенствования метода расчёта эффективного атомного номера.

Работа выполнена по теме Госбюджетного задания № 0330-2016-0013.

1. Duncumb P., Barkshire I., Statham P. *Microsc. Microanal.* 2001, **7**, pp 341–355.
2. Donovan J.J., Pingitore N.E. *Microsc. Microanal.* 2002, **8**, pp 429–436

ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОГО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Лукьянченко Е.М

ООО «Полюс», С.-Петербург, +7 (981) 690-85-88, emluk@mail.ru

В начале 2000-х годов завершился период развития рентгеноспектральной аппаратуры, который можно назвать периодом развития элементной базы метода [1]. За предыдущие 15-20 лет был решен ряд давних насущных вопросов рентгеноспектрального приборостроения. В первую очередь, в этот период была окончательно решена проблема создания малогабаритных полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения ППД и созданы детекторы SDD, большой площади с высокой нагрузочной способностью до 10^5 имп/сек с сохранением высокого энергетического разрешения порядка 135 эВ. Решены вопросы быстродействия регистрирующих систем и цифровой обработки импульсов. Технологически решен вопрос создания многослойных интерференционных диспергирующих систем, - МИСов. Появились малогабаритные элементы автоматики и вычислительной техники. В руках разработчиков появились конструктивно завершенные малогабаритные составляющие рентгеноспектрального прибора.

В настоящее время тенденции развития рентгеноспектрального приборостроения основываются на реализации эффектов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом: фильтрация, монохроматизация, фокусирование рентгеновского излучения, поляризация, геометрия полного внешнего отражения. Использование этих эффектов повышает контрастность аналитического сигнала на один-два порядка и соответственно снижает предел обнаружения. Создание оригинальных рентгенооптических схем, реализующих эти эффекты, - вопрос лидирования в этой области приборостроения.

Свидетельствами этой тенденции являются приборы зарубежных фирм, появившиеся на рынке за последнее время, - это приборы с монохроматизацией и фокусировкой первичного излучения системой двоякоизогнутых кристаллов-анализаторов фирмы XOS, США и прибор MESA 720, фирмы Horiba, сочетающий монохроматизацию и поляризацию первичного излучения. Это перспективные направления развития рентгеноспектрального приборостроения.

Следует отметить, что эти приборы используют идеи, разработанные в 70-80 годы, и в значительной мере приоритет этих исследований принадлежит отечественным ученым [2]. Это обстоятельство требует пристального внимания отечественных приборостроителей с точки зрения преемственности идей и использования сохранившихся технологических наработок, и при этом следует учесть, что и сейчас у нас в стране ведутся успешные исследования в этих областях [3].

Особое место в ряду перспективных направлений занимают приборы с геометрией полного внешнего отражения. Здесь у нас ведутся приоритетные работы по формированию метода полного внешнего отражения в схеме с волноводом-резонатором.

Литература

1. Лукьянченко Е.М. «Особенности развития рентгеноспектрального приборостроения за последние 15-20 лет.» VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу, 19-23 сентября 2011 г., Тезисы конференции, с.43.
2. Анисович К.В., Лукьянченко Е.М., Васильев В.В., «Оценка размеров рентгеновского зонда при фокусировке излучения двоякоизогнутым кристаллом-монохроматором» Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып.33, 1984 г., с.59-67.
3. Жалсараев Б.Ж. Многофункциональный спектрометр «Полярон», VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу, 19-23 сентября 2011 г., Тезисы конференции, с.38.

Рентгенофлуоресцентный анализ металлических изделий*Ревенко А.Г.**Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, xray@crust.irk.ru*

Представлен обзор современного состояния проблемы применения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для характеристики металлических изделий. Металлургическая промышленность - это комплекс предприятий по добыче и обогащению руд чёрных и цветных металлов, а также и нерудных материалов; по производству чугуна, стали, проката, стальных труб, метизов, ферросплавов, огнеупоров, кокса; цветных металлов - Al, Cu, Ni, Ti, Co, Pb, Zn, Sn, Sb, Hg, W, Mo, Nb, Ta, РЗЭ; по обработке цветных металлов; по производству твердосплавной, углеродной продукции; по переработке лома и отходов металлов. В последние десятилетия РФА широко используется для контроля технологических процессов в металлургии и определения химического состава металлических изделий из-за неразрушающего характера, простоты использования и относительно низкой стоимости одного элементного определения. РФА вносит существенный вклад в изучение проблем, связанных с металлургией. Однако информация об этом разбросана в большом количестве периодических изданий. Так, публикации из более чем 30 журналов были рассмотрены только при подготовке настоящего доклада. Более половины всех статей были опубликованы в пяти журналах: "J. of Archaeological Science", "Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B", "Archaeometry", "Microchemical J.", "Spectrochim. Acta, B".

В докладе обсуждены наиболее важные достижения, связанные с особенностями РФА. Теоретическое моделирование матричных эффектов и оценка ошибок из-за изменений химического состава образцов с использованием теоретических интенсивностей флуоресценции рентгеновского излучения широко используется в ведущих лабораториях при разработке методик РФА. Следует отметить, что основой этого подхода является исследование проф. Н.Ф. Лосева, Г.В. Павлинского, В.П. Афонина и др. [1-4]. В докладе представлены оценки теоретических интенсивностей аналитических линий некоторых элементов, определяемых в разных сплавах, а также интенсивностей когерентного и некогерентно рассеянного характеристического излучения рентгеновских трубок (см. [5], процедура расчета). Приведены рекомендации по выбору способов, учитывающих матричные эффекты при анализе определенных типов сплавов с помощью РФА. Такие оценки сделаны для латунных и бронзовых образцов, сталей, сплавов золота и серебра. Многие исследователи внесли свой вклад в решение проблемы разработки вариантов методик РФА для минимизации числа требуемых стандартных образцов состава. Перспективным подходом для решения этой проблемы является применение способа фундаментальных параметров.

Приведены примеры использования РФА для изучения ряда практических проблем в металлургии и археологии на основе последних публикаций. Обсуждаются особенности определения толщины и состава тонких металлических пленок РФА.

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. 1969. М.: Наука, 336 с.
2. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. 1984. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 227 с.
3. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. ВО "Наука", Сиб. издательская фирма, 1994. 264 с.
4. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 240 с.
5. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 231-246.

Применение алгоритма модифицированного метода стандарта-фона для анализа содержания мышьяка в горных породах

Артамонов Д.О.

АО «СНИИГГиМС», Новосибирск, artamonov@sniiggims.ru

Предложенный авторами [1, 2] модифицированный способ стандарта-фона (МССФ) применен для анализа содержания мышьяка в горных породах. Теоретическое обоснование МССФ основывается на применении аналитического параметра R , являющегося отношением удельной интенсивности аналитической линии определяемого элемента к интенсивности некогерентно рассеянного излучения линии анода рентгеновской трубки. Корреляция величины R с интенсивностями определяемого элемента, мешающих элементов и некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки позволяет получить единое уравнение расчета содержания элемента для всех литотипов горных пород.

Имеющиеся в распоряжении лаборатории АО «СНИИГГиМС» стандартные образцы состава с аттестованным содержанием мышьяка представлены, в основном, рудами различного состава, концентратами и хвостами флотации. Применение МССФ позволило построить единую градуировку для всех имеющихся стандартных образцов во всем диапазоне определяемых концентраций, тем самым применить калибровку по рудам для анализа горных пород.

Анализ реализован на кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре ARL Optim'X с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (50 кВ, 1 мА). Совместно с мышьяком определяются также Pb, Rb, Cu, Zn, Sr, W. Уравнения МССФ составлены для всех 7 определяемых элементов по измерениям 57 градуировочных проб. Проведено успешное сравнение результатов анализа предложенным методом партии геологических проб с данными оптико-эмиссионного спектрального анализа в дуговом разряде и с данными ИСП-АЭС.

1. Патент РФ №2240543. 2004. Способ рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава вещества. // Макарова Т.А., Бахтиаров А.В., Зайцев В.А. Приоритет от 17.10.2002
2. Бахтиаров А.В., Савельев С.К., Зайцев В.А., Сапунов Р.В. Методика рентгенофлуоресцентного анализа продуктов металлургического производства драгоценных металлов по алгоритму модифицированного способа стандарта-фона // Тезисы VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2014. — С. 14.

Исследование предметов изобразительного искусства методом рентгеновского микроанализа

Бахвалова Е.В., Бахвалов А.С.

АО «Научные приборы», bakhvalova@sinstr.ru

Исследование предметов искусства с целью сохранения, реставрации, атрибуции и экспертизы представляет собой сложный комплекс работ и в настоящее время требует проведения технико-технологического исследования с применением самого современного физико-химического оборудования. Будучи неразрушающим и экспрессным рентгенофлуоресцентный анализ уже широко используется при решении задач атрибуции и экспертизы, например, при определении красочных слоев. Однако в ряде случаев этого может быть недостаточно для получения полной информации.

Микроскоп-микрозонд РАМ-30μ позволяет проводить исследования объектов методами оптической микроскопии, рентгенографии и локального рентгенофлуоресцентного элементного микроанализа с возможностью элементного картирования.

Нами были исследованы две иконы на доске: Иисуса и Богоматери с Младенцем, а также навершие рукоятей мечей эпохи викингов.

На поверхности иконы с изображением Богоматери и младенца можно увидеть множество дефектов, однако верхний красочный слой ровный и не наблюдается каких-либо искажений в цветовой палитре. При этом на распределении интенсивностей элементов наблюдаются артефакты на лице и руках Богоматери, а также на лице младенца. Скорее всего это связано с реставрационными работами: несмотря на хорошо подобранные цвета пигментов, их состав значительно отличается от оригинала. Таким образом на произведениях искусства можно точно выявить следы реставрации.

На иконе с изображением Христа также определен состав красочных слоев. Сопоставляя распределения железа, марганца, калия и кальция вблизи трещин красочного слоя можно также предположить, что икона подвергалась реставрации.

Следует отметить еще один артефакт. В доске иконы наблюдаются отверстия. Рядом с этими отверстиями значительные содержания меди и цинка, что может свидетельствовать о длительном хранении иконы в окладе, прибитом медно-цинковыми гвоздями: с течением времени медь и цинк диффундировали в дерево доски.

Навершие рукояти меча эпохи викингов из археологической коллекции с памятника Ристиниеми 1 длительное время подвергалось неблагоприятному воздействию окружающей среды, в результате чего вся поверхность оказалась скрыта под слоем коррозии. Выявить следы инкрустации удалось при исследовании на микроскопе-микрозонде РАМ-30μ. По картограмме распределения серебра, меди и золота отчетливо можно было определить характер сохранившегося орнамента на поверхности навершия, а также состав и способ нанесения инкрустации без необратимого вмешательства в структуру памятника.

Таким образом, нами была получена информация не только о составе красочных слоев, но и о зонах реставрации, а также о наличии оклада одной из икон. Выявление следов инкрустации значительно упрощает работу археологам и реставраторам при восстановлении исторических памятников.

ВЛИЯНИЕ ТОРМОЗНОГО СПЕКТРА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ (МНОГОФАЗНЫХ) СИСТЕМАХ

Борисовский С.Е., Таскаев В.И., Ковальчук Е.В.

ИГЕМ РАН, Москва, bor@igem.ru

Для современных микроанализаторов с волновой дисперсией, характеризующихся высокой стабильностью при работе с большими токами и наличием светосильных кристалл-анализаторов стали достижимы пределы обнаружения элементов от нескольких десятков ppm, а в отдельных случаях от единиц ppm [1]. При определении таких низких концентраций решающее значение на правильность анализа начинают приобретать факторы, которые обычно не принимаются в расчет при рутинном анализе. К числу таких факторов относится флуоресцентное возбуждение *тормозным спектром* элементов соседних фаз другого состава.

Флуоресцентное возбуждение элементов соседней фазы *характеристическим* рентгеновским излучением, сгенерированным в исследуемой фазе в непосредственной близости от контакта (несколько десятков микрон), явление достаточно известное и, как правило, учитывается опытным оператором. При тех же условиях вклад флуоресцентного возбуждения элементов соседней фазы тормозным спектром имеет тот же порядок [2], хотя в практике микрозондового анализа практически не принимается в расчет.

Нами была изучена гетерогенная система пирит-золото, полученная методом синтеза в расплаве хлоридов. Синтез осуществлялся в таких условиях, чтобы исключить появления в пирите золота в виде твердого раствора в количестве больше единиц ppm [3]. На примере гетерогенной границы пирит-золото показано, что для аналитической линии AuLa за счет флуоресцентного возбуждения тормозным спектром фиксируется ложное содержание золота в пирите, начиная с расстояния 45 микрон от края границы. Предел обнаружения для линии AuLa и кристалла LIFH с достоверностью 99% составил 120 ppm. Максимальное содержание кажущегося золота в пирите непосредственно на границе для линии AuLa составило 4450 ppm. Для аналитической линии AuMa при том же токе и времени экспозиции кажущееся содержание золота регистрировалось, начиная с расстояния 10 микрон от края границы. Предел обнаружения для линии AuMa и кристалла PETH с достоверностью 99% составил 65 ppm. Максимальное содержание кажущегося золота в пирите непосредственно на границе для линии AuMa составило 460 ppm.

Из приведенного выше примера следует, что в *гетерогенных системах* при определении малых концентраций методом электронно-зондового микроанализа необходимо учитывать влияние тормозного спектра на результаты анализа.

1. Batanova V.G., Sobolev A.V., Kuzmin D.V. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chemical Geology* 419 (2015), p. 149–157
2. Гимельфарб Ф.А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. М.: Металлургия, 1986, 152 с.
3. Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V. and Mokhov A.V. X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system. *American Mineralogist*, Volume 102, pages 1057–1065, 2017

Изменение интенсивности хлора и серы при РФА горных пород

*Борходоев В.Я.**Северо-Восточный комплексный НИИ ДВО РАН, Магадан, borkhodoev_v@neisri.ru*

Изменение интенсивности рентгеновской флуоресценции $K\alpha$ -линии Cl и S во время РФА горных пород усложняют их количественное определение.

Измерения проведены на спектрометре S4 Pioneer в вакуумном режиме. Излучение $K\alpha$ -линий Cl и S возбуждали с помощью рентгеновской трубки с Rh-анодом (напряжение 30 кВ, ток 65 мА). Использованы кристалл-анализатор PET, коллиматор $0,46^\circ$ и проточный детектор. Образцы – таблетки из смеси 5 г порошковой пробы и 2,5 г связующего WAX, спрессованные при усилии 200 кН. Время измерения ~ 10 мин.

Измерены образцы Мл-9 – монцодиорит и Мр-1 – гранит. Для Мл-9 проведены 4 серии по 10 измерений в каждой. Общая продолжительность измерений образца составила 6,5 ч. Между сериями были перерывы разной продолжительности, когда образец находился в атмосфере. Для образца Мр-1 проведены 6 серий измерений. Общая продолжительность измерений составила 10,3 ч. Между сериями также были перерывы. Результаты измерений $K\alpha$ -линий Cl и S от Мл-9 и Мр-1 приведены на рис. 1, 2. Графики показывают рост интенсивностей излучения только во время измерения. После 4-х серий измерений образец Мр-1 перевернули и продолжили измерения с обратной стороны. Интенсивность $ClK\alpha$ -линии с обратной стороны образца стала ниже начального уровня интенсивности в 1-й серии измерений, а $SK\alpha$ -линии осталась на том же уровне. В дальнейших измерениях интенсивности возрастают. Этот опыт явно демонстрирует направленный дрейф атомов Cl и S в поверхностную область образца, облучаемую первичным рентгеновским излучением.

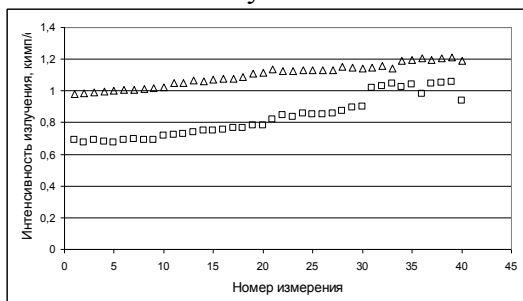


Рис. 1. Измерение образца Мл-9: квадрат $ClK\alpha$ -линии; треугольник $SK\alpha$ -линии.

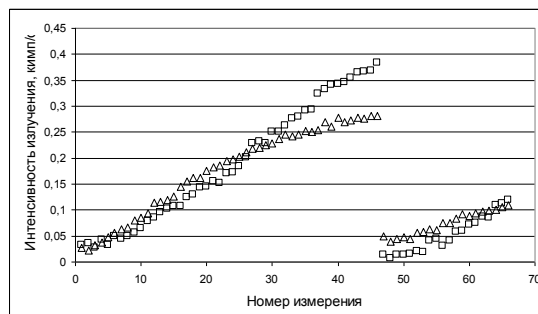


Рис. 2. Измерение образца Мр-1: квадрат $ClK\alpha$ -линии; треугольник $SK\alpha$ -линии.

Предложен следующий механизм дрейфа ионов Cl^- и S^{2-} . В гранитоидах Cl в основном находится в биотите, изоморфно замещая $(OH)^-$ [1], а S - в сульфидах, образующих микроскопические и субмикроскопические выделения [2]. Первичное рентгеновское излучение ионизирует Cl и S. Фотоны выбивают часть ионов за пределы образца, поэтому приповерхностный слой приобретает положительный потенциал. Под действием этого потенциала, во-первых, вылетевшие отрицательные ионы возвращаются в образец, во-вторых, ионы из глубинных слоев притягиваются к поверхности образца, что приводит к их концентрации в этой области.

1. Колесниченко П.П., Найбородин В.И., Приставко В.А., Борходоев В.Я. Распределение хлора в позднемезозойских гранитоидах и рудных месторождениях Северо-Востока СССР // Известия АН СССР, серия геологическая. 1982. №5. С. 35-45.
2. Загрузина И.А., Ефремов Г.М., Ли В.Н. Азот, сера и углерод в гранитоидах Северо-Востока СССР // Зап. Росс. минералогического общества. 1979. Ч. 108. Вып. 1. С. 65.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ПРОИЗВОЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ, ПОРОШКОВ, РАСТВОРОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ, ИСКЛЮЧАЮЩИЙ ЭТАЛОНИРОВАНИЕ И МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Ильин Н.П., Григорьева И.В., Новикова М.П.

А О Научно-производственное предприятие «КВАНТ», Москва.

Рассмотрены особенности метода РФА в тонких слоях при отсутствии стандартов. В методе исключена проблема эталонирования и учета взаимных влияний компонентов.

В ряде публикаций по анализу в тонких слоях необходимые методические условия не выполняются и анализируются «ненасыщенные» слои, требующие введения поправок.

В [1..2] ... рассмотрены новые приемы получения слоев, измерения их толщин, расчета концентраций.

Вводится новое понятие « тонкий слой » в РФА.

Предложен способ получения тонких слоев с любых образцов.

Аналитическим сигналом является отношение интенсивностей I_i / I_j линий пары компонентов.

Снимается 3 - 4 слоя, их толщины **d** определяются как $I_{тс} / I_{масс}$.

Вводится поправка на излучение подложки $I_{п}$.

По уравнению линейной регрессии $(I_i / I_j)_{испр.} - \mathbf{d}$ определяется коэффициент корреляции **Г** измерений пары элементов. Отрезок **А** определяет отношение интенсивностей линий пары элементов в слое «нулевой» толщины.

Введен коэффициент относительных интенсивностей K_{ij} , определяемый на чистых элементах и табулированный.

Аналогичные расчеты проводятся для всех $(n - 1)$ элементов по отношению к одному элементу сравнения.

Получено линейное уравнение для расчета атомных концентраций по относительным интенсивностям I_i / I_j и постоянным коэффициентом K_{ij} :

$$(I_1 / I_j) \times k_{j1} + (I_2 / I_j) \times k_{j2} + \dots + (I_{n-1} / I_j) \times k_{jn-1} + 1 = 1 / a_j.$$

По уравнению определяется a_j

Остальные элементы рассчитываются по формуле : $a_i = a_j \times (I_i / I_j) \times k_{ji}$

В таблице приведены результаты анализа нержавеющей стали X18H9 в шлифе и тонких слоях. Только в слое « нулевой» толщины получен правильный результат. Отклонение по толщине на 3% приводит к изменению результатов для Cr на 13 % отн.

Образец	Fe %	Ni %	Cr %	Mn %
Шлиф	68,8	4,8	26,2	0,24
Тон.сл.d – 0,03	71,1	9,82	18,92	0,37
Тон.сл. d – 0,00	70,8	9,78	16,8	0,7
ГОСТ 5632 - 72	Основа	8,0 – 10,0	17,0 – 19,0	< 2 %

В докладе рассматриваются примеры анализов многокомпонентных образцов произвольной формы и размеров сталей, сплавов цветных металлов, а также порошков и растворов по единой методике.

- 1.Ильин Н.П. Заводская лаборатория. Диагностика материалов.№ 9.2007.Том 73.с. 17 – 25.
- 2.Ильин Н.П. Журнал аналитической химии, 201, том 66, № 10, с. 1012-1035.

Контроль распределения элементов в волоконных световодах и материалах для них

*Исхакова Л.Д., Милович Ф.О., Лаврищев С.Е.
ИЦВО РАН, Москва, Ldisk@fo.gpi.ru*

Контроль элементного состава в волоконных световодах (ВС) и материалах для них необходим для создания ВС с высокими оптическими характеристиками. Аналитическая электронная микроскопия является эффективным инструментом для контроля объектов микронных размеров со сложным составом, таких как ВС, из-за возможности проводить анализ элементов от бора до урана в широком диапазоне концентраций с высоким пространственным разрешением ($\sim 1\mu$). Цель данной работы состояла в установлении элементного состава и неоднородностей в волоконных световодах и материалах для них с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Исследуемые объекты были получены методами MCVD, FCVD и «powder-in-tube» и представляли собой пористые слои, предназначенные для пропитки растворами ионов-активаторов, преформы для вытяжки ВС (диаметр сердцевин до 1200μ) и световоды с внешним диаметром 125μ и 250μ и диаметром сердцевины $5-30\mu$ (рисунок). Состав сердцевины соответствовал силикатным стёклам, в которых легирующими компонентами были Al_2O_3 , GeO_2 и P_2O_5 , а ионами-активаторами являлись редкоземельные элементы, висмут и р-элементы.

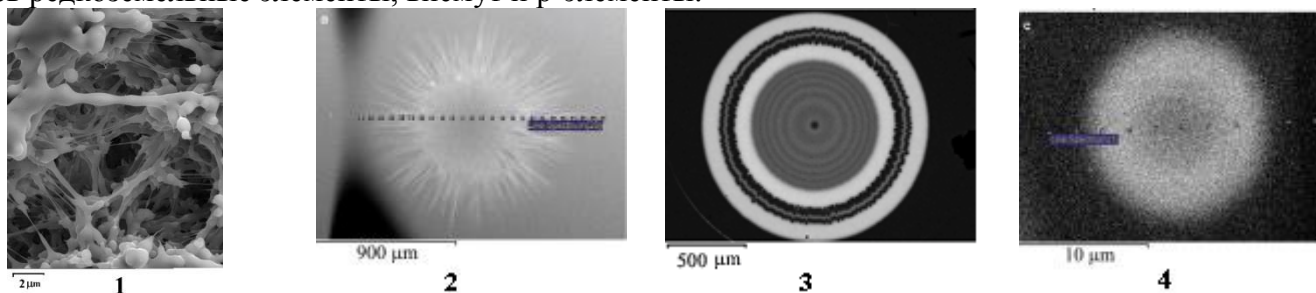


Рис. 1 Микрофотографии (Z-контраст) образцов пористого слоя (1), преформ с перистой (2) и кольцевой структурой (3) и волоконного световода (4)

Исследование состава пористых слоёв было направлено на анализ распределения легирующих элементов и ионов-активаторов в различных фрагментах сложной микроструктуры данных объектов и его изменения в процессах термообработки слоёв.

При элементном анализе преформ и ВС важными аспектами являлись как вопросы определения малых концентраций легирующих элементов и ионов-активаторов, так и корреляции характера распределения элементов с профилем показателя преломления n , который необходим для получения волноводных структур. Для достижения наилучших характеристик ВС требуется высокая гомогенность микроструктуры и состава их сердцевины. В связи с этим особое внимание уделялось исследованию неоднородностей в сердцевинах объектов как по химическому составу, так и структуре на микро- и наноуровнях. Охарактеризованы два типа фазового расслоения в стёклах сердцевины. Первый из них связан с образованием включений обогащённых ионами-активаторами фаз стекла, второй с появлением нанокристаллических включений. Полученные результаты использовались в работах по улучшению характеристик ВС.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Калинин Б.Д.

ООО «Прецизионные технологии», Санкт-Петербург, kalinin_boris@mail.ru

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) для определения количественного содержания элементов использует флуоресцентное излучение атомов составляющих исследуемое вещество. Одна из основных проблем РФА – учет межэлементных влияний – успешно решается усилиями многих аналитиков. Тем не менее, остаются проблемы при реализации РФА, которые ограничивают применение метода.

Возможности РФА ограничены при определении элементов с малым атомным номером в связи с малой интенсивностью аналитических линий и незначительной глубиной выхода флуоресценции; невозможно также проводить определение элементов, у которых не существуют рентгеновские характеристические спектры (водород, гелий). Рассеяние первичного излучения (когерентное и некогерентное) является одной из причин возникновения фона, что ограничивает аналитические характеристики спектрометра. При наличии в анализируемом образце кристаллических соединений могут возникать дифракционные пики как отражение характеристических линий анода рентгеновской трубки от упорядоченных структур; эти пики затрудняют расшифровку спектров и идентификацию состава и могут накладываться на аналитические линии определяемых элементов. Наличие в анализируемом материале элемента с разной валентностью приводит к сдвигу спектральных линий, что затрудняет проведение точных определений аналита. Ограничения при определении элементов с малым атомным номером, рассеянное излучение, дифракционные пики и сдвиг спектральных линий в рамках рентгенофлуоресцентного метода анализа в большинстве случаев рассматриваются как неустранимые помехи. Однако, поскольку эти факторы обусловлены вполне определёнными физическими причинами, в ряде случаев можно получить дополнительную аналитическую информацию. Для этого на рентгенофлуоресцентном спектрометре достаточно измерять не рентгеновскую флуоресценцию, а рассеянное излучение, отражённое излучение от упорядоченных структур и форму спектральных линий. В докладе обсуждаются новые решения по извлечению дополнительной аналитической информации при проведении измерений на рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Существенно отличающаяся зависимость интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного излучения от атомного номера, особенно выраженная для элементов начала периодической системы элементов, предоставляет возможность определения матричных элементов в органических соединениях (водород, углерод, азот, кислород) и проводить идентификацию органических соединений. Измерения проводятся в области коротких и средних длин волн рентгеновского спектра, что обеспечивает достаточные скорости счёта измеряемых линий.

Измерение отражённых от упорядоченных структур линий первичного спектра рентгеновской трубки в области средних длин волн позволило определять содержание углерода в сталях при глубине выхода излучения, характерной для элементов середины периодической системы элементов.

Анализ формы спектральных линий даёт возможность определять величину химического сдвига спектральных линий элемента, проводить вещественный анализ и осуществлять оценку соотношения содержания элемента в разных валентных состояниях в анализируемом образце.

ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ АНАЛИТА НА НЕСКОЛЬКИХ КАНАЛАХ

Королёв В.Н., Нигматулина Е.Н.

ИГМ СО РАН, Новосибирск, camebax@igm.nsc.ru

По ГОСТ Р 52361-2005 предел обнаружения $C_{обн}$ означает наименьшее содержание аналита, которое может быть обнаружено методикой анализа при заданной доверительной вероятности. Уровень $C_{обн}$ определяется интенсивностью от образца $I_{л+ф} - I_{ф}$, превосходящей нулевое значение (фон) на заданное число k своих стандартных отклонений $S_{л}$. Для разности $(I_{л+ф} - I_{ф})$ при $I_{л+ф} \rightarrow I_{ф}$ $S_{л} = \sqrt{2} S_{ф}$.

Рассчитывают $C_{обн}$ по формуле $C_{обн} = k \sqrt{2} S_{ф} / (\Delta I_{л} / \Delta C)$ (1), в которой $\Delta I_{л} / \Delta C$ – чувствительность методики, численно равная по ГОСТ 8.452-82 значению первой производной от градуировочной характеристики $I_{л} = F(C, \dots)$ при данном содержании аналита. В ЭЗМА вместо $\Delta I_{л} / \Delta C$ берется $I_{л} / C$.

Поскольку для $I = N/t$ дисперсия $S^2 = I/t$, то (1) переходит в известную формулу $C_{обн} = k C \sqrt{2 I_{ф} / t_{ф}} / I_{л}$ (2).

Она не ограничивает способы получения $I_{л}$ и $I_{ф}$. Обычно в анализе под элемент выделяют только один спектрометр (СП), но если его сигнал регистрировать на n СП, то выражение (2) переписывается так:

$$C_{\Sigma обн} = k C \sqrt{2 \sum_{i=1}^n (I_{ф} / t_{ф})_i} / \sum_{i=1}^n I_{ли} \quad (3).$$

Следуя программам анализа микроанализаторов, разделим СП на основной (первый в списке из числа СП на данный элемент) и добавочные. Общий $C_{\Sigma обн}$ оценим относительно $C_{обн}$ основного СП. Пусть для добавочных СП $I_{ли}$ и $I_{фи}$ в a и b раз отличаются от $I_{л}$ и $I_{ф}$ первого: $I_{ли} = a I_{л}$, $I_{фи} = b I_{ф}$. Примем для

упрощения, что на всех СП времена счета фона равны: $t_{фи} = t_{ф}$. Тогда суммарные $I_{\Sigma л} = (1 + \sum_{i=2}^n a_i) I_{л}$ и

$(I / t)_{\Sigma ф} = (1 + \sum_{i=2}^n b_i) I_{ф} / t_{ф}$. Отсюда $C_{\Sigma обн} = C_{обн} \sqrt{1 + \sum_{i=2}^n b_i} / (1 + \sum_{i=2}^n a_i)$ (4). Далее рассмотрим три возможные аналитические ситуации.

1. Элемент регистрируют на n СП, равных по светосиле и контрастности линий, т.е. относительного главного СП $a_i = b_i = 1$. В итоге уравнение (4) примет вид $C_{\Sigma обн} = C_{обн} / \sqrt{n}$. Выводы: с ростом числа СП $C_{\Sigma обн}$ падает $\sim 1 / \sqrt{n}$, поэтому уделять на элемент более 3 СП не имеет смысла; работа с n СП равносильна измерениям на одном в n раз более светосильном спектрометре.

2. Все СП совпадают по контрастности, но добавочные отличаются от основного в m_i раз большей или меньшей светосилой, т.е. $a_i = b_i = m_i$. Тогда получим $C_{\Sigma обн} = C_{обн} / \sqrt{1 + \sum_{i=2}^n m_i}$. Резюме: при любом

сочетании СП $C_{\Sigma обн}$ снижается $\sim 1 / \sqrt{m}$; итоговое значение $C_{\Sigma обн}$ не зависит от выбора СП в качестве основного. Отметим, что у микроанализаторов фирмы JEOL светосила СП с радиусом $R = 100$ мм примерно в 3 раза выше, чем у СП с $R = 140$ мм, так что нет особого резона добавлять к главному светосильному СП только один «обычный».

3. Добавочные СП увеличат $C_{\Sigma обн}$, если в (4) $\sqrt{1 + \sum_{i=2}^n b_i} / (1 + \sum_{i=2}^n a_i) > 1$. В случае двух СП имеем $\sqrt{1 + b} > (1 + a)$ или $b > a^2 + 2a$, т.е., если $I_{л2}$ в a раз отлична от $I_{л1}$, то фону $I_{ф2}$ необходимо превысить в $a^2 + 2a$ фон главного СП. Например, если $a \geq 1$, то $I_{ф2}$ должна быть $\geq 3 I_{ф1}$. Если $I_{л2} = 0.5 I_{л1}$, то $I_{ф2}$ должна быть выше $1.25 I_{ф1}$. Требуемые различия в контрастности $I_{ли} / I_{фи}$ невозможны при штатной работе СП.

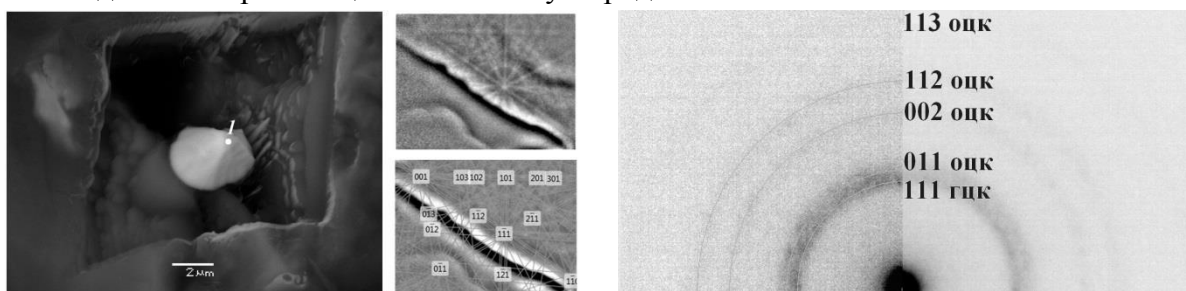
Работа выполнена по государственному заданию, проект № 0330-2016-0013.

Находка ГЦК-молибдена с помощью ПЭМ

Мохов А.В., Горностаева Т.А., Карташов П.М.
 ИГЕМ РАН, г. Москва, avm8okhov@gmail.com

Высокочистый природный самородный молибден был впервые описан в пробе лунного реголита из Моря Кризисов, доставленного на Землю автоматической станцией (АС) «Луна-24» [1]. Целью настоящего исследования являлось получение данных о структуре самородного молибдена из лунного реголита. Съемка выполнялась на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV+ INCA-450 и просвечивающем (ПЭМ) JEM-2100+IETEM INCA-350. При пробоподготовке использовались приборы, оснащенные ионными пушками: JEOL JIB-4500 и FEI FIB-200. Препараты были изготовлены из пробы, доставленной АС «Луна-24» из Моря Кризисов, содержащей коричневые стекла с обильными проявлениями молибдена. Самородный молибден в лунном реголите найден нами как в виде относительно массивных монокристаллических выделений - капель, зерен, так и в виде пленок, состоящих из агрегатов наноразмерных кристаллитов. Механизм образования этих пленок сходен с процессом напыления металлов на поверхность образцов в вакууме.

Затем, в ходе этого же, или последующих импактов, самородный молибден оказался покрыт высокоуглеродистой аморфной пленкой. О подобных углеродных пленках сообщалось неоднократно [например, 2]. Их происхождение, как правило, связывали с привнесом космогенного вещества в результате падений на лунную поверхность углистых хондритов. Аморфизация и нарушение структурной монолитности самородного молибдена, по-видимому, происходило под воздействием ионизированных частиц солнечного ветра и космического излучения. Монокристалльный характер в слое, подвергавшемся такому воздействию, менялся на поликристаллический с образованием наноразмерных кристаллов молибдена. Причем стала появляться даже его гцк-модификация, которая отмечалась ранее исключительно в синтетических конденсатных пленках молибдена и только в диапазоне размеров кристаллов до 40 нм [3]. Следы бомбардировки солнечным ветром проявились в виде образования волокнистого молибденового агрегата. Интенсивность этого воздействия оказалась достаточной для полной аморфизации части молибдена и покрывающей его высокоуглеродистой пленки.



Литература

1. Богатилов О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. Первая находка самородного молибдена, сульфида серебра и твердого раствора железа и олова в лунном грунте // Геохимия. 2001. №6. 665-670.
2. Abell P.I., Cadogan P.H., Eglinton G. et al. Pillinger Survey of lunar carbon compounds. I. The presence of indigenous gases and hydrolysable carbon compounds in Apollo 11 and Apollo 12 samples. 1971. Proc. Second Lun. Scie. Conf., V.2 S. PP. 1843-1863.
3. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. 276 с.

Применение волновода-рефлектора для повышения чувствительности рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения

Панчук В.В.^{1,2}, Гойденко А.А.¹, Гребенюк А.В.², Кирсанов Д.О.¹, Семенов В.Г.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург

*²Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
vitpan@mail.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ в геометрии полного внешнего отражения (РФА-ПВО) это современный метод аналитической химии, основанный на принципах рентгеновской оптики. Возможность одновременного определения большого числа элементов, простая пробоподготовка, относительно высокая чувствительность, делают этот метод привлекательным для решения аналитических задач в материаловедении, геологии, экологии, медицине и т.д. Не смотря на то, что метод РФА ПВО нашел широкое применение в решении целого ряда задач аналитической химии, остается значительное число областей, для которых чувствительность метода оказывается недостаточной. В первую очередь это касается задач экологической химии и медицины, требующих определения элементов на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК), значения которых для некоторых тяжелых металлов составляют единицы и доли мкг/л. Для увеличения чувствительности метода в основном применяются различные способы концентрирования аналита. Другим способом повышения чувствительности является инструментальное улучшение соотношения сигнал/шум. Для этой цели, как правило, увеличивают интенсивность возбуждающего излучения. Один из способов увеличения плотности рентгеновского потока без увеличения мощности источника излучения заключается в применении планарных волноводов, которые представляют собой трехслойные системы, состоящие из верхнего и нижнего слоя, изготовленных из хорошо отполированных твердых поверхностей, и слоем между ними, заполненным либо газом, например, воздухом, либо специальным наполнителем, состоящими из более легких элементов по сравнению с материалом внешних слоев. В таких волноводах благодаря многократному отражению падающего излучения от верхнего и нижнего слоя образуется стоячая волна, характеризующаяся большой плотностью фотонов. Планарные волноводы в рентгеновской оптике, как правило, применяются для коллимации рентгеновского излучения и формирования потока возбуждающего излучения с малой угловой расходимостью, требующегося для реализации условий полного внешнего отражения. Однако, если поместить образец в слой между волноводами, то это приведет к усилению аналитического сигнала из-за увеличения плотности рентгеновского излучения по сравнению с традиционной геометрией измерений. Целью настоящей работы являлось изучение возможности повышения соотношения сигнал/шум в методе РФА-ПВО за счет замены стандартного рефлектора (подложки на которую наносится образец) на планарный волновод [1]. Рассмотрено влияние основных параметров проведения измерений на соотношение сигнал шум. На примере анализа модельных растворов показано существенное снижение (в 2-3 раза) нижнего предела обнаружения для всех определяемых элементов.

[1] V.Panchuk, A. Goydenko, A. Grebenyuk, S. Irkaev, A. Legin, D. Kirsanov, V. Semenov, *JAAS*, 2017, DOI: 10.1039/C7JA00096K

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РФА-СИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МИКРОКОЛИЧЕСТВАХ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

¹Трунова В.А., ¹Зверева В.В., ²Дергачева М.И., ³Сороколетов Д.С.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

²Институт почвоведения и агрохимии СО РАН

³Институт ядерной физики им. А.М. Будкера

Гумусовые кислоты – природные вещества, выполняющие в биосфере функции, направленные на поддержание ее устойчивости. Гумусовые кислоты способны аккумулировать, депонировать, сохранять углерод и широкий спектр элементов, длительные геологически соизмеримые периоды. Часто количество присутствующих в них гуминовых кислот в почвах может составлять десятки доли процента. Это предполагает обработку очень больших масс изучаемых образцов почв, до кг и более, а количество выделенные препараты гумусовых кислот имеют миллиграммовую массу, возникает проблема выбора неразрушающих методов их исследования и создания базы препаратов гумусовых кислот для дальнейшего последовательного их изучения. Опробование разных методов анализа (НАА, АЭС-ДДП и др.) на определение содержания элементов в гумусовых кислотах позволило заключить, что метод рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ), являясь неразрушающим и многоэлементным, наиболее приемлемым для решения широкого круга задач по экологическому состоянию природной среды. Особенно важным является определение таких элементов, как As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, I, Pb, Th, U, которые могут быть трудно или недостоверно определяемые в гуминовых кислотах другими методами.

Разработана методика РФА-СИ материала миллиграммовой массы для определения элементов: S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Mo, I, Pb, Th, U по К-линиям и L-линиям. По результатам анализов выполненных методом РФА-СИ сделаны следующие выводы: сформировавшиеся в холодных условиях саргана (более 350 тыс. лет назад), где содержание гуминовых кислот крайне мало (не более 5-7% от общей массы гумусовых веществ) впервые, удалось выявить наличие широкого набора элементов. Были определены трудно фиксируемые в этом компоненте гумуса элементы, как Th и U, Rb и Sr, Br, Y, Zr Nb. Таким образом, использование метода РФА-СИ на установке Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения, ИЯФ СО РАН при выявлении широкого спектра содержащихся в гумусовых кислотах элементов позволяет: определять в пробах миллиграммовой массы элементы, расширить возможный набор определяемых элементов, сохранять препараты этого очень значимого в функционировании биосферы природного компонента для дальнейших исследований.

Определение сульфатной серы в рудах по соотношению интенсивностей линий рентгеновского эмиссионного спектра

Чубаров В.М.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
master-17@rambler.ru

Определение форм вхождения серы имеет большое значение при оценке качества сульфидных руд и перспективы разработки месторождений. Основным способом рутинного определения сульфатной серы в рудах является сравнительно трудоемкая методика гравиметрического анализа. Рентгенофлуоресцентный метод широко применяется при определении элементного состава руд, при этом отношения интенсивностей некоторых линий и спутников рентгеновского эмиссионного спектра могут быть использованы для оценки валентного состояния и форм вхождения серы [1]. В данной работе проведено исследование возможности количественного определения сульфатной серы в рудах рентгенофлуоресцентным методом.

Рентгеновские эмиссионные спектры образцов соединений серы были исследованы при напряжении 30 кВ и силе тока 70 мА на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Germany), оснащенном кристаллом-монокроматором PET ($2d=8.7522$). Излучение регистрировалось проточно-пропорциональным детектором, заполненным смесью аргона и метана. Образцы готовили прессованием порошков на подложке из борной кислоты. В рентгеновских эмиссионных спектрах серы влияние химической связи проявляется как на положения пиков основных эмиссионных линий ($SK_{\alpha 1,2}$ и $SK_{\beta 1,3}$), так и на интенсивность некоторых спутников, обусловленных переходами с молекулярных орбиталей, в которые помимо 3р электронов серы вносят существенный вклад 2s и 2р электроны элемента, химически связанного с серой. Наиболее интенсивный спутник $SK_{\beta'}$ практически отсутствует в спектрах сульфидов, однако при увеличении степени окисления серы от S^{-2} до S^{+6} его интенсивность закономерно увеличивается, достигая 40 % от интенсивности линии $SK_{\beta 1,3}$ в спектрах сульфатов.

Методикой гравиметрического анализа были определены содержания общей и сульфатной серы и рассчитано содержание сульфидной серы в 15 образцах сульфидных руд месторождений Березняковское (Южный Урал) и Роговик (Магаданская область). При выбранных условиях были измерены интенсивности аналитических линий серы в 8 калибровочных образцах и построено уравнение линейной регрессии, аппроксимирующее зависимость отношения интенсивности спутника $SK_{\beta'}$ к интенсивности линии $SK_{\beta 1,3}$ от отношения содержаний сульфидной и общей серы. По полученному уравнению были проанализированы 7 образцов сульфидных руд. Величина относительного отклонения между результатами рентгенофлуоресцентного и гравиметрического определения содержания сульфидной серы не превышала 9 % отн. Для содержания сульфидной серы менее 2 % мас. возможно рентгенофлуоресцентное определение, соответствующее IV категории точности количественного анализа, для содержания более 2 % мас. - соответствующее III категории точности.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН.

1. Chubarov V.M., Aisueva T.S., Finkelshtein A.L. Determination of Sulfide and Total Sulfur in Ore by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence // Analytical Letters. - 2016. - V. 49, № 13. - P. 2099-2107.
2. Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of sulfur chemical state in sulfide ores // X-Ray Spectrometry. - 2016. - V. 45, № 6. - P. 352-356.

К МЕТОДИКЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЦЕМЕНТОВ И МАТЕРИАЛОВ ЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ БРА-135F

А.Д. Гоганов, Я.Т. Выхрибенцев, В.А. Ермолинская

АО НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург, goganov_ad@bourestnik.spb.ru

В течение многих лет для экспресс-анализа цемента и технологических продуктов в производственном цикле на цементных предприятиях используется рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный метод. Основная задача системы управления процессом – это определение химического состава образцов для обеспечения необходимого состава сырьевой муки. Основными определяемыми элементами в цементах, клинкерах и сырьевой муке являются Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe. На практике, как правило, используют их концентрации в пересчете на высшие оксиды. Рассмотрена возможность решения указанной задачи на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре БРА-135F.

Пробоподготовку проводили следующим образом: Высушенную и прокаленную пробу смешивали с флюсом в соотношении 1:2 и сплавляли в платиновом тигле при температуре 1000 °С. Затем расплав выливали в стальное кольцо на металлической подложке, подогреваемой до температуры 400-450 °С электрической плиткой. В качестве флюса использовали смесь 66,5% тетрабората лития и 33,5% метабората лития по массе. Измерения образцов проводили по предварительно построенной градуировке на основе 8 синтетических образцов, подготовленных аналогичным способом.

Спектральные линии Mg, Al, Si, P, S, K, Ca регистрировали при анодном напряжении 5 кВ без фильтра первичного излучения, Fe и Ti – при напряжении 20 кВ с Cd фильтром. Время проведения единичного измерения – 550 с.

Расчет концентраций осуществляли способом множественной регрессии с поправкой на рассеянное излучение по уравнениям вида:

$$C_i = \left(a_0 + \sum_i a_i I_i + I_i \sum_j a_{ij} I_j + \sum_i p_i \frac{I_i}{I_{pu}} \right),$$

где a_0 , a_j , a_{ij} и p_{ij} – эмпирические коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов, C_i и C_j – содержания определяемого и влияющих элементов, I_i и I_j – интенсивности аналитических линий определяемого и влияющих элементов; I_{pu} – интенсивность флуоресцентного или рассеянного излучения.

Предварительную оценку метрологических характеристик осуществляли на основе результатов, полученных многократными измерениями ГСО, не участвовавших в градуировке, проводимыми по схеме 5×5: 5 сессий по 5 параллельных единичных определений в каждой. Полученные предварительные метрологические характеристики сведены в таблицу.

Определяемый компонент	Диапазон измерения, %	Показатель точности, %
MgO	от 1 до 6 включ.	0,4
Al ₂ O ₃	от 2 до 7 включ.	0,3
SiO ₂	от 18 до 25 включ.	0,6
SO ₃	от 2 до 3 включ.	0,15
K ₂ O	от 0,2 до 1 включ.	0,12
CaO	от 40 до 70 включ.	1,0
Fe ₂ O ₃	от 0,5 до 1 включ.	0,05
	от 1 до 5 включ.	0,2

Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов в торфяных отложениях для палеоклиматических исследований*Амосова А.А., Чубаров В.М.*ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
alena_amosova@mail.ru

Торфяники современных болот играют важнейшую роль в изучении современной и длительной динамики глобального цикла углерода и глобальных климатических изменений и широко используются как важные и перспективные архивы переноса атмосферной пыли. Результаты геохимического изучения неорганической фракции торфа позволяют получать очень чувствительные индикаторы изменения природной среды как в региональном, так и в глобальном масштабе [1]. Поскольку для получения данных об изменениях окружающей среды и климата с высоким временным разрешением требуется деление исследуемого керна на короткие отрезки, масса анализируемого материала часто составляет менее 500 мг. Методика количественного рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих оксидов (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3) с гомогенизацией сплавлением из навесок массой 110 мг была ранее применена при анализе изверженных горных пород и донных отложений озера Байкал [2, 3]. В данной работе исследована возможность применения разработанной методики для анализа керна торфяных отложений Окинского плоскогорья, расположенного в районе, где в отсутствие источников постоянного антропогенного воздействия, преобладают ненарушенные экосистемы. Керна длиной 61 см, пробуренный в долине р. Сенца, содержит до 70% органической составляющей, что может препятствовать гомогенизации образца при сплавлении. Поэтому была также исследована возможность анализа порошковых проб, спрессованных на подложке из борной кислоты.

Измерения были выполнены на волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия). Градуировочные уравнения были построены с использованием стандартных образцов континентальных рыхлых отложений, речных и морских илов и глин. Поскольку стандартные образцы торфяников с аттестованным содержанием породообразующих элементов отсутствуют, точность полученных данных была проверена сопоставлением с результатами анализа методами пламенной фотометрии и спектрофотометрии. В большинстве случаев анализ сплавленных проб обеспечивал точность, соответствующую 3 категории количественного химического анализа. Анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных образцов.

Рентгенофлуоресцентный анализ проведен при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10079). Буровые экспедиции и анализ методом рентгеновской дифракции проведены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 16-35-00235 и №15-05-01644а).

1. Borren W., Bleuten W., Lapshina E.D. Holocene peat and carbon accumulation tares in the southern taiga of Western Siberia // Quaternary Research. - 2004. - V. 61. - P. 42-51.
2. Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. - 2015. - Т. 19, №2. - С. 130-138.
3. Амосова А.А., Чубаров В.М., Канева Е.В., Финкельштейн А.Л. Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений // Аналитика и контроль. - 2017. - Т. 27, №1. - С. 16-24.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОРБЦИОННО–РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА (II)

Анисимович П.В.¹, Починок Т.Б.¹, Васильева Л.В.¹, Решетняк Е.А.²

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, pochinokt@chem.kubsu.ru

²Харьковский национальный университет, Харьков, Украина

Для анализа многокомпонентных систем особенно важна возможность многоэлементного определения аналитов, например, тяжелых металлов, без их предварительного разделения. В этих случаях весьма привлекательно выглядит рентгенофлуоресцентный метод, который позволяет учитывать взаимные влияния элементов, а концентрирование в слое сорбента позволяет снизить пределы определения аналитов. На метрологические характеристики методик сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения элементов могут оказывать заметное влияние свойства сорбентов, например, состав, толщина и качество поверхности образцов-излучателей, равномерность распределения веществ по поверхности образца и т.д.

Целью данной работы являлось изучение возможности сочетания предварительного концентрирования тяжелых металлов с использованием сорбентов на основе модифицированных желатиновых пленок с последующим рентгенофлуоресцентным детектированием элементов в концентратах. Исследование проводили на примере определения Pb(II) в многокомпонентных смесях в присутствии Cu(II), Cd(II) и Fe(III) с использованием в качестве сорбента желатиновых пленок, модифицированных бромпиригаллоловым красным (БПГК).

Применение методов сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа для исследования поверхностного слоя желатина с иммобилизованным БПГК и его комплексами с металлами позволило установить, что ни реагент, ни его комплексные соединения с металлами не проникают в слой триацетилцеллюлозной подложки и равномерно распределены по поверхности пленки.

Отмечено, что после измерений на волнодисперсионном анализаторе наблюдалось разрушение структуры поверхностного желатинового слоя, что, вероятно, связано с разогревом поверхности образца под действием большой мощности первичного излучения рентгеновской трубки. После проведения измерений на энергодисперсионном спектрометре пленки не деструктурируют и сохраняют аналитические свойства, что способствует достижению лучшей сходимости результатов и позволяет сохранять пленки в течение длительного времени. Значительно меньшая мощность первичного излучения в этом случае практически исключает нагрев поверхности образцов.

Оценены погрешности аналитических сигналов и погрешности определения концентрации свинца (II) в эквимольных и изомольных растворах, содержащих Fe(III), Cd(II), Pb(II) и Cu(II). Показано, что погрешности определения Pb(II) диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-4}$ М в присутствии других металлов не превышают 15% и возрастают, если суммарная концентрация металлов, взаимодействующих с БПГК, превышает $5.0 \cdot 10^{-4}$ М. Указанное ограничение связано с предельной концентрацией реагента, сорбированного в слой отвержденного желатинового геля. Эта предельная концентрация определяется условиями сорбции и свойствами органического красителя и является фактором, ограничивающим применение модифицированных желатиновых пленок в качестве сорбента для целей РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Краснодарского края № 16-43-230333 п_а.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ВОЛНОДИСПЕРСИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ КАК СТАНДАРТИЗОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ХЛОРА В НЕФТИ.

Антонова А.А., Григорьев А.В.

ООО «НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург, Antonova.a@spectron.ru

Одним из показателей качества добытой нефти, является содержание органического хлора, поскольку его присутствие в нефти при ее переработке приводит к образованию соляной кислоты и служит причиной коррозии технологического оборудования нефтеперерабатывающих предприятий.

Согласно техническим условиям на нефть, максимально допустимое содержание хлора в нефти, составляет 10 мг/кг. Арбитражные методы определения органического хлора в нефти устанавливает ГОСТ Р 52247-2004:

- Метод А – восстановление бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием;
- Метод Б - сжигание нефти с дальнейшим микрокулонометрическим титрованием;
- Метод В - рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия;
- Метод В был разработан НПО «СПЕКТРОН» и добавлен в ГОСТ 52247-2004 в 2007 году на основании результатов межлабораторных испытаний, организованных и проведенных совместно с АО «ВНИИ НП».

Данный метод устанавливает наиболее простую процедуру выполнения измерений, не требующую использования опасных и токсичных реактивов и прекурсоров.

Настоящий доклад посвящен конструкторской и методической работе проделанной при разработке нового анализатора СПЕКТРОСКАН CLSW, предназначенного для определения органического хлора по методу В.

Предложена уникальная конструкция бокового расположения рентгеновской трубки, которая в совокупности с использованием вентилируемых кювет полностью решает проблему влияния разогрева образца при экспонировании на результаты измерения и исключает возможность загрязнения оптики прибора в случае попадания материала пробы внутрь пробозагрузочного устройства.

В процессе разработки анализатора учитывались многие факторы, влияющие на чувствительность определения хлора и прецизионность результатов анализа. За счет использования кристалла-анализатора, изогнутого в двух плоскостях достигнуто увеличение светосилы оптической схемы, материал анода рентгеновской трубки подобран таким образом, чтобы максимально снизить уровень фона.

Проведена пилотная стадия межлабораторных испытаний, подтвердившая возможность снижения нижней границы определяемых содержаний и показателей прецизионности метода В с использованием анализатора СПЕКТРОСКАН CLSW.

Достигнутые показатели прецизионности результатов анализа: диапазон определяемых содержаний органического хлора в нефти: 2 - 50 мг/кг; предел повторяемости: 0,6 мг/кг; предел воспроизводимости: 1,0 мг/кг

В настоящее время компанией СПЕКТРОН совместно с АО «ВНИИ НП» ведется работа по организации межлабораторных испытаний для подтверждения достигнутых метрологических характеристик и внесения соответствующих изменений в ГОСТ Р 52247-2004.

РФА - МЕТОД ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Бабинцева М.В., Хлопцева Т.С., Спиридонова И.В., Занозин И.Ю., Занозина И.И.

*ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт
по нефтепереработке», г.Новокуйбышевск, ул.Научная, 1 zanozinaii@mail.ru*

Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) широко используется в лабораториях при анализе нефти, продуктов нефтепереработки, нефтехимии и др. из-за простоты, экспрессности, точности, отсутствия сложной пробоподготовки. С помощью метода РФА можно проанализировать образец неизвестного химического состава, находящегося в различном агрегатном состоянии: жидкость, порошок, твердое вещество и т.п. Поэтому в лабораторной практике РФА нашел применение для исследования отложений с внутренних поверхностей технологического оборудования НПЗ.

В качестве примера приводятся результат исследования отложения, отобранного с внутренних стенок колонны К-101 установки первичной переработки нефти, полученный методом РФА на спектрометре «Спектроскан МАКС - GV».

По интенсивности линий элементов определили полуколичественно наличие элементов, входящих в состав исследуемого образца отложения. Согласно данным рентгеновского анализа в отложении в большом количестве содержатся следующие элементы: железа (~24,0% мас), серы (~8,0% мас), хлора (~2,0% мас), кальция (~1,0% мас), меди (~0,2% мас).

В небольших количествах обнаружены элементы: титан (~0,03%), марганец (~0,02%), хром (~0,007%), никель (~0,006%), барий, фосфор и цинк (~0,003%) и следовые количества других элементов.

Высокое содержание железа, серы и хлора указывает на то, что отложения в колонне образованы в результате коррозионного разрушения металлических стенок оборудования из-за воздействия агрессивных соединений серы и хлора, содержащихся в нефтесырье.

**Электронно-зондовое исследование сосуществующих фаз
«стабильный силикат – метастабильные кристаллические
силикаты – силикатный расплав»**

Белозерова О.Ю., Михайлов М.А., Мамонтова С.Г.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, obel@igc.irk.ru

Разработка методов описания эволюции структуры силикатных расплавов и “рожденных” ими стабильных и метастабильных кристаллических фаз невозможна без локальных методов исследования вещества. Перспективным с этой точки зрения является метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

В данной работе представлены результаты исследования методом РСМА стабильного бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и его метастабильных кристаллических модификаций, полученных в результате кристаллизации силикатного расплава предварительно синтезированного твердого раствора (Cr-БИ, $\text{Mg}_{1.83}\text{Cr}_{0.04}\text{Be}_{1.04}\text{Al}_{2.64}\text{Si}_{5.57}\text{O}_{18}$). Для синтеза использован исходный состав: [70% минала бериллиевого индиалита + 30% минала кордиерита (К, идеальный состав $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) + 0,5 мас.% оксида (Cr_2O_3)].

На рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) разработана методика РСМА Be-содержащих силикатных материалов: кристаллов и закаленных расплавов (стекол). В рамках методики подобраны способ подготовки образцов к анализу, оптимальные условия регистрации аналитического сигнала, разработан стандартный образец состава Be–Mg–Al–силикатного стекла, синтезированного авторами [1]. Предварительно изучена стабильность этого стекла к локальному нагреву под действием электронного пучка, оценена однородность на макро- и микроуровнях и возможность его использования как стандартного образца предприятия при РСМА Be-содержащих силикатных материалов. На основе разработанной методики изучен фазовый и химический состав минеральных фаз силикатного расплава бериллиевого индиалита.

Характер распределения элементов по поверхности исследуемого образца, размеры и формы выделения минеральных фаз по основной матрице расплава оценены в режиме растрового электронного микроскопа во вторичных, обратно рассеянных электронах и в рентгеновских лучах характеристического излучения элементов.

Измерение интенсивностей аналитических линий и количественные определения химического состава расплава и минеральных фаз проведены с помощью волновых спектрометров. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержания определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Результаты исследования методом РСМА позволили оценить фазовое преобразование силикатного расплава состава Cr-БИ от затравки (кордиерита) до поверхности расплава с послойным формированием фаз: Cr-БИ → Cr-БИ + Cr-шпинель → Cr-БИ + Cr-шпинель + хмаралит → метастабильная фаза со структурой β-кварца (ФСКВ) + Cr-шпинель + хмаралит → расплав. Таким образом, по данным РСМА показано, что закалка этого процесса на заключительной стадии приводит к получению зонального слитка, фиксирующего взаиморасположение слоев и составы фаз в ряду: «силикатный расплав (стекло) – метастабильные кристаллические силикатные фазы – стабильный кристаллический силикат».

Изучение распределения мышьяка и свинца в техногенных почвах Приангарья методом рентгеноспектрального микроанализа

Белозерова О.Ю., Белоголова Г.А.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, obel@igc.irk.ru

Почвы, как основной компонент геохимических ландшафтов, являются одним из показательных индикаторов загрязнения окружающей среды. Именно в них протекают важнейшие геохимические процессы, определяющие условия накопления содержаний тяжелых металлов, их рассеивания и миграции в сопряженные природные среды.

Интенсивная производственная деятельность промышленных центров приводит к необратимым процессам загрязнения почвенного покрова на значительных территориях. В этой связи, исследования, включающие изучение процессов биологического поглощения тяжелых металлов микроорганизмами, направленные на ремедиацию почв, на сегодняшний день являются весьма актуальными. При изучении техногенных образований очень важно иметь информацию, как о химическом составе, так и о фазовом распределении вещества на микронном уровне, размерах и формах выделения фаз, структуре поверхности. Перспективен с этой точки зрения метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

В данной работе представлены результаты исследования методом РСМА почв техногенных районов г. Свирска, обработанных биопрепаратами, с целью изучения влияния живых ризосферных бактерий *Azotobacter* и *Bacillus* на особенности распределения и миграции элементов мышьяка и свинца в системе «почва – растение».

Образцы почв были отобраны на участках с различным удалением от источника загрязнения, бывшего Ангарского металлургического завода по производству мышьяка. Каждая почва со всех участков разделена на контрольную и почву, обработанную биопрепаратами (опыт), на которых проведено выращивание растений (пшеница, овес). Биопрепараты, разработанные в Томском государственном университете, использовали в качестве стимуляторов роста растений.

На рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) разработана методика РСМА минеральной составляющей почв. На основе разработанной методики изучен фазовый и химический состав почвенного покрова. В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных, в обратно рассеянных электронах и в рентгеновских лучах характеристического излучения определяемых элементов изучены поверхность, форма частиц, оценены их размеры, а также отличия фазовых состояний и распределения As и Pb в минеральных образованиях контрольных почв и почв опыта, инокулированных ризосферными бактериями. Элементный состав минеральной составляющей почв определен с помощью энергодисперсионного и волновых спектрометров. Расчет содержаний определяемых элементов выполнен методом ZAF-коррекции по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Результаты исследования методом РСМА позволили установить признаки воздействия ризосферных бактерий на кристаллизацию вторичных минеральных образований As и Pb в почвах техногенных районов, содержащих минералы арсенопирита и галенита. Показана высокая геохимическая активность ризосферных бактерий, способных воздействовать на трансформацию соединений мышьяка, свинца в почве и значительно влиять на процессы иммобилизации и мобилизации этих элементов в системе «почва – растение».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-03919).

Исследование состава сплавов золотых и серебряных монет, представляющих историческую ценность

Бузин В.И., Нистратова Е.А.

ФКУ Гохран России, Лаборатория анализа и экспертизы драгоценных металлов, 14, 1812 года ул., Москва, 121170, Россия

Email : ybuzin@gokhran.ru

В работе представлены результаты исследования золотых английских и французских монет первой половины XIX и начала XX веков, а так же серебряных монет различных исторических периодов. Целью работы являлось установление содержания золота, серебра, меди и исследование особенностей химического состава монет различных периодов.

Рассмотрены варианты инструментальной реализации подобных исследований.

На основе известных подходов к проведению подобных работ, предложен и реализован один из вариантов с применением методов рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа, а также методов гидростатического взвешивания и определения параметров электропроводности для контроля внутреннего состава объектов исследования.

Измерения элементного состава проводились на рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных анализаторах ПРИЗМА-М(Au) (ЗАО «Южполиметалл-Холдинг» Россия) и InnovX-System Omega (США) способом фундаментальных параметров и с использованием градуировочных зависимостей. С этой целью на поверхности монеты отбиралось 9 точек. Проводилось по 3 измерения с аверса, реверса и гурта, соответственно.

Расчет характеристик погрешности результатов анализа проводится обычным способом с привлечением больших массивов (не менее 50 монет) измерений.

Рентгендифракционный анализ выполнялся на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Ultima IV, Rigaku, Япония с использованием способа параллельного пучка, позволяющего нивелировать влияние поверхностных эффектов (рельеф чеканки монеты).

Фазовый состав, а также параметры твердых растворов определялись с использованием метода Ритвельда. Количественный фазовый состав определялся с применением RIR метода, а также полнопрофильного анализа.

Правильность анализа контролировалась с помощью стандартных образцов ювелирных сплавов.

Установлено, что массовая доля золота, серебра и меди в основном соответствует заявленным каталожным значениям обозначенных монет, а выявленные отклонения связаны либо с допустимыми значениями этих отклонений, либо чеканкой монет различными монетными дворами (например - Британской империи).

На основе полученных рентгендифракционных данных выявлено присутствие двух фаз в системах Au-Cu (одна фаза - твердый раствор Au-Cu, а вторая – Cu) и, соответственно, в Ag – Cu (Ag-Cu и просто Cu). Количественные соотношения между фазами соответствуют ранее определенным значениям элементного состава.

Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации времени чеканки и подлинности исследуемых объектов.

Рентгенофлуоресцентное определение низких содержаний примесей в соединениях циркония

Варкентин Н.Я., Караваева О.А.

АО Чепецкий механический завод, г.Глазов, NYVarkentin@rosatom.ru

В производстве циркониевого проката одну из важных ниш занимает фторцирконат калия (ФЦК) – промежуточное соединение в гидрометаллургической технологической цепочке, химический состав которого определяет далее чистоту и состав уже металлического циркония. На практике определение содержания примесей в ФЦК проводится двумя методами: атомно-эмиссионным с дуговым возбуждением (Al, Si, Ti, Fe и Sn) и рентгенофлуоресцентным (Hf). Атомно-эмиссионный метод в условиях рутинного анализа большого количества проб имеет существенный недостаток – высокую длительность. Также ограничением для снижения длительности и стоимости анализов является одновременное применение двух методов.

С целью повышения эффективности аналитических работ исследована возможность применения рентгенофлуоресцентного метода для определения примесей (Al, Si, Ti, Fe и Sn) во фторцирконате калия. Данная задача осложнена тем, что диапазон концентраций $n \cdot (10^{-2} \div 10^{-3})$ % близок к пределу определения и является нехарактерной для РФА областью.

Фторцирконат калия является очень стабильным по своему структурному и химическому составу соединением, что практически полностью устраняет связанные с химическим составом матричные эффекты. При отсутствии матричных эффектов заметный вклад в метрологические характеристики результатов измерений вносит оптимальный подбор параметров спектрометра. Под оптимальным подбором понимается наилучшее сочетание инструментальных параметров рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией с точки зрения практического использования и точности получаемых результатов.

В работе исследовано влияние режимов рентгеновской трубки и амплитудного дискриминатора, применяемых детекторов, кристалл-анализаторов и коллиматоров на метрологические характеристики результаты определения примесей в ФЦК. Показана важность инструментальных параметров спектрометра при работе в диапазоне концентраций $n \cdot (10^{-2} \div 10^{-3})$ %.

Разработанная рентгенофлуоресцентная методика позволила определять примеси во фторцирконате калия с меньшими временными затратами и удовлетворительными метрологическими характеристиками, не хуже присущих атомно-эмиссионной методике. Также проведенная работа показывает применимость рентгенофлуоресцентного метода для анализа таких соединений циркония, как оксиды, гидроксиды, карбонаты и хлориды, имеющие обращение в производстве металлического циркония.

Рентгенофлуоресцентный анализ фторсодержащих флюсов, шлаков и шлакообразующих смесей, используемых в чёрной металлургии

Волков А.И., Осипов К.Б.

*Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина,
г. Москва, rhenium@list.ru*

Фторид кальция CaF_2 (флюорит, плавиковый шпат) в качестве шлакообразующей и флюсующей добавки нашёл применение в сталеплавильном производстве. Он позволяет снизить температуру (t) плавления и вязкость шлака, способствует удалению S из металла. В лабораториях металлургического производства распространены химические и физико-химические методы определения F в шлаках и флюсах (объёмный, спектрофотометрический). Эти методы длительные и трудоёмкие, позволяют определять только один компонент. Дополнительная трудность при анализе водных растворов проб обусловлена склонностью F образовывать комплексные и/или малорастворимые соединения. Цель работы - разработка методик подготовки проб фторсодержащих флюсов и шлаков и их анализ методом РФА. Трудности определения F методом РФА связаны с влиянием неоднородности, минерального состава, крупности частиц, малыми интенсивностью и глубиной выхода флуоресценции. Первые факторы можно нивелировать при сплавлении пробы, однако за счёт высокой t возможны потери S и F. В работе экспериментально изучены потери F и S в зависимости от состава флюса и t . Смесь $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 с LiF, CaSO_4 сплавляли в печи Eagon 2 фирмы PANalytical. В полученных стёклах контролировали содержание S абсорбционным методом с помощью анализатора CS-2000 фирмы Eltra, а F - ионометрически с помощью фторид-селективного электрода. Установлено, что с увеличением t плавления от 900 до 1200 °C потери F и S увеличиваются и могут достигать 35-40%. Наиболее заметны потери S при $t > 1100$ °C, а F - > 1000 °C. На потери S влияет состав флюса, чем больше в нём $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, тем больше потери S, однако при $t < 1100$ °C это влияние не существенно. Нам не удалось установить однозначного влияния состава флюса на остаточное содержание F. Учитывая состав образцов, качество получаемых сплавленных дисков, потерь F и S выбран флюс, содержащий после сплавления 65% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 35% LiBO_2 , температура 1050 °C. Для анализа шлакообразующих смесей (ШОС), содержащих до 16% C, который может привести к повреждению Pt- тигля, в состав флюса дополнительно ввели Li_2CO_3 , LiNO_3 . С помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios^{max} Advanced фирмы PANalytical создана градуировочная программа для определения Al, Ca, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Ti, Ba, V, Cr во фторсодержащих шлаках, ШОС и флюсах. Правильность результатов анализа проверяли с помощью стандартных образцов конвертерного, электросталеплавильного, шлака АКР, флюсов сварочных и электрошлакового переплава.

Изучение цирконов с высоким содержанием гафния из редкометалльных пегматитов месторождения Васин-Мыльк (Кольский регион) методом рентгеноспектрального микроанализа

Галанкина О.Л.¹, Кудряшов Н.М.², Скублов С.Г.¹

¹Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

*²Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты
galankinaol@mail.ru*

Изучение необычных высокогафниевых цирконов было направлено на решение методической задачи – определения микро- и макрокомпонентов в цирконе со стехиометрией, отличной от «стандартного» циркона.

В образцах крупно- и среднезернистых альбитизированных пегматитов редкометалльного месторождения Васин-Мыльк высокогафниевый циркон (HfO₂ до 38 масс.%) был обнаружен в участках тонкозернистого грейзена альбит-лепидолит-кварцевого состава [1].

Измерения цирконов были выполнены в ИГГД РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 (Jeol Ltd) с двумя волнодисперсионными спектрометрами с кристаллами TAP, LIF, PET, LDE2. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 100нА. В качестве стандартных образцов использованы соединения: синтетические циркон (ZrLa, SiKa) и гафнон (HfMa), апатит (PKa), синтетический Y-Al-гранат (YLa), танталат лития (TaLa), UO₂ (UMa), ThO₂ (ThMa). Для каждого анализируемого элемента производился выбор фона и режима измерения, учитывались наложения.

Изученные кристаллы циркона на изображениях BSE имеют зональное строение, внешние зоны обогащены гафнием по сравнению с ядерными. Содержание HfO₂ в цирконах составило от 17,41 до 48,62 масс.%. В некоторых частях кристаллов присутствует значительная примесь тантала (до 4,69 масс.% Ta₂O₅); уран и торий практически отсутствуют. В кристаллах циркона находятся включения микролита и стибиотанталита.

Выявлено, что при измерении циркона с такими высокими количествами гафния происходит завышение суммы анализа. Можно предположить, что это происходит из-за величины коэффициента массовой абсорбции по кремнию и цирконю в ZAF-методе коррекции из программного обеспечения микроанализатора. Подобное явление отмечалось также другими исследователями [2].

Таким образом, детальные исследования позволили выявить группу высокогафниевых цирконов и циркониевого гафнона на месторождении Васин-Мыльк с содержанием HfO₂ выше 38%.

Исследование поддержано грантами РФФИ (16-05-00125, 16-05-00367).

1. Кудряшов Н.М., Волошин А.В., Удоратина О.В. и др. Высокогафниевый циркон из редкометалльных пегматитов месторождения Васин-Мыльк (Кольский регион) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. Вып. 14. С. 141-145.

2. Van Lichtenvelde M., Melcher F., Wirth R. Magmatic vs. hydrothermal origins associated with tantalum mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada // Am. Miner. 2009. V. 94. P. 439-450.

Новые уравнения связи для рентгенофлуоресцентного анализа образцов произвольной формы и учёта недетектируемых лёгких элементов

Гармай А.В., Осколок К.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва; e-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) давно и широко используется для определения элементного состава образцов в промышленности, геологии и т.д., особенно когда нет возможности проводить длительную и трудоёмкую пробоподготовку. Однако серьёзные трудности возникают при анализе образцов произвольной формы и объектов с высоким содержанием недетектируемых лёгких элементов (НЭ), особенно в отсутствие адекватных образцов сравнения (ОС) [1, 2]. Замена абсолютных интенсивностей излучения элементов их отношениями снимает ограничения по форме образца, но по-прежнему требует использования нескольких ОС, близких к анализируемому по составу [1]. Для анализа проб, содержащих НЭ, предложен ряд подходов [2–5], но они также требуют применения адекватных ОС. Поэтому представляется актуальным поиск способа РФА, обеспечивающего хорошую точность анализа в широком диапазоне составов образцов, не ограниченном ОС, но применимого для анализа изделий произвольной формы (следовательно, основанного на применении отношений интенсивностей) и проб с высоким содержанием НЭ.

Изучив теоретически и экспериментально использованные в работах [1, 5] аналитические сигналы – отношения интенсивностей характеристического излучения элементов I_i/I_j и интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного пробой первичного характеристического излучения $I_{кг}/I_{нкг}$, – мы вывели новые уравнения связи [6]:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{a_{00} + \sum_{k \neq i,j} a_{01k} C_k + \sum_{k \neq i,j} a_{02k} C_k^2}{1 + \sum_{k \neq i,j} b_{01k} C_k + \sum_{k \neq i,j} b_{02k} C_k^2} + \frac{a_{10} + \sum_{k \neq i,j} a_{1k} C_k}{1 + \sum_{k \neq i,j} b_{1k} C_k} \times \frac{C_i}{C_j}, \quad (1)$$

$$I_{кг}/I_{нкг} = \left[a_{00} + \sum_{i \neq l} (C_i/C_l) \times (a_{0i} + a_{1i} C_{НЭ}) + a_{10} C_{НЭ} \right] / \left(1 + \sum_{i \neq l} (C_i/C_l) \right), \quad (2)$$

где $C_{i,j,k,l}$ – концентрации детектируемых элементов, масс. %; $C_{НЭ}$ – суммарное содержание НЭ; a_i , b_i – параметры, определяемые на основе интенсивностей, рассчитанных для образцов заданного состава. Для анализа решают систему уравнений (1) и (2) с условием $\sum C_i + C_{НЭ} = 1$. Для получения хорошей точности достаточно 1-2 ОС, необходимых только для учёта различий в элементной чувствительности спектрометра. Параметры a_i , b_i постоянны в широких диапазонах $C_i/C_{j,k}$ (1-2 порядка) и для всех C_l и $C_{НЭ}$ (0-100%), поэтому удовлетворительные результаты можно получить и в отсутствие адекватных ОС. Использование относительных сигналов позволяет применять предложенный подход для анализа готовых изделий любой формы. При этом нивелируется влияние ряда факторов, теоретический учёт которых затруднён, что приводит к снижению погрешности определения. Более того, в отсутствие адекватных ОС добиться приемлемой точности анализа объектов произвольной формы с высоким содержанием НЭ возможно только с использованием данного способа [6]. Предложенный подход апробирован при анализе образцов стали, бронзы, смесей оксидов и железорудных материалов.

1. Н.П. Ильин // Журн. аналит. хим. 2011. Т. 66. № 10. С. 1012.
2. Ш.И. Дуймакаев, А.Л. Цветянский // Завод. лабор. 1984. Т. 50. № 11. С. 20.
3. D. Wegrzynek, A. Markowicz, E. Chinea-Cano // X-ray Spectrom. 2003. V. 32. P. 119.
4. А. В. Бахтияров // Завод. лабор. Диагн. матер. 2009. Т. 75. № 9. С. 3.
5. I. Szalóki // X-ray Spectrom. 1991. V. 20. P. 297.
6. A. V. Garmay, K. V. Oskolok // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 397. P. 67.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО СПЕКТРАМ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СПЕКТРОМЕТРА И ШИРОКОПОЛОСНОГО МОНОХРОМАТОРА

А. Г. Турьянский^{a, b}, С.С. Гижса^{a, b, c}, В. М. Сенков^a, А. И. Марахова^b,
Я. М. Станишевский^b

^aФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, ^bРоссийский университет дружбы народов, ^cМосковский Физико-Технический институт Москва,
algeo-tour@yandex.ru

Предложена энергодисперсионная схема для определения содержания концентрации тяжелых элементов по абсорбционным спектрам в области скачков рентгеновского фотопоглощения. Измерения проводили с использованием многофункционального рентгеновского рефлектометра ComplefleX-5 с полупроводниковым рентгеновским спектрометром дрейфового типа X-123SDD (Amptek). Для селекции заданной спектральной полосы шириной до 1 кэВ использовали и монохроматор из пиролитического графита и система углового качания спектрометра и монохроматора. Объектами измерения являлись фармацевтические препараты на основе трикалия дицитрата висмута ($C_{12}H_{10}BiK_3O_{14}$) и бромида калия, порошки окиси свинца (PbO) диспергированные в органической матрице и тонких пленок Ag известной толщины на углеродной подложке. Регистрация данных осуществляется в спектральной полосе $\sim 10^3$ эВ, что позволяет резко повысить интенсивность рентгеновского потока, пропускаемого через анализируемый объект. Исходная форма спектра поглощения в приближении изолированного атома реконструировалась численным решением уравнения свертки. Схема обеспечивает резкое увеличение темпа сбора данных, повышение чувствительности измерений и прямое определение массы в заданном объеме объекта. Вследствие относительной малости участка XANES по сравнению с диапазоном подгонки (>2000 – 2500 эВ) выбор функции, описывающей скачок поглощения по табулированным данным для изолированного атома, не приводит к заметным погрешностям.

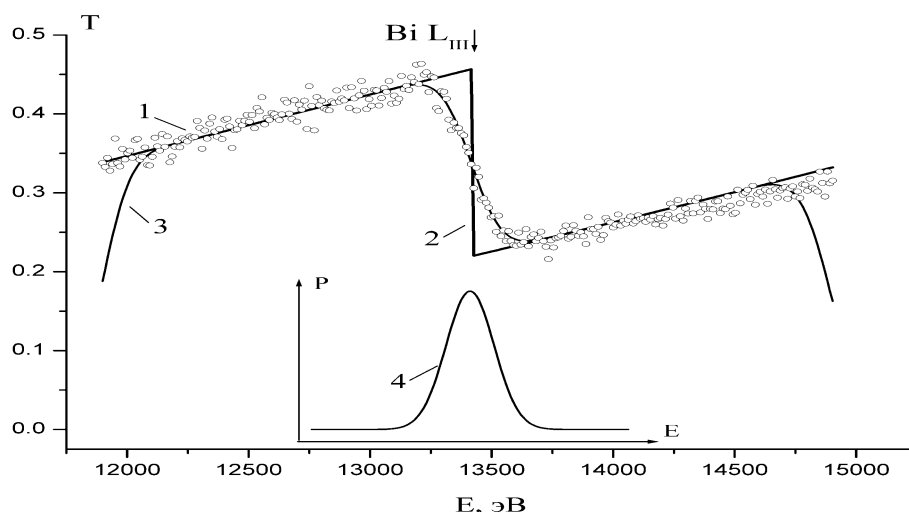


Рис. Спектр пропускания для органического образца с примесью Bi; 1 – эксперимент; 2 – математическая реконструкция; 3 – сглаженная экспериментальная кривая; 4 - аппаратная функция полупроводникового спектрометра.

ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННАЯ СХЕМА РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С КРИСТАЛЛОМ - ПОЛЯРИЗАТОРОМ И ПОЛИКАПИЛЛЯРНОЙ ОПТИКОЙ

А. Г. Турьянский^{a, b}, С.С. Гижса^{a, b, c}, В. М. Сенков^a, Я. М. Станишевский^b

^aФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, ^bРоссийский университет дружбы народов, ^cМосковский Физико-Технический институт Москва,

algeo-tour@yandex.ru

Показана эффективность поляризационной схемы на основе поликапиллярной оптики и алмазного кристалла-поляризатора. Схема обеспечивает подавления фона рассеянного излучения при измерении спектров рентгеновской флуоресценции. Квазипараллельный пучок рентгеновского излучения с угловой расходимостью 3,5 мрад формировался микрофокусным источником с медным анодом и поликапиллярной полулинзой. Одновременная поляризация и монохроматизация излучения осуществлялась кристаллом из природного алмаза, настроенным на дифракционное отражение (113). Степень поляризации спектральной линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и максимальный поток излучения составляли соответственно до 99,86% и $5 \cdot 10^6$ фотон $\cdot$ с $^{-1}$. В направлении перпендикулярном плоскости дифракции, максимальное ослабление фона достигало 19 дБ.

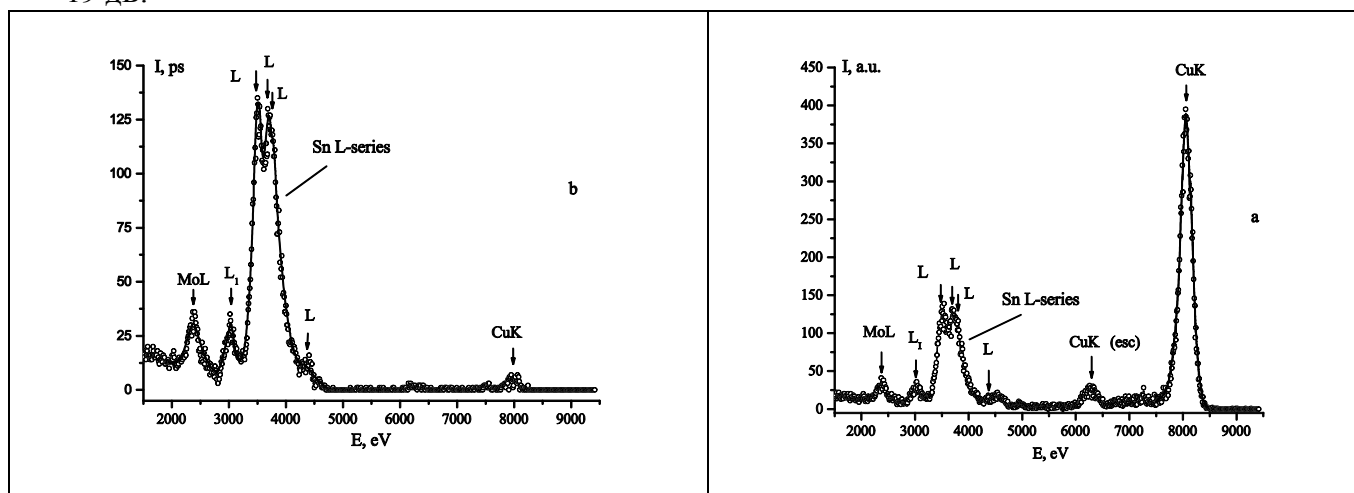


Рис. Спектры флуоресценции и рассеяния от фольги Sn и спектр рассеянного излучения в области линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ при измерениях в плоскости дифракции (а) и ортогонально плоскости дифракции (б).

Особенности применения ЭДС на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230

В.А. Даниловская, Н.С. Карманов

ИГМ СО РАН им В.С. Соболева, г. Новосибирск, Victoria.saratovkina@gmail.com

Микроанализатор JXA-8230 наряду с 5-ю волновыми спектрометрами (ВДС) укомплектован также энергодисперсионным спектрометром (ЭДС). ЭДС можно применять как отдельно от ВДС, так и в комплексе с ними. Для диагностики исследуемых объектов можно использовать ЭДС в режиме безэталонного анализа с применением калибровочных спектров, поставляемых компанией-изготовителем. Этот быстрый способ анализа обладает следующими недостатками: результаты, как правило, нормированы и выводятся только в текстовом виде отдельным файлом для каждого анализа, что осложняет сохранение данных в электронной таблице для последующей обработки. Можно использовать ЭДС отдельно от ВДС в режиме количественного анализа с применением пользовательских эталонов, при этом метрологические характеристики для макрокомпонентов могут быть сопоставимы с таковыми для ВДС, однако для низких концентраций результаты ЭДС существенно уступают ВДС. Поэтому логично предложить совместное использование спектрометров, определяя макрокомпоненты на ЭДС, а остальные - на ВДС. Это может позволить существенно сократить время анализа, расширить круг решаемых задач и сэкономить механический ресурс волновых спектрометров. При совместном применении ЭДС и ВДС необходимо учитывать разную эффективность регистрации спектрометров, что вызывает необходимость применения коллиматоров для ЭДС соответствующего размера. Проблема состоит в том, что в комплекте прибора имеется только двухступенчатый коллиматор, что явно недостаточно для работы во всём диапазоне тока зонда. Реально ток ограничен величиной 50 нА. К недостаткам программного обеспечения относятся:

1. Установлено отличие алгоритмов, применяемых при обработке спектров эталонных и исследуемых образцов, иногда выражающееся в систематической погрешности при анализе эталона «самого по себе», например, Mg, Al, Si в пиропсах.
2. Не реализуется достоинство ЭДС – произвольное количество анализируемых элементов (запрещено добавление/удаление элементов в текущей задаче).
3. Необходимость заблаговременного задания типов линий для элементов при измерении эталонов и образцов.
4. При единовременном анализе одного элемента на ЭВД И ВДС, будут выдаваться только результаты ВДС, и, если необходимо сравнить результаты ЭДС и ВДС, то приходится выполнить два анализа в разных заданиях.
5. Величина статистической погрешности результатов анализа доступна только при измерениях интенсивности на эталонах.
6. Интенсивность пиков суммирования (pile up peaks) учитываются не корректно.
7. Корректность учёта наложений требует всесторонней проверки, однако взаимные наложения пиков редкоземельных элементов в основном учитываются достаточно правильно, что позволяет надеяться на возможность ЭДС-анализа некоторых редкоземельных минералов.

В заключении следует заметить, что данная система, безусловно, требует доработки в области программного обеспечения, но оказывается довольно перспективной для практического применения уже и в таком виде.

Работа выполнена по теме Госбюджетного задания № 0330-2016-0013.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА СПЛАВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ПРОБАХ АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ «ФОКУС-2»

Дроков В.Г., Павлинский Г.В., Сеницкая А.В., Ходунаев А.Ю

Научно-исследовательский институт прикладной физики ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», г. Иркутск dtech@api.isu.ru

В работе представлены результаты по применению анализатора с поликапиллярной оптикой «Фокус-2» для определения сплава отдельных металлических частиц изнашивания в диапазоне размеров 40 мкм – 500 мкм, выделенных из маслосистемы авиационных газотурбинных двигателей.

Ниже в таблице представлены результаты измерения элементного состава сплавов на основе железа в частицах для разного диапазона размеров при экспозиции 200сек.

Марка стали	Размеры частиц			
	20- 50 мкм	50 – 80 мкм	80 -110 мкм	110 - 500 мкм
60C2A	-	-	Cr; Mn	Cr; Mn
95X18	Cr	Cr	Cr	Cr; Mn
12X2H4BA	Cr; Ni; W	Cr; Ni; W	Cr; Ni; W	Cr; Ni; W
ШХ-15Ш	Cr	Cr	Cr	Cr
ЭИ-347Ш	Cr; W	Cr; W	Cr; W; V	Cr; Ni; W; V; Mo
ЭИ-415	Cr	Cr	Cr	Cr; Ni; W; V; Mo

Из таблицы видно, что количество определяемых легирующих элементов увеличивается с ростом размера частицы и начиная с размеров 110 мкм анализатор «Фокус-2» позволяет определять полный набор элементов в частице изнашивания, независимо от типа сплава.

С помощью анализатора «Фокус-2» более чем на порядок по сравнению с рентгенофлуоресцентными анализаторами с широким пучком, снижен предельный размер определяемых частиц, что способствует решению задачи по выявлению дефектов на ранней стадии их развития в авиационных ГТД.

Для удобства пользования анализатором и оперативности проведения измерений разработан алгоритм и программное обеспечение по автоматизированному определению типа сплава изношенных частиц размером более 100 мкм. Алгоритм основан на расчете разницы относительных интенсивностей элементов искомого сплава и сравнении со средними значениями для известных сплавов, хранящихся в базе данных. База данных сформирована по результатам измерения параметров частиц, полученных из эталонных сплавов.

Для частиц размером более 100 мкм, представленных одним сплавом (сталь, бронза) точность определения типа сплава составила не менее 95%.

Опыт работы с реальными частицами показал, что в процессе износа частицы, отделившиеся в результате трения, могли содержать в себе элементы взаимодействующих узлов. Для частиц, состоящих из двух сплавов, была разработана специальная методика по корректному разделению таких частиц. Так для 23 из 25 имеющихся «реальных» частиц, состоящих из двойных сплавов ШХ-15Ш-БрАЖМц и ЭИ-347Ш-БрАЖМц, оба сплава были определены корректно.

Электрохимическое определение капсаицина на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками и наночастицами CeO_2

*Зиганишина Э.Р., Зиятдинова Г.К., Шамсеева А.Р., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,
Enzhe.Giniyatova@mail.ru*

Капсаициноиды, в частности капсаицин, обуславливающие жгучесть стручковых перцев, обладают рядом полезных свойств (противовоспалительными, антиканцерогенными, антиоксидантными и т.д.). Однако известно, что капсаицин раздражает верхние дыхательные пути, кожу и слизистые оболочки, а также может оказывать прооксидантное действие. Поэтому необходим контроль содержания капсаицина в реальных объектах. Для решения этой задачи предлагается использовать вольтамперометрию с химически модифицированными электродами на основе со-иммобилизованных углеродных нанотрубок и наночастиц диоксида церия.

Установлено, что в условиях циклической вольтамперометрии капсаицин необратимо окисляется при 0.46 В на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 7.0. Найдено, что модифицирование поверхности СУЭ карбоксилированными однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ- $\text{COOH}/\text{СУЭ}$), приводит к повышению тока окисления капсаицина в 4 раза. Потенциал окисления смещается в катодную область на 40 мВ, что свидетельствует об увеличении скорости переноса электрона. Изучены дисперсии диоксида церия в растворах ПАВ различной природы в качестве со-модификаторов поверхности ОУНТ- $\text{COOH}/\text{СУЭ}$. Установлено, что наилучшая форма вольтамперограмм и максимальное увеличение тока окисления капсаицина наблюдаются на ОУНТ- $\text{COOH}/\text{СУЭ}$, модифицированном наночастицами CeO_2 , диспергированными в катионном цетилпиридиний бромиде (ЦПБ). Показано, что капсаицин окисляется с участием двух электронов и двух протонов до соответствующего *o*-хинона и процесс контролируется адсорбцией электроактивных частиц.

В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии ток пика окисления капсаицина линейно связан с его концентрацией в диапазонах 0.10-10 и 25-500 мкМ с пределом обнаружения 26 нМ. Проведено определение капсаицина в модельных растворах. Правильность результатов оценена по методу “введено” – “найдено”. Величина относительного стандартного отклонения не превышает 5 %.

Предложен способ вольтамперометрического определения суммы капсаициноидов в красных острых перцах и настойках перца стручкового. Количественное содержание капсаициноидов выражали в пересчете на капсаицин. Для извлечения капсаициноидов из перца использовали экстракцию этанолом. Установлено, что максимальное извлечение капсаициноидов достигается при однократной экстракции в течение 15 мин при соотношении сырье/экстрагент 1:20. Пик окисления при 0.644 В на вольтамперограммах экстрактов обусловлен капсаициноидами, что было подтверждено методом стандартных добавок. Степень открытия составляет 98-103%, что подтверждает правильность определения и отсутствие матричных эффектов.

Таким образом, разработан способ вольтамперометрического определения капсаициноидов в красном перце и настойках стручкового перца, характеризующийся простотой, экспрессностью и надежностью получаемых результатов, что позволяет рекомендовать его для контроля качества этих объектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-33-00150-мол_а).

ОЦЕНИВАНИЕ ПРАВИЛЬНОСТИ АНАЛИЗОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АТОМНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ

Н.П.Ильин

АО Научно-производственное предприятие «КВАНТ», Москва.

Для контроля за качеством аналитических результатов в литературе используются правильность, точность, надежность. Надежность является качественной характеристикой бытового свойства и не может быть количественной оценкой.

Точность характеризует измерения аналитического сигнала, но не содержания компонентов. Измерения могут вносить небольшую (~1 % отн.) погрешность в результат анализа. Точность определяется качеством аналитической аппаратуры, и квалификацией оператора-аналитика

. Задача оценивания правильности становится определяющей при разработке методов и методик. В инструментальных методах, содержание элемента непосредственно не измеряется. Необходимо установить количественную связь измеренного сигнала с концентрацией элемента. То, насколько адекватна эта связь и учтены матричные эффекты, особенности объекта, условия анализа определяется возможность получения правильных результатов. Определяющим правильность является уравнение связи «концентрация – аналитический сигнал».

Оценка правильности анализов затруднена поиском «опорного» значения концентрации, с которым сопоставляется полученный результат анализа. Существенно упростился поиск «**принятого** опорного значения», что позволяет обсудить и рекомендовать обоснованные значения. Это требует внимания аналитиков. Как правило, они решают вопросы правильности при разработке новых методов и методик. Однако примеров реальных оценок правильности публикуется мало. Особо значима такая оценка не только для отдельных анализов, но для метода в целом.

В докладе приводится результат обработки около 1200 опубликованных анализов методом рентгеноспектрального микроанализа. Анализировался практически весь спектр бинарных композиций элементов от В₅ до U₉₂. Анализы объединены в две группы. В первой представлены образцы, составы которых в массовых процентах определялись предварительно другими методами. Во второй составы образцов заданы формулами их соединений. Все составы пересчитаны в атомные %. В качестве иллюстрации приведены таблицы 1 и 2.

Правильность оценивалась как разность измеренной концентрации A_i и рассчитанной по химической формуле A_p . Для различных составов оценка правильности в абсолютных % мало информативна, поэтому целесообразно использовать относительные единицы $(A_i - A_p)/A_p$.

Весь массив анализов, как и таблицы, показывает существенное различие двух групп образцов по относительным величинам правильности. Для образцов стехиометрического состава правильность существенно (почти на порядок) выше, чем в образцах, состав которых задан в массовых %. Это позволяет рекомендовать использование таких образцов (химические соединения, металлоиды, полупроводники и другие) для оценивания правильности анализов.

1. Составы, заданные в массовых %

образец	C % мас.	A% ат. Расч.	A% ат. Измер.	$A_i - A_p$	$\frac{A_i - A_p}{A_p}$
W-Ru	43.4	30	30,88	0,88	0.03
Ta-Ru	64.2	50	51.7	1.7	0.034
Ti—Al	37.2	25	24,5	0.5	0.02
Fe-Al	40.8	25	24.65	0.35	0.014
U-Ti	83.3	50	49.5	0.5	0.01
Ni-Al	42.1	25	24.7	0.3	0,012

2. Составы, заданные формулой

образец	A% ат. Расч.	A% ат. Измер..	$A_i - A_p$	$\frac{A_i - A_p}{A_p}$
ZrSi ₂	33,33	33.39	0.06	0.0018
Zr Al ₃	25	24.95	0.05	0.002
UAl ₂	33,33	33,26	0.07	0.002
U ₆ Fe	85,7	85,85,8	0.15	0.0017
U ₃ Si	75	74,84	0.16	0.002
Fe ₂ O ₃	40	39,85	0.15	0.0037

РЕАЛИЗАЦИЯ СПОСОБА ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА НА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРАХ СЕРИЙ СПЕКТРОСКАН, БРА, СРМ

Калинин Б.Д.

ООО «Прецизионные технологии», Санкт-Петербург, kalinin_boris@mail.ru

При реализации способа полуколичественного анализа с использованием абсорбционных факторов были применены уравнения вида:

$$C_i^0 = I_i / (I_{i0})$$

$$C_i^{(n+1)} = P_i^{(n)} I_i / (I_{i0} - I_i + P_i^{(n)} I_i) \quad P_i^{(n+1)} = C_i^{(n)} (J_{i0} - J_i) / [J_i (1 - C_i^{(n)})],$$

где I_{i0} и I_i - экспериментальные скорости счёта аналитических линий образца с содержанием элемента 100% и анализируемого образца; P_i - теоретические коэффициенты, зависящие от состава анализируемого образца; J_i и J_{i0} - теоретические интенсивности аналитических линий элемента в матрице и образца с содержанием элемента 100%. Для градуировки спектрометра использовались градуировочные образцы (ГО) с содержанием элемента 100%. Основное уравнение корректировки наложения спектральных линий:

$$I_i = I_i^0 - a_i^j \times I_j,$$

где I_i^0 - измеренная скорость счета аналитической линии i ; a_i^j - коэффициент наложения ($a_i^j = I_i^{j100} / I_j^{j100}$ - измерения и расчёт в режиме градуировки); I_j - измеренная скорость счета аналитической линии j ; I_i - скорректированная на наложение скорость счета аналитической линии i .

Процедура градуировки общая для всех типов сплавов: измеряют скорости счета аналитических линий в ГО и в контрольном образце (КО). В результате измерений получают интенсивности аналитических линий элементов в чистых образцах и интенсивности аналитических линий элементов в КО. По формуле:

$$R_j(KO) = I_j(KO) / I_{i0}$$

вычисляют отношения. Используя эту формулу в анализе можно восстановить скорости счета аналитических линий элементов в ГО и учесть дрейф.

Отличие от традиционного способа фундаментальных параметров в том, что для каждого типа продуктов составлялась отдельная аналитическая программа с предварительным распознаванием типа продукта.

Способ анализа был реализован на малогабаритных кристалл-дифракционных сканирующих спектрометрах серии СПЕКТРОСКАН МАКС (СПЕКТРОСКАН МАКС-GV и СПЕКТРОСКАН МАКС-G, производства НПО «СПЕКТРОН», Санкт-Петербург) на энергодисперсионном спектрометре с полупроводниковым SDD детектором с охлаждением на основе эффекта Пельтье БРА-135 (производства НПП «БУРЕВЕСТИК», Санкт-Петербург) и на сканирующих каналах (воздушном и вакуумном) спектрометра общепромышленного назначения СРМ-35 (производства НПАО «НАУЧПРИБОР», г. Орёл).

Для спектрометров серий СПЕКТРОСКАН и БРА были разработаны аналитические программы для анализа чугунов, сталей, сплавов чёрных металлов и для сплавов цветных металлов. Для спектрометра СРМ-35 кроме перечисленных типов сплавов были разработаны аналитические программы для анализа ферросплавов, руд, концентратов, шлаков и других продуктов, типичных для предприятий чёрной металлургии.

Амперометрический сенсор на основе поли-*л*-кумаровой кислоты для определения цистеина

Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,

Kozlova.Ekaterina1992@mail.ru

Серосодержащие аминокислоты (цистеин, глутатион, метионин и гомоцистеин) известны как важнейшие соединения из антиоксидантов-регуляторов в биологических системах. В организме человека они участвуют в процессе обмена веществ, защищая SH-группы белков цитоплазмы от окисления. Для определения серосодержащих аминокислот применяют оптические, хроматографические и электрохимические методы. Последние характеризуются простотой, доступностью, надежностью получаемых результатов, что позволяет значительно расширить область их применения в клинической практике. Одним из путей решения этих задач является создание химически модифицированных электродов, позволяющих улучшить аналитические характеристики определяемых аналитов. Среди модификаторов электродной поверхности можно выделить электрополимеризованные материалы, в частности, в сочетании с углеродными наноматериалами. Применительно к серосодержащим аминокислотам такой подход является новым.

Создан амперометрический сенсор для определения цистеина, основанный на послойной модификации стеклоуглеродного электрода (СУЭ) многостеночными углеродными нанотрубками (МУНТ) и электрополимеризованной *л*-кумаровой кислотой (поли-ПКК/МУНТ/СУЭ). Найдены условия получения пленки поли-ПКК на МУНТ/СУЭ. Оценено влияние концентрации мономера, природы электролита, диапазона поляризации рабочего электрода, скорости сканирования потенциала и числа циклов на свойства полимерной пленки. Показано, что полимеризация 0.1 мМ *л*-кумаровой кислоты в среде 0.1 М NaOH в течение пяти циклов в диапазоне 0-1.0 В при скорости сканирования 25 мВ/с обеспечивает наилучшие параметры отклика цистеина.

Электрод охарактеризован методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что площадь поли-ПКК/МУНТ/СУЭ в 9.4 раза выше, чем для СУЭ. Данные электрохимического импеданса свидетельствуют об уменьшении сопротивления переносу заряда в 1.7 раза по сравнению с СУЭ (31 ± 3 и 55 ± 3 кОм, соответственно). Значения *n* для постояннофазового элемента подтверждают неоднородность поверхности электрода, что хорошо согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии. Поверхность поли-ПКК/МУНТ/СУЭ представляет собой трехмерное пористое покрытие.

Установлено, что цистеин необратимо окисляется с участием одного электрона и одного протона с образованием цистина. Процесс контролируется диффузией аналита. Для количественного определения цистеина использовали метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Варьирование параметров импульса показало, что наилучшие вольтамперные характеристики наблюдаются при амплитуде импульса 75 мВ и времени импульса 50 мс. Диапазоны определяемых содержаний составляют 7.5-50 и 50-1000 мкМ цистеина с пределами обнаружения и количественного определения 1.1 и 3.6 мкМ, соответственно. Выявлена высокая селективность отклика сенсора. Показана возможность определения цистеина в моче.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00507-а).

ИЗМЕРЕНИЕ МЕРТВОГО ВРЕМЕНИ КВАНТОМЕТРИЧЕСКИХ КАНАЛОВ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫХ МИКРОАНАЛИЗАТОРОВ

Королюк В.Н.¹, Карин Г.П.¹, Дербисалин А.М.²

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск, camebax@igm.nsc.ru

²Институт металлургии и обогащения, Алма-Ата, aderbissalin@gmail.com

Мертвое время τ означает период времени, в течение которого система счета регистрирует квант и не может отреагировать на появление следующего фотона; τ является сложной функцией технических свойств детектора, усилителей, дискриминатора-формирователя и счетчика импульсов. Детектор характеризуется постоянным, а другие устройства удлиняемым мертвым временем [1]. Проявление и воздействие итогового τ на счет квантов зависит от интенсивности падающего излучения. В анализе поправку на мертвое время вводят по формуле для $\tau = \text{const}$. Поэтому важно, особенно для старой техники, через каждые 3-5 лет измерять τ и определять максимальную скорость счета $n_{\max}$ для режима с $\tau = \text{const}$. Измерения необходимо проводить в области пропорционального счета детектора [2]. Значения τ и $n_{\max}$ снимают с графика зависимости $n/i = f(n)$, где i – ток зонда [3]. На рисунке приведен такой график для отпаянного Хе-СО₂ детектора. По наклону прямолинейного участка находим $\tau \approx 1.4$ мкс. При $n > 90$ тыс имп/с точки устойчиво располагаются ниже прямой, удаляясь от нее по мере роста n . Т.е. на счете импульсов все сильнее сказывается удлиняемое мертвое время $\tau = \tau(n)$.

Современная техника гарантирует режим постоянного τ как минимум до скоростей 60-65 тыс. имп/с. Начиная с $n \approx 20$ тыс. имп/с при $n \rightarrow 0$, τ все менее влияет на счет, так что в пределе

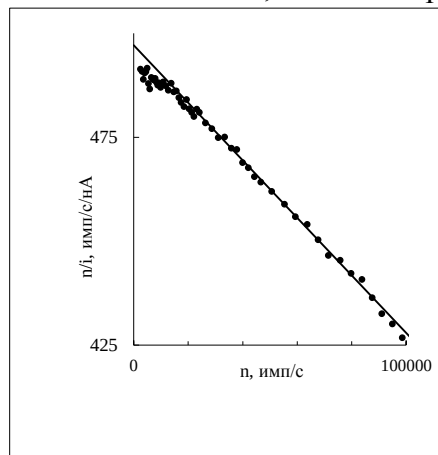
график будет $\uparrow$ оси X. В этом интервале виден разброс точек, вызванный в первую очередь погрешностью измерения малых токов зонда. Применение здесь формулы [3, с. 140] расчета τ по точкам приводит к большим ошибкам вплоть до отрицательных значений τ . Заметим, что в этой имеется опечатка: вместо выражения $i_1/(i_2 - i_1)$ должно $1/(i_2 - i_1)$.

При сомнении в надежности измерителя тока рекомендуем применять формулу

$n_\alpha / n_\beta = a + (1 - a)\tau_\alpha$, позволяющую не знать

значение тока. Используется один образец, что

избавляет от ошибок, связанных с различием в генерации и поглощении излучения. На одном канале поочередно проводят серию измерений (при разных токах) двух разных по интенсивности линий, например, α и β . Требуемое условие: парные n_α и n_β должны быть получены при одинаковых показаниях измерителя тока зонда. Из графика $(n_\alpha / n_\beta)_i = f(n_{\alpha i})$ определяются τ и граница перехода системы счета в режим с удлиняемым мертвым временем.



большой

двум

формуле
быть

зонда

реальное

- Beaman D.R. et all. J. of Phys. E: Scientific Instrum. 1972.V. 5, № 7. P. 767-776.
- Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы РФА. М. Химия. 1982. С. 207.
- Электронно-зондовый микроанализ. М. Мир. 1979. С. 423.

Работа выполнена по государственному заданию, проект № 0330-2016-0013.

О возможности использования линии Fe L_{α} для оценки содержания 2-х и 3-х валентного железа в образцах горных пород.

Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Ромашова Т. В.

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

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 19

kuzminatg@inbox.ru

Для оценки валентного состояния железа используются линии $K_{\beta 2,5}$ и $L_{\alpha 1,2}$, соответствующие электронным переходам из валентной $M_{4,5}$ -оболочки на внутренние К- и L-оболочки атома. Чаще всего рекомендуется использовать зависимость отношения интенсивностей $I_{K_{\beta 2,5}} / I_{K_{\beta 1,3}}$ или $I_{L_{\beta 1,2}} / I_{L_{\alpha 1,2}}$ от $C(FeO) / C(Fe_2O_3)_{общ}$ или от n (степени окисления). Однако в большинстве современных приборов, предназначенных для проведения массовых анализов, выделение и измерение валентной линии $K_{\beta 2,5}$ и не валентной $L_{\beta 1,2}$ весьма затруднительно.

Рассмотрена возможность использования только валентной линии Fe $L_{\alpha 1,2}$ для оценки степени окисления атомов железа в пробе. Были изготовлены искусственные стандарты, содержащие оксиды двух- или трехвалентного железа, разбавленные в различных соотношениях SiO_2 (х.ч.). Полученные графики зависимости интенсивности Fe $L_{\alpha 1,2}$ -линии от концентраций атомов железа, входящих в состав FeO и Fe_2O_3 , представлены на рис. 1. Графики линейны с высокой степенью корреляции, но углы наклона для Fe^{2+} и Fe^{3+} различны. Суммарную интенсивность линии $L_{\alpha 1,2}$ в пробе, содержащей как атомы FeO, так и Fe_2O_3 можно представить в виде линейного уравнения:

$$I_{L_{\alpha}} = \text{const} + B \cdot C(FeO) + D \cdot C(Fe_2O_3) \quad (1)$$

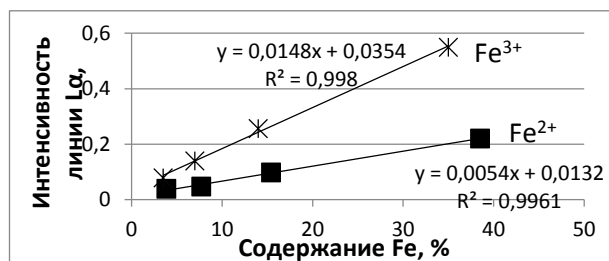


Рис.1 Зависимость интенсивности линии $L_{\alpha 1,2}$ от концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+}

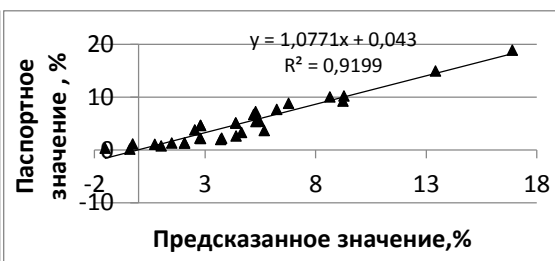


Рис.2 Соотношение паспортных и полученных значений FeO в градуировочных образцах

Но если справедливо уравнение (1), то справедливо и регрессионное уравнение:

$$C(FeO) = \text{const} + M \cdot I_{L_{\alpha}} + N \cdot C(Fe_2O_3) \quad (2)$$

Учитывая, что $C(Fe_2O_3) = C(Fe_2O_3)_{общ} - 1,1 \cdot C(FeO)$, $C(FeO)$ можно представить в виде линейной функции от $I_{L_{\alpha}}$ и $C(Fe_2O_3)_{общ}$, значение которого нам известно из РФА общего состава пробы. На рис. 2 показано соотношение между полученными и паспортными значениями FeO в стандартах, используемых для градуировки. Очевидна значительная корреляция. Однако использование общего уравнения для всех типов пород дает значительные погрешности. Поэтому целесообразно разбить породы на группы по их валовому химическому составу: основные, ультраосновные, средние и кислые.

Работа выполнена на приборе Axios Advanced (PANalytical B.V., Holland), оснащенный рентгеновской трубкой с Rh анодом, регистрационной системой по Соллеру. Измерение интенсивности L_{α} линии проводилось с помощью кристалла PX1 и регистрировалось пропорциональным счетчиком.

Об особенностях пробоподготовки при прессовании излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа

*Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Н. Н. Кононкова, Т. В. Ромашова
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19
kuzminatg@inbox.ru*

В рентгенофлуоресцентном анализе особое внимание уделяется вопросам пробоподготовки, поскольку эта процедура является одной из важнейших с точки зрения обеспечения требуемой правильности рентгеноспектральных определений химического состава вещества. Наиболее универсальным способом является сплавление анализируемого материала с флюсом. Но широкое распространение получил и способ прессования, который представляет собой быструю и простую в техническом отношении процедуру, не требующую использования дорогостоящего оборудования, необходимого при сплавлении образца. Этот способ всесторонне изучен, при этом большое внимание уделено теоретической и экспериментальной оценке влияния крупности частиц на интенсивность флуоресцентного излучения, а также выбору оптимального давления прессования, времени выдерживания постоянного давления, скорости его сброса и т.д.[1-2].

В работе исследовано - насколько равнозначными для рентгенофлуоресцентного анализа являются противоположные стороны излучателя, представляющего собой спрессованную таблетку. Известно [3-4], что из-за потери усилия прессования на преодоление сил пристенного трения возникает градиент давления по высоте. Следовательно, поверхностная плотность на противоположных сторонах таблетки должна быть различна.

Нами выявлен эффект значимого различия в интенсивностях линий характеристического излучения (ΔI_i) от противоположных сторон излучателя, причем это особенно заметно в длинноволновой области спектра и при использовании усилия < 20 т. Абсолютная величина различия интенсивностей флуоресценции тем больше, чем больше масса образца и диаметр излучателя [5]. Показано, что учет этого эффекта может снизить погрешность пробоподготовки.

Работа выполнена на рентгеновском флуоресцентном спектрометре AXIOS Advanced фирмы PANalytical B.V., оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом и кристаллами-анализаторами по Соллеру.

Литература.

1. Смагунова А.Н., Гуничева Т.Н., Обольянинова В.Г., Ревенко А.Г., Лосев Н.Ф. //Аппаратура и методы рентгеноспектрального анализа. 1973. Вып. 12.С.243.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1994. 264с.
3. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаев З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Томск: изд-во Томского гос. университета, 2008. 212 с.
4. Штерн М.Б., Сердюк Г.Г., Максименко Л.А., Трухан Ю.В., Шуляков Ю.М. Феноменологическая теория прессования порошков. Киев: Наукова думка, 1982. 140 с.
5. Кузьмина Т.Г., Тронева М.А., Кононкова Н.Н., Ромашова Т.В.//ЖАХ. 2017.том 72, №3, С.218.

Особенности рентгеноспектрального анализа органических структур при использовании синхротронного излучения

Куприянова Т.А., Лямина О.И., Филиппов М.Н.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, kupr@igic.ras.ru

Специфика спектроскопии с использованием синхротронного возбуждения состоит в том, что в процессе измерения аналитического сигнала происходит не контролируемое исследователем изменение мощности первичного пучка из-за изменения (падения) тока электронов. Возможны также и небольшие изменения энергии первичного пучка. Такая нестабильность первичного излучения приводит к изменению интенсивности, не связанной с содержанием определяемого элемента.

В работе представлены экспериментальные зависимости изменения тока электронов от времени для оценки стабильности первичного излучения. Показано, что линейную аппроксимацию значений тока электронов можно использовать в сравнительно небольшом временном диапазоне (300 с). Задача по исключению влияния нестабильности первичного пучка частично решается путем многократного измерения интенсивности аналитического сигнала стандартных образцов. В случае, когда нет адекватных стандартных образцов (что часто имеет место при анализе образцов органического происхождения), или стандартные образцы имеют отличающуюся от анализируемого образца площадь, плотность, рельеф и др., требуется разработка методики, учитывающей эти факторы. Проведено исследование возможностей использования для компенсации этих эффектов следующих опорных сигналов: пиков некогерентного и когерентного рассеяния, аналитической линии какого-либо элемента, присутствующего в пробе, аналитической линии элемента, специально введенного в пробу на стадии подготовки пробы, а также величины тока на вигглере синхротрона.

На примере стандартного образца состава байкальского ила БИЛ1, а также природных конструкций шелка, формирующихся в процессе жизненного цикла внутри и вне организма шелкопряда *Antheraea mylitta* (шелковые нити, флокулы, педанклы, скефолды, коконы), проведена компенсация изменения мощности первичного излучения с использованием пиков некогерентного и когерентного рассеяния, аналитической линии меди, присутствующей в пробах, а для флокул аналитической линии кальция, специально введенного в пробу на стадии подготовки. Приведены спектры флуоресцентного излучения, полученные на пробах до и после компенсации изменения мощности.

Показано, что необходимую компенсацию корректнее всего проводить по интенсивности пиков когерентного рассеяния с учетом изменения энергетического положения пика. При этом их энергетическое положение соответствует начальной энергии электронов, а интенсивность коррелирует с током электронов после накопления.

Определение формы нахождения элементов при энергодисперсионной регистрации эмиссионных рентгеновских спектров

Куприянова Т.А., Лямина О.И., Филиппов М.Н.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, kupr@igic.ras.ru

Определение элементного состава проб методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в ряде случаев может быть дополнено изучением формы нахождения элемента, так как положение, форма и интенсивность линий характеристического рентгеновского спектра зависят не только от элементного состава, но и от химического состояния атома определяемого элемента. Ранее нами было предложено для эмиссионных спектров, регистрируемых с помощью спектрометра с волновой дисперсией, в качестве аналитического сигнала использовать отношение интегральной интенсивности линии характеристического рентгеновского спектра, обусловленной переходом электрона из валентной полосы на внутренний уровень атома (так называемой последней эмиссионной линии - ПЭЛ), к интегральной интенсивности линии той же спектральной серии, но обусловленной одним из внутренних электронных переходов (относительная интегральная интенсивность ПЭЛ – ОИИ ПЭЛ). Этот подход был применен нами для К – спектров элементов от Fe (Z=26) до Mo (Z=42) при использовании спектрометров с разрешением по К-линии марганца около 60 эВ. В данной работе изучены возможности использования для этих целей спектрометров с энергодисперсионной регистрацией, имеющих существенно более низкое разрешение.

Измерения проводили на рентгенофлуоресцентных микроанализаторах EAGLE III и ORBIS, оснащенных детекторами с дисперсией по энергии, с разрешением на линии $MnK\alpha$ 146 и 136 эВ, соответственно в ООО «Системы для микроскопии и анализа». Получены рентгеновские спектры в диапазоне энергий 1-40 кэВ чистых элементов от Be до U и различных соединений на основе Te (CdTe, SnTe, PbTe), Cd (CdO, CdS, CdTe), In (InSb, InP, InAs, InTe), Zr, Sn и др. и экспериментальные зависимости ОИИ ПЭЛ. Расстояния между энергетическими положениями максимумов ПЭЛ и нормировочной линии от атомного номера элемента описаны уравнением $E_{\max}\beta_2 - E_{\max}\beta_1 = 0.0331 Z - 1.0285$ при $R^2 = 0.9815$. Установлены элементы, для которых возможно определение формы нахождения по рентгеновским линиям К – серии без использования программ разделения линий (от ^{11}Na до ^{17}Cl и от ^{48}Cd до ^{57}La). Ограничением для элементов с высокими атомными номерами служит величина напряжения на рентгеновской трубке.

**Рентгенофлуоресцентный анализ
в практике лаборатории микроанализа
Института элементоорганических соединений РАН**

Лепендина О.Л., Таланова В.Н., Буяновская А.Г.

*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва,
analyst@ineos.ac.ru*

В работе на конкретных примерах показаны все используемые в практике ЛМА приёмы неdestructивного РФ анализа миллиграммовых проб синтезируемых в ИНЭОС веществ.

В зависимости от целей элементного анализа, формулируемых химиком-синтетиком, используются приёмы качественного, полуколичественного и количественного РФА. Так, при проведении реакций замещения на разных стадиях синтеза с помощью РФА легко проверяется эффективность замещения одного элемента другим, записав и сравнив аналитические линии элементов от нанесенного на фильтровальную бумагу вещества или его раствора. Таким же путём можно проверить, осталась ли в составе молекул исследуемого вещества молекула растворителя, содержащая Cl или S.

В случаях линейной зависимости концентрационной чувствительности, I/c (cps/%), от атомного номера анализируемого элемента Z^A , измерив интенсивности линий состава пробы в виде "тонкого" образца можно оценить атомные отношения. При этом линии сравниваемых элементов должны быть в одном диапазоне длин волн. Присутствие в веществе селективно поглощающих элементов является существенным препятствием для выполнения этой задачи.

В приведённых выше случаях РФ анализ проводится без взятия навесок. В случаях, когда концентрации определяемых металлов малы, а масса пробы больше 300 мг, вещество помещают в пробный стаканчик с прозрачным дном и измеряют интенсивность аналитической линии анализируемого элемента в составе его органической матрицы. Выполняют сравнительный РФ анализ серии однотипных проб. Количественный анализ - после определения металла принятым в практике ЛМА способом внешнего стандарта с разбавлением. Этим способом (без взятия навесок) определяли K в олигополиглицинах с целью проверки эффективности удаления из их концевых групп ионов калия.

Количественный РФ анализ микронавесок металлоорганических соединений, полимеров и разнообразных нанокомпозитов в органических оболочках на содержание в них металлов способом внешнего стандарта с разбавлением в 150-300 раз уже много лет является рутинным в практике ЛМА ИНЭОС РАН. Для калибровки пользуются искусственно приготовленными стандартными образцами из устойчивых органических соединений металлов, состав которых подтверждён методами химического анализа. Разбавителем является эмульсионный полистирол (ПСЭ-1). Спектрометр VRA-30 откалиброван для количественного определения примерно 40 элементов, среди которых Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Au, Pt, Os, Re, W, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, W, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Ti, V, I, Br и другие.

Точность определения металлов зависит от чувствительности метода, различной в разных диапазонах длин волн аналитических линий. Ошибка воспроизводимости параллельных определений, как правило, не превышает 1,5% отн.

В докладе приведены примеры количественных РФ определений.

Определение содержаний редкоземельных элементов в цирконе методом электронно-зондового микроанализа

Михеева А.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, mikheeva_av@mail.ru

Данные о соотношении РЗЭ и их содержании, которые, варьируют в природных цирконах от долей до десятков тысяч ppm, широко используется при петрогенетических построениях в геологии [1]. Традиционно для анализа содержания РЗЭ в зернах циркона используется метод ЛА-ИСП-МС с локальностью кратера абляции 30-50 мкм; его применение для исследования микрогетерогенных зерен размером 50-200 мкм проблематично. Метод электронно-зондового микроанализа обладает пространственным разрешением ~1 мкм, но имеет меньшую чувствительность и значительное перекрытие эмиссионных линий РЗЭ.

В настоящей работе разработана и апробирована методика количественного определения содержаний 14 РЗЭ и Y в цирконе на микроанализаторе Cameca SX100. Достигнуты пределы обнаружения 100-150 ppm для Dy, Gd, Ce, Nd, Sm, 150-200 ppm для Yb, Ho, Pr, 200-300 ppm для Tb, Er, Eu, La, Lu и погрешности определения 100-500 ppm. Определены содержания РЗЭ в стандартных алюмосиликатных стеклах, установлено совпадение с паспортным значением в пределах погрешности (концентрации элементов 4 и 0.5 мас.%). Для стандартных цирконов MudTank, Plesovice, GJ, Temora и 91500 показано удовлетворительное согласие с литературными данными (рис. 1 а). В зерне природного гетерогенного циркона K1098 метаморфических пород Мугоджар [2] по BSE выделяется, как минимум, две зоны (1 и 2) с существенно различным содержанием РЗЭ (рис. 1 б).

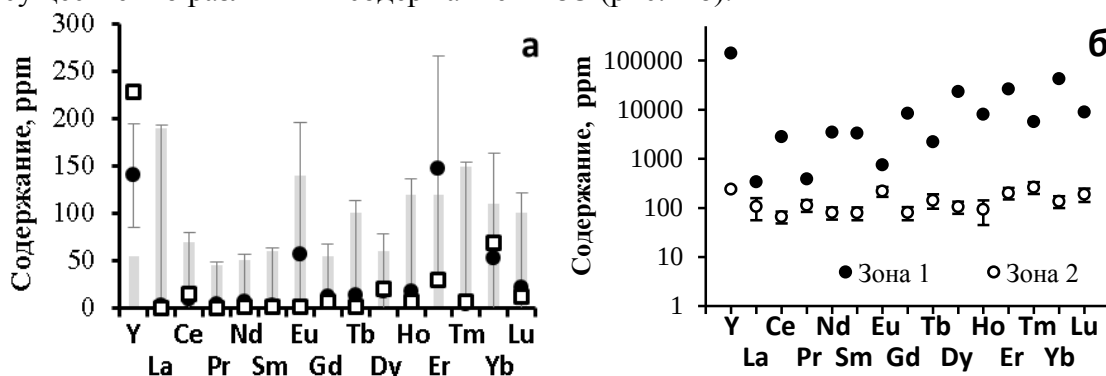


Рис. 1. Результаты измерений РЗЭ в цирконе GJ (квадраты – содержания согласно [3], серые прямоугольники – достигнутые ПО) (а); результаты измерений РЗЭ в зонах 1 и 2 циркона метаморфических пород Мугоджар (б). Предел обнаружения и погрешности приведены для серии из 20 точек.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-17-10283.

Литература

1. Hoskin P.W.O., Schaltegger U. Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington: The Mineralogical Society of America, 2003. V. 53. P. 27-62.
2. Вотяков С.Л. и др. Доклады РАН, 2014. Т. 457. № 3. С. 332-336.
3. Heinonen A.P., Andersen T.B. Journal of Petrology. 2010. V. 31(8). P. 1687-1709.

Вклад Оже — электронов вмещающей матрицы в формирование аналитического сигнала элементов с малым Z при возбуждении рентгеновского излучения пучком электронов

Павлинский Г. В.¹, Лаврентьев Ю. Г.²

¹Иркутский государственный университет, г.Иркутск, pavlinsky@chem.isu.ru

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, micropo@igm.nsc.ru

Возникновение рентгеновского излучения всегда сопровождается появлением Оже-электронов. Энергия Оже – электронов, испущенных элементами с достаточно высокими атомными номерами, может оказаться достаточной для ионизации атомов элементов с меньшими Z. Вклад Оже – электронов в процесс возбуждения рентгеновского излучения изучен недостаточно, особенно при возбуждении пучком электронов. Мы попытались выполнить количественную оценку этого вклада в надежде, что она представляет интерес с теоретической точки зрения и, возможно, окажется полезной при практическом выполнении электронно-зондового микроанализа.

В своём рассмотрении мы опирались на формулу Грина – Косслетта, в соответствии с которой число n_i ионизаций атомов элемента i , приходящихся на один первичный электрон, с точностью до постоянного множителя определяется зависимостью:

$$n_i = \frac{g_q b_q}{2} \times \frac{1}{Z \times \ln X} (U_0 \ln U_0 - U_0 + 1),$$

где $U_0 = \frac{E_{кин,1}}{E_{qi}}$ – превышение кинетической энергии $E_{кин,1}$ электрона над энергией связи E_{qi} электронов в q-оболочке ионизируемого атома i . Зависимость позволяет рассчитать как число Оже – электронов вмещающей матрицы, так и число ионизаций этими электронами атомов некоторого элемента с малым атомным номером. Расчеты выполнены для набора элементов со средними атомными номерами, для ионизации К-оболочки которых достаточно энергии электронов первичного пучка, равной 30 кэВ. Вмещающая матрица содержит небольшое количество элемента с малым атомным номером, например, бора.

С увеличением атомного номера вмещающей матрицы растет энергия Оже – электронов, но одновременно уменьшается их число. Поэтому при некотором атомном номере должен наблюдаться максимальный вклад Оже – электронов в формирование аналитического сигнала элемента с малым Z. Оказалось, что более значимым является влияние количества Оже – электронов. Поэтому максимальный вклад дает вмещающая матрица, атомный номер которой существенно не отличается от атомного номера элемента, возбуждаемого Оже – электронами. Для атомов бора ($Z=5$) при энергии первичных электронов, равной 30 кэВ, максимальным оказался вклад Оже – электронов матриц из кислорода ($Z=8$) или фтора ($Z=9$). Его величина составила около 1.5 % от общей интенсивности излучения.

Особенности определения состава магнезита и муассанита методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа

Павлова Л.А.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, pavpla@igc.irk.ru

Определение состава минералов, содержащих углерод, методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) сопряжено с определенными трудностями, в том числе связанными с появлением углерода на поверхности изучаемого объекта при бомбардировке последнего электронами. Количество углерода, появляющегося в возбуждаемой области, зависит от типа насосов, обеспечивающих работу используемой вакуумной системы прибора. В работе показаны зависимости количества появляющегося углерода от времени бомбардировки электронным пучком для микроанализатора JXA8200 и электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMN. Полученные зависимости подтверждают преимущество использования турбомолекулярных насосов. Следует отметить, что количество углерода, появляющегося на поверхности образцов, для приборов с паромасляными насосами зависит еще и от состояния вакуумной системы на конкретном приборе в конкретное время.

Очевидно, что количественное определение содержания углерода при РСМА в любом случае возможно только при соблюдении идентичности условий измерения образцов сравнения и анализируемых образцов.

Состав магнезита, обнаруженного при изучении включений в природных алмазах, определен на микроанализаторе Camebax-микро. Изучение включений в природных алмазах чрезвычайно важно для понимания условий их образования. Магнезит обнаружен в брусковидном включении размером 18x18 мкм. Измерение интенсивности рентгеновского излучения от магнезита выполнено при использовании кристалла ODPb (K α -линии углерода) и кристалла TAP (K α -линия магния). В качестве образца сравнения для углерода использовали алмаз, в котором находилось включение, что позволило исключить влияние на результаты измерения всех посторонних факторов (поверхность, осаждение углерода, напыление и т.д.). Для магния образцом сравнения служил минерал периклаз MgO, поставляемый фирмой Cameca в качестве стандарта. Расчет состава магнезита выполняли с помощью программного обеспечения микроанализатора Camebax-микро, используя PAP-метод учета матричных эффектов.

Микронные зерна достаточно редкого минерала муассанита обнаружены при изучении Бобруйской кольцевой структуры (республика Беларусь) наряду с интерметаллическими фазами, сплавами и мономинеральными самородными соединениями. Определение состава муассанита выполняли на микроаналитическом комплексе JXA8200 (JEOL Ltd, Япония) и сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMN производства TESCAN ORSAY HOLDING (Чехия), оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа AZtec Advanced производства Oxford Instruments (Великобритания). Измерения состава выполняли с помощью энергодисперсионных спектрометров EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония) на микроанализаторе JXA8200 и без азотного детектора X-max 50 Premium на микроскопе. Работы на электронном микроскопе выполнены на демонстрационной площадке TESCAN в Санкт-Петербурге Лукашовой М.В.

Результаты исследований представлены в виде графиков, фотографий и таблиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 17-05-00095 и 15-05-08843) с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Определение элементного состава моллюсков методом рентгеноспектрального анализа

Н.В. Полякова

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г.Владивосток,
polyakova@ich.dvo.ru

Было изучено содержание элементов в образцах культивируемых и промысловых моллюсков, отобранных в 2015г. в б. Северная (залив Петра Великого, Японское море) на научно-производственной базе марикультуры ФГОУ ВПО Дальневосточного рыбохозяйственного технического университета.

Для исследования были взяты: гребешок приморский (*Mizuhopecten yessoensis*), анадара (*Anadara broughtonii*), мерценария (*Mercenaria mercenaria*), устрица (*Crassoslea gigas*) и мидия Грея (*Crenomytilus grayanus*). Наряду с образцами моллюсков, были отобраны пробы донных отложений в местах их обитания. Образцы высушивали в сушильном шкафу при 55-60⁰С, измельчали, отбирали навеску (0,5г), прессовали излучатель на подложке из борной кислоты и измеряли спектр на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800-HS (Shimadzu). Навеску образца моллюска разлагали смесью азотной кислоты и перекиси водорода для определения микроэлементов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным отражением (РФА ПВО). Измерения спектров проводили на спектрометре TXRF 8030C (FEI Company). Ртуть в образцах определяли атомно-абсорбционным методом холодного пара.

Концентрационные ряды микроэлементов в образцах для разных типов моллюсков выглядят следующим образом:

гребешок Приморский: Fe > Zn > Pb > Sr > Cu > As > Cd > Hg ;

анадара: Fe > Zn > Pb > Cu, Sr > As > Cd > Hg ;

мерценария: Fe > Sr > Zn > Cu > As > Cd ;

устрица: Zn >> Fe > Cu > Pb, Sr > As > Cd ;

мидия Грея: Fe, Zn > Pb > Cu > Sr > As > Cd .

В образце устрицы определено самое высокое (3090 мг/кг) содержание цинка – в десятки раз выше среди всех исследованных моллюсков. Содержание других микроэлементов в образцах моллюсков сопоставимо. В образцах промысловых моллюсков нормируется содержание мышьяка, свинца, кадмия и ртути [1]. В образцах мерценарии, устрицы и мидии Грея ртути обнаружено не было, в Приморском гребешке и анадаре содержание ртути значительно ниже допустимых уровней (ДУ 0,2мг/кг). Не превышает ДУ содержание мышьяка (5мг/кг) и кадмия (2мг/кг), хотя концентрация этих элементов значительно отличается в зависимости от вида моллюска. Свинец отсутствует в мерценарии, однако, в образцах анадары его концентрация превышает ДУ (10мг/кг) в 1,7 раз, а в остальных моллюсках содержание свинца значительно ниже допустимого уровня.

Полученная нами информация о содержании элементов, в том числе токсичных, в образцах промысловых моллюсков дополняет и расширяет сведения о химико-экологической ситуации в заливе Петра Великого, кроме того, позволяет правильно судить об их качестве, безопасности и пищевой ценности.

1. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) от 28 мая 2010г. №299 (с изменениями на 15 января 2013г).

Программный комплекс для моделирования регистрируемого спектра в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе

Портной А.Ю.

Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск,

portnoyalex@yandex.ru

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ широко используется для экспрессного контроля элементного состава. При этом предварительный анализ условий с целью подбора оптимальной контрастности является важным.

Моделирование спектра регистрируемого как сигнала, так и фона было проведено, например, в работе [1]. Модель включает в себя следующие процессы, происходящие в образце: фотопоглощение с последующей флуоресценцией, когерентное и комптоновское рассеяние.

Такие же процессы рассмотрены и в детекторе при формировании функции отклика детектора, при этом рассматривается регистрация фотона как в пике полного поглощения, так и в пике фотопотерь, вследствие выхода флуоресцентного фотона вещества детектора из детектора, и «горб потерь», вследствие выхода комптоновски рассеянного фотона из детектора и регистрации оставшейся в детекторе энергии электрона отдачи как фотона с соответствующей энергией. При регистрации фотона вблизи поверхности также рассматривается возможность неполного сбора заряда.

Результаты моделирования дают хорошее согласие с экспериментом в линейной области, например, с результатами работы [2].

Тем не менее, если брать в расчет только линейные процессы, как сделано в работе [1], то невозможно описать более сложные процессы типа пиков двойной регистрации (pile-up).

В рамках решения проблемы программа моделирования была доработана следующим образом:

- поступающий в детектор спектр остается прежним;
- рассчитывается регистрируемый спектр в детекторе с учетом процессов радиационных потерь в детекторе;
- далее моделируется сигнал с детектора, причем время распределения между импульсами считается пуассоновским; при этом неизбежны наложения импульсов друг на друга, дающие нелинейные искажения в регистрируемый спектр.

Программный комплекс позволяет анализировать дополнительные части спектра, вызванные указанными нелинейными искажениями, причем изменяя как интенсивность излучения, попадающего в детектор, так и различные варианты формирующих цепочек, особенностей сбора остатков заряда в детекторе, а также параметров быстрого тракта режекции наложений.

Литература

1. Портной А.Ю. Павлинский Г.В., Горбунов М.С., Баранов Е.О., Зузаан П. Об оптимизации соотношения сигнал/фон в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе // ЖАХ. – 2009. т.64, № 5, С.511-520.
2. Papp T., Campbell J.L. Size and origin of the escape peak in various Si(Li) detectors // X-ray spectrometry. – 2001. – v. 30, № 2. – pp. 77-82.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЛЬТРОВ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Д.С. Суворова, Ревенко А.Г., Худогонова Е.В., Г.А. Терентьев

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, xray@crust.irk.ru

Основной причиной ухудшения пределов обнаружения является наличие фона вследствие вклада тормозного излучения источника, рассеянного на образце и деталях спектрометра. Эффективным способом снижения интенсивности фона и повышения контрастности является фильтрация излучения источника (рентгеновской трубки или изотопа) специально подобранным поглотителем [1]. Фильтры неодинаково поглощают излучение рентгеновских трубок, имеющее различные длины волн, что позволяет путём целенаправленного выбора материала и толщины фильтра подавлять отдельные компоненты этого излучения. С другой стороны, при определении содержаний элементов, испускающих фотоны с низкой энергией, как правило, от 2 до 5 кэВ, использование фильтра не рекомендуется. В 60-е годы XX века исследователи применяли фильтры для устранения нежелательного характеристического излучения как основного элемента анода (Cr, Cu, Ag, W), так и излучения примесных элементов, например, Fe, Ni, Cu.

Для оценки возможности использования фильтров из Al в районе угловой позиции $CsL\alpha_1$ -линии (4.286 кэВ) (в I-ом и II-ом порядках отражения) нами выполнены теоретические и экспериментальные оценки изменения интенсивности рентгеновского излучения в случае установки фильтра из Al на пути от рентгеновской трубки до образца. Эксперимент выполнен на рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном спектрометре S8 TIGER фирмы Bruker (Rh-анод, Ве-окно толщиной 75 мкм, LiF220). В табл. 1 приведены полученные данные для Al-фильтров из комплекта спектрометра TIGER для излучения в диапазоне длин волн от 0.0709 (MoK α -линия) до 0.3358 нм (CaK α -линия). Полученные данные показывают, что при толщине Al-фильтра 100 мкм и более компонента фона, обусловленная рассеянием на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в I-ом порядке отражения, не будет вносить существенного вклада в регистрируемую интенсивность фона для $CsL\alpha_1$ -линии. Однако интенсивность рассеянного излучения во II-ом порядке отражения Al-фильтрами ослабляется менее значительно (см. данные в колонке для GaK α -линии).

Таблица 1. Ослабление интенсивности рентгеновского излучения Al фильтром (теория)

Толщина фильтра, мкм	0.3358 CaK α	0.2683 CsL α_1	0.25	0.20	0.1432 ZnK α	0.1340 GaK α	0.0709 MoK α
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
12.5	0.212	0.440	0.509	0.703	0.875	0.896	0.983
100	0.000004	0.0001	0.045	0.060	0.343	0.417	0.873
200	-	$<1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.118	0.174	0.762

Эксперимент показал, что использование Al-фильтра толщиной 12.5 мкм в 1.5 раза повышает контрастность регистрируемого излучения $CsL\alpha_1$ -линии по сравнению с измерениями без фильтра. Применение фильтров большей толщины приводит к существенному снижению интенсивности аналитической линии цезия. Для излучения BaL α_1 -, LaL α_1 -, CeL β_1 - и NdL α_1 -линий использование фильтра не выявило улучшения этого параметра, что объясняется наличием в фоновом излучении рассеянного на образцах тормозного излучения рентгеновской трубки во II-ом порядке отражения.

1. R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke Quantitative X-ray Spectrometry. 1995. 2nd Edition. New York-Basel-Hong Kong: Marcel Dekker, Inc. 484 p.

Комплексный подход в количественном рентгенофазовом анализе глинистых минералов: использование данных термического и рентгенофлуоресцентного анализов

Рянская А.Д., Гуляева Т.Я.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, tosenka2008@gmail.com

Традиционный количественный рентгенофазовый анализ природных аргиллитов затруднен присутствием в породах до десяти минеральных фаз, наличием аморфного кремнезема, минералов глин. Современные подходы к решению данной задачи требуют использования комплексного подхода с привлечением различных физико-химических методов. Для количественного определения фазового состава используются различные программные пакеты, а для повышения точности такого определения активно привлекаются данные термического (ТА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В данной работе на примере аргиллитов кодинской свиты (верхний девон, восток Среднего Урала) с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000 (фильтрованное медное излучение в диапазоне $2\Theta=3-70^\circ$, скорость съемки $1^\circ/\text{мин.}$) и программного комплекса SiroQuant был проведен количественный рентгенофазовый анализ с привлечением дополнительных данных ТА и РФА. Кроме того, проводилось дополнительное изучение ориентированной глинистой фракции для корректной диагностики глинистых минералов, в том числе монтмориллонитов и смешанослойных образований (ССО).

Анализ фазово-минерального состава включал следующие стадии:

1. подготовка разориентированных проб породы и ориентированных препаратов глинистой фракции;
2. регистрация рентгеновских дифрактограмм;
3. идентификация фаз и уточнение фазового состава методом ТА;
4. анализ соотношения глинистых минералов на основе анализа ориентированных препаратов глинистой фракции;
5. количественный бесстандартный полнопрофильный рентгенофазовый анализ дифрактограмм разориентированных проб породы (реализован в программном комплексе SiroQuant с встроенной базой данных, расчет проведен по разработанному алгоритму) с пересчетом содержания минералов в оксиды для контроля методом РФА;
6. сопоставление химического состава проб и результатов полнопрофильного рентгенофазового анализа смесей с данными РФА, уточнение параметров индивидуальных фаз смеси.

Согласно результатам рентгенофазового анализа слоистые силикаты в составе аргиллитов представлены слюдистыми минералами (от 12 до 50%, в зависимости от образца), хлоритами (9-30%) и смешанослойными образованиями (ССО) ряда гидрослюда-монтмориллонит (5-38%).

Наряду с глинистыми минералами, в составе аргиллитов кодинской свиты фиксируются карбонаты (1-4%), минералы железа (1-6%) и сульфиды (1-2%), а также многочисленные обломки терригенных пород и минералов.

Таким образом, сопоставление результатов различных видов анализа позволяет скорректировать методику полнопрофильного анализа и уточнить содержание фаз с несогласующимися составами.

Авторы признательны О.Ю. Мельничуку (ИГГ УрО РАН) за предоставленные образцы аргиллитов.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик».

Исследование синтезированных щелочных редкоземельных алюмосиликатов методами РСМА и монокристалльной рентгеновской дифракции

Суворова Л.Ф.¹, Канева Е.В.¹, Тароев В.К.¹, Кашаев А.А.², Таусон В.Л.¹

¹Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, lsuvor@igc.irk.ru

²Институт земной коры СО РАН.

Синтезированы новые алюмосиликатные соединения калия и лантаноидов тербия и диспрозия, потенциально полезные для применения в различных сферах технологии и материаловедения в качестве люминесцентных, лазерных, пьезоэлектрических и других материалов.

Синтез соединений выполнен в автоклавах из нержавеющей стали, оснащенных Cu-контейнерами. Шихта представляет собой смесь оксидов, минерализатор – раствор КОН. Продолжительность опытов составляет 35-45 суток при температуре 500 °С и давлении около 100 МПа (1 кбар).

Химический состав синтезированных кристаллов размером от 10 до 100 мкм определяли с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора Superprobe JXA-8200 (JEOL). При анализе кристаллов на спектрометре с энергетической дисперсией были обнаружены KТb и KDy- алюмосиликаты. Количественный микроанализ выполнен на спектрометрах с волновой дисперсией при напряжении 20 кВ и токе пучка электронов 20 нА. Расчет концентраций выполнен ZAF- методом. Для калибровки методики применялись природный минерал ортоклаз (K, Al, Si), металлический Tb (Tb) и искусственные соединения LiDy(WO₄)₂. Получены следующие содержания компонентов (мас %): SiO₂ 42.7, Al₂O₃ 9.2, Dy₂O₃ 30.2, K₂O 17.3, сумма 99.4 – для KDy-алюмосиликата; SiO₂ 44.0, Al₂O₃ 9.5, Tb₂O₃ 29.4, K₂O 17.3, сумма 100.2 – для KТb-алюмосиликата.

Структуры KDy- и KТb- алюмосиликатов были определены на дифрактометре AXS D8 VENTURE Bruker. Анализ показал, что изучаемые KREE-алюмосиликаты имеют моноклинную симметрию, кристаллизуются в пространственной группе *C2/c* и имеют следующие параметры элементарных ячеек: *a* = 26.6956(6) и 26.619(1), *b* = 7.2477(2) и 7.2553(3), *c* = 14.7705 и 14.8200(6) Å, β = 123.7721 и 123.5149 ° для KDy- и KТb-алюмосиликатов, соответственно. В структуре исследуемых соединений неразветвленные единичные цепочки кремнекислородных тетраэдров, простирающиеся вдоль оси *c*, связаны между собой тетраэдрами AlO₄ с образованием слоев. Каждый тетраэдр AlO₄ вершинами соединяется с тремя тетраэдрами SiO₄ внутри одного слоя и одним тетраэдром SiO₄ соседнего слоя, образуя смешанные двойные слои тетраэдров с составом [AlSi₄O₁₂] в плоскости *bc*. Алюмосиликатные двойные слои связаны между собой колонками REE-семивершинников, соединенных по ребрам. Внутри полостей, образуемых четырех- и шестичленными тетраэдрическими кольцами и колонками полиэдров, располагаются атомы калия, а также молекулы воды, выявленные в результате рентгеноструктурных исследований. Несмотря на близкие параметры элементарных ячеек структуры различаются между собой разворотами тетраэдров, из которых состоят алюмосиликатные цепочки, а также разворотом REE-полиэдра относительно тетраэдрических слоев. Эмпирические формулы соединений, выведенные на основании результатов химического и структурного анализа: K₂Tb[AlSi₄O₁₂]·0.31H₂O, K₂Dy[AlSi₄O₁₂]·0.43H₂O.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-05-00392 А.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АЛЬФА-VRA-30 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ПОЛИМЕРАХ

Таланова В.Н., Лепендина О.Л., Дзвонковский С.Л., Буяновская А.Г.

*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
analyst@ineoc.ac.ru*

Метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) широко используется в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения ряда металлов в составе металлоорганических соединений (МОС) и полимеров.

В данной работе представлена возможность практического применения программного обеспечения РСА. Пакет прикладных программ АЛЬФА-VRA-30 был разработан научно-внедренческим центром ООО «ФОРАТЕКС» для проведения РФА на рентгеновском спектрометре VRA-30. На основании измеренных интенсивностей аналитических линий исследуемых образцов были получены регрессионные уравнения связи с последующим вычислением содержания железа и цинка.

РФ-спектрометрию проводили на спектрометре Carl Zeiss VRA-30 (Германия). Рентгеновская трубка с Rh-анодом в режиме 40кВ, 20 мА, кристалл-анализатор LiF200, коллиматор 0,17°, детектор SD.

Количества веществ, синтезируемых в исследовательских целях, составляет 10 – 15 мг. Содержание металлов может составлять 20-50%. Подготовка исследуемых образцов и образцов-стандартов к анализу заключается в разбавлении 5-10 мг в 100-200 раз в 1 г полистирола с последующим прессованием под давлением 10т. При таком разбавлении РФА проводится в области концентраций от 0,0005 до 0,5% металла в образце-излучателе. Истинное содержание элемента рассчитывается путем умножения на соответствующий коэффициент разбавления.

Калибровочные линейные уравнения получали с помощью программного обеспечения АЛЬФА-VRA-30. Для определения железа и цинка использовали образцы-стандарты, приготовленные из чистых металлоорганических соединений (МОС). В таблице представлены параметры выведенных линейных регрессионных уравнений связи для дальнейшего определения железа и цинка в МОС методом РФА. Диапазоны определяемых концентраций железа: от 0,005 до 0,3%; цинка: от 0,01 до 0,2%.

Таблица. Параметры полученных градуировочных уравнений

№		Железо(%)	Цинк(%)
1	Ср. квадратичное отклонение (СКО)	0,01	0,003
2	Относительное СКО	6,5	2,6
3	Угол наклона графика	45,5	47,4
4	Полное значение критерия Фишера	401,2	853,7
5	Коэффициент детерминации	0,9877	0,9958

С целью проверки правильности выведенных уравнений дополнительно проанализированы две серии образцов, приготовленных из органических соединений металлов, чистота которых подтверждена данными химического анализа. В работе представлены результаты определения методом РФА железа и цинка с помощью программы АЛЬФА-VRA-30 в серии образцов МОС, синтезируемых в лабораториях института.

ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ МАТРИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ РСМА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Татаринов В.В., Финкельштейн А.Л.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г.Иркутск

E-mail: tatarinov@igc.irk.ru

При рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе (РСМА) для оценки влияния состава матрицы на интенсивность аналитического сигнала получил распространение метод Монте-Карло, который позволяет построить траектории электронов и рассчитать матричные поправки на поглощение $f(\chi)$ и обратное рассеяние (R-фактор).

В основу статистических расчётов положен двумерный аналог трёхмерной модели Лава, Кокса и Скотта, позволяющий выполнять вычисления в широкодоступном MS Excel. Расчёт матричных поправок проводился по 50 траекториям, каждая из которых разбивалась на 50 шагов. Результаты расчётов для случая определения включений золота в некоторых сульфидных матрицах при ускоряющем напряжении 20 кэВ и их сравнение с литературными данными, в которых R-фактор рассчитывается по формуле Данкамба-Рида, а $f(\chi)$ по формуле Филибера, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сопоставление рассчитанных поправок с литературными данными

Компонент	Длина свободного пробега, мкм	Фактор обратного рассеяния, R		Фактор поглощения, $f(\chi)$	
		Данкамб-Рид	Монте-Карло	Филибер	Монте-Карло
Пирит	2,71	0.945	0.947 ± 0.006	0.961	0.950 ± 0.002
Арсенопирит	2,32	0.921	0.923 ± 0.011	0.969	0.962 ± 0.002
Золото	1,29	0.787	0.788 ± 0.011	0.965	0.950 ± 0.003

Таким образом, предложенная модель Монте-Карло позволяет вычислять R-фактор и $f(\chi)$ с точностью менее 1% отн. от приведённых литературных данных, а также оценить размер области генерации рентгеновского излучения.

С помощью разработанной модели были построены линейные тренды, аппроксимирующие зависимость интенсивности излучения включения золота и элемента матрицы (железа), приведенные на рис. 1. Расчётные зависимости для размеров электронного зонда 1 и 1.5 мкм. близки и практически сходятся при содержании элемента матрицы вблизи нуля. Отсюда следует, что с помощью экстраполяции построенного линейного тренда в область, где содержание элемента матрицы стремится к нулю, можно выполнить оценку содержания элемента включения, размер которого меньше области генерации рентгеновского излучения.

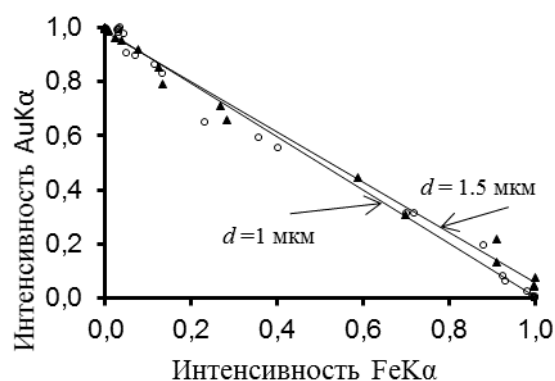


Рис. 1. Относительные интенсивности элемента включения (Au) в сравнении с интенсивностями элемента матрицы (Fe)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-05-00095.

Матричный эффект при РСМА порообразующих минералов

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, micropo@igm.nsc.ru*

Определение состава порообразующих минералов методом РСМА является типичным случаем количественного анализа при расположении аналитической линии в участках рентгеновского спектра, непосредственно примыкающих к K -краю поглощения. Соответственно матричный эффект в общем случае можно считать сочетанием трёх характерных разновидностей: 1) поправочный фактор определяется преимущественно эффектом атомного номера (коротковолновая аналитическая линия); 2) преобладает поглощение аналитической линии в K -крае поглощения матричного элемента; 3) преобладает поглощение аналитической линии на участке $K - L_1$ матричного элемента.

Оценку матричного эффекта выполняли расчётным путём и экспериментально. Испытывали важнейшие методы коррекции второго поколения: РАР, ХРР, Мерле, Бастина, а также способы нахождения коэффициентов поглощения: РАР, Гейнриха-86, Эбеля. Привлекали собственные измерения, выполненные на образцах с отчётливо выраженным и чётко интерпретируемым матричным эффектом, а также, заимствованные из литературных источников: базы данных Пушо-Пишуар, Сюелла-Лава-Скотта и измерения Армстронга.

Доказано, что поправочный фактор может быть рассчитан с погрешностью не более 1 отн.%, если матричный эффект относится к двум первым из указанных выше разновидностей. Сложнее обстоит дело при наличии бинарного матричного эффекта, когда аналитическая линия испытывает поглощение в интервале $K - L_1$. Здесь не удаётся добиться необходимой правильности определений в рамках известных методов коррекции и способов нахождения μ/ρ . Необходимо дополнительное уточнение коэффициента поглощения элементов, вызывающих бинарный матричный эффект, причём величина и знак уточнения зависят от длины волны аналитической линии. Существующий набор опытных данных не позволяет построить количественную модель необходимых изменений, особенно для аналитических линий малой энергии ($NaK\alpha$ - и $MgK\alpha$ -линии). Целенаправленное расширение этого набора и построение на его основе количественной модели уточнения бинарного матричного эффекта могут явиться перспективным направлением дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках темы № 0330-2016-0013

СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОГРЕШНОСТЬ ПРИ АНАЛИЗЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ СЭМ-ЭДС С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМ МИКРОАНАЛИЗА INCA ENERGY И AZTEC ENERGY

М.В. Хлестов, Н.С. Карманов

ИГМ СО РАН им В.С. Соболева, г. Новосибирск, gordonstark@igm.nsc.ru

Проведено сравнение результатов обработки спектров ортофосфатов редкоземельных элементов и иттрия. Для каждого образца было зафиксировано по 5 спектров при живом времени набора спектров 60 секунд и ускоряющем напряжении 20 кВ (система микроанализа Aztec Energy Xmax-80 на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3, ИГМ СО РАН). Спектры обрабатывались как в программе Aztec так и Inca, при этом порог дискриминации (сигма критерий) был выключен, и был использован фиксированный набор элементов, включающий в себя как все редкоземельные элементы, Y, P, O, так и Si, Sr, Os, Ir и Pt. Установлено, что для некоторых элементов наблюдаются систематические отклонения вычисленных концентраций от нуля как положительные, так и отрицательные по величине, значимо отличающиеся от погрешности, обусловленной статистикой счёта. Например, для Pt, Os и Ir в YPO₄ вычисленные концентрации по программе Aztec составляют -0.92, -0.63 и 5.00 %, в то время как по программе Inca они не отличаются значимо от 0. Вычисленная концентрация Y (Aztec) варьирует от 0.0 % в фосфатах тяжёлых РЗЭ до 1 – 1.5 % в фосфатах лёгких РЗЭ; при этом по программе Inca все значения лежат в диапазоне -1.5 – 4 %, причём минимальные по абсолютной величине значения относятся к фосфатам «средних» РЗЭ. Зафиксированы также значимые ложные концентрации как положительные, так и отрицательные, обусловленные некорректным учётом взаимных наложений линий РЗЭ, но коэффициент наложения в этом случае редко достигает 1 %, что, вообще говоря, свидетельствует о незначительном искажении концентраций РЗЭ при анализе реальных минералов с применением как Aztec, так и Inca. Для концентраций Si и Sr установлено небольшое по абсолютной величине систематическое завышение, обусловленное некорректной обработкой низкоэнергетического хвоста пика линии фосфора.

Таким образом, можно предположить, что в системах микроанализа Inca Energy и Aztec Energy фирмы Oxford Instruments Nanoanalysis реализованы разные алгоритмы обработки спектров и/или разные модели аппроксимации профиля интенсивностей спектральных линий, что приводит к появлению разных систематических погрешностей, обусловленных ошибками деконволюции спектров. Эти особенности необходимо учитывать при интерпретации результатов анализа не только применительно к РЗЭ, но во многих других случаях.

Работа выполнена по теме Госбюджетного задания № 0330-2016-0013.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРА NPKS УДОБРЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗНАЧИМОСТИ СТАДИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Юновидов Д.В.¹, Соколов В.В.¹, Бахвалов А.С.²

1. АО «НИУИФ», г. Череповец, Dm.Yunovidov@gmail.com

2. АО «Научные приборы», г. С. Петербург, atg2001@inbox.ru

На сегодняшний день много работ посвящено различным способам аналитического контроля промышленных объектов с целью обеспечения качества и полноты протекания химического процесса. Однако всех их ограничивает низкая информативность аналитического сигнала и стадия пробоподготовки – несущая в себе большую часть погрешности и трудозатрат.

В настоящей работе акцент сделан на создание единой базы данных «объекты-признаки» и комплексном энергодисперсионном (ЭД) рентгенофлуоресцентном (РФ) анализе. Для чего проводился поиск различных корреляций и взаимосвязей между физическими и химическими критериями исследуемых объектов.

В качестве объекта исследования выступает NPKS-удобрение, произведенное на предприятии АО «ФосАгро-Череповец», для которого характерна высокая неоднородность состава. Исследуемый объект готовили для анализа несколькими способами (табл. 1), а затем прессовали в виде «сэндвич-структуры» на подложке из борной кислоты с усилием порядка 260 бар.

Таблица 1. Тип пробоподготовки NPKS-удобрения

Обозначение в работе	Истирание до < 500 мкм	Истирание до < 100 мкм	Сушка	Затраченное время, мин*
NPKS	-	-	-	-
NPKS_500	+	-	-	15
NPKS_100	+	+	-	40
NPKS_500_dry	+	-	+	30
NPKS_100_dry	+	+	+	45

* ориентировочная величина для приготовления 20 г продукта

Для каждого исследуемого объекта оценивали набор свойств и их корреляции друг с другом: фракция; предварительная сушка; площадь рассеянного излучения; максимальная интенсивность фоновой линии; максимальная интенсивность характеристических линий и их энергия. Для полученных свойств проводился корреляционный анализ и оценка статистических показателей (среднего, 95% доверительного интервала среднего и размаха).

Статистически установлены информативные показатели для проведения классификационного анализа по крупности частиц в запрессованной пробе. Для этого наиболее значимыми признаками представляются линии средних (по атомной массе) элементов. В дополнении, не выявлено значимых признаков для оценки влажности исследуемых объектов – что может говорить о незначимости влияния влажности данной марки удобрений на качество ЭД РФ-анализа. По итогам исследования, для проведения количественного анализа NPKS удобрений, можно рекомендовать истирание до фракции 500 мкм без предварительного высушивания.

Представленная работа демонстрирует широкие возможности отечественных приборов, производства АО «Научные приборы» и методологии комплексного и многофакторного контроля минеральных удобрений для оптимизации процессов пробоподготовки. Все использованные способы предобработки спектров работают автоматически с оборудованием, производства АО «Научные приборы» и выдают информацию по имеющимся спектрам в течении 1-2 минут.

НАНОИОНИТЫ. СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИЗЕ

Хамизов Р.Х., Долгоносов А.М., Колотилина Н.К.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва. E-mail: khamiz@mail.ru

Свойства частиц ионообменных смол нанометрового диапазона до настоящего времени практически не изучались. Это было связано с трудоемкостью синтеза функционализированных нанополимеров, сложностью работы с ними и отсутствием задач их применения. Между тем, эти объекты интересны не только очевидно высокими кинетическими свойствами, но и как объекты, создающие очень устойчивые суспензии и сочетающие в себе свойства гиперзаряженных ионов и твердых ионитов. В этой связи, наноиониты представляют большой интерес, прежде всего, в теоретическом плане. Здесь приложима существующая математическая теория динамики бидисперсных систем, которая требует соответствующего обобщения. Разрабатывается химическая теория наноионитов, включающая в себя гетерофазные реакции ионного обмена не только на наночастицах, но и самих наночастиц в качестве ионов. Обнаружено и специальными экспериментами доказано явление твердофазного ионного обмена, происходящего между одноименными нано- и макроионитами. Свойства и теоретические представления о наноионитах лежат в основе техники работы с наносуспензиями ионитов. Области применения наноионитов — это модификаторы подвижной и неподвижной фаз в хроматографии и капиллярном электрофорезе, люминесцентный метод анализа, технологии глубокой очистки и концентрирования, химический синтез, медицина и т.п.

В докладе предлагается новый принцип создания биполярных сорбционных поверхностей для хроматографического разделения ионных смесей, заключающийся в размещении динамическим способом и удерживании за счет кулоновских сил наночастиц ионита-гостя только внутри макропор ионита-хозяина противоположной полярности.

Кроме ионной хроматографии получены результаты применения наноионитов и в других областях аналитической химии: капиллярный электрофорез, фотолюминесцентный метод определения тяжелых металлов.

Отдельное направление применения наноионитов — таргетная химиотерапия, в которой уникальную роль играют высокая ионообменная емкость и малые размеры частиц-доставщиков лекарств.

Получение, стабилизация и исследование электрохимических свойств наночастиц меди

А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко, А.А. Лилявина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,
проспект Ленина, 43а, asq30@mail.ru*

Интерес к разработке методов синтеза и изучению свойств наночастиц (НЧ) меди обусловлен ее специфическими физическими и химическими свойствами, находящими применение в катализе, оптических, сенсорных и электронных устройствах. Кроме того, медь обладает бактерицидными и антимикробными свойствами, что позволяет использовать материалы на ее основе в медицине. Особенно, перспективным является использование НЧ меди для разработки оптических и электрохимических иммуносенсоров при маркировки ими первичных и вторичных антител. Известны различные химические методики получения наночастиц меди. Однако, в настоящее время в литературе имеются лишь ограниченные сведения, касающиеся получения НЧ меди и их стабилизации в водных растворах, что очень важно при получении биоконъюгатов НЧ меди с биоспецифичными иммуноглобулинами.

Целью данной работы является получение стабильных НЧ меди химическим восстановлением ацетата меди гипофосфитом натрия и аскорбиновой кислотой, и их характеристика инструментальными методами анализа.

Для получения стабильных НЧ меди в качестве стабилизатора использовался 1%-ный раствор хитозана, растворенный в 0,5 М уксусной кислоте. В качестве восстановителей использовали растворы аскорбиновой кислоты 0,42 М и гипофосфита натрия 1 М. Растворы ацетата меди 0,008 М и хитозана нагревали с обратным холодильником на песчаной бане до 140°C, с последующим добавлением по каплям растворов восстановителей к исходной смеси. Время синтеза составило 4 часа.

Для характеристики полученных НЧ меди использовались: спектроскопия в видимой и УФ - областях; инверсионная вольтамперометрия, просвечивающая электронная микроскопия.

При исследовании в видимой и УФ-областях наблюдается характерная полоса поглощения НЧ меди при $\lambda_{\text{max}} = 573,0$ нм, соответствующая поверхностному плазмонному резонансу НЧ меди в соответствии с литературными данными.

Размер полученных НЧ меди был определен при помощи просвечивающей электронной микроскопии, который составил от 2 до 5 нм.

Для определения НЧ меди, использовался метод инверсионной вольтамперометрии. В качестве фоновой электролита использовалась муравьиная кислота 0,2 М, диапазон потенциалов от -0,4 В до +0,2 В, $W = 80$ мВ/с, накопление при -1,2 В, 30 сек. Рабочий электрод – амальгамный. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды.

Количественное определение ионов меди в НЧ меди, стабилизированных хитозаном, проводили методом градуировочного графика, построенного с использованием стандартного образца ионов меди (ГСО 7998-93). Содержание ионов меди в НЧ меди составило $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. НЧ меди стабильны 5 суток.

Полученные НЧ планируется использовать для получения биоконъюгатов на основе НЧ меди и иммуноглобулина человеческого против клещевого энцефалита, которые в дальнейшем могут быть использованы для разработки электрохимического иммуносенсора.

Наночастицы вулканического пепла как носитель токсичных и питательных элементов: проблемы исследования и количественного анализа

Ермолин М.С., Федотов П.С.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
mihail.ermolin@gmail.com*

Исследование наночастиц (НЧ) в окружающей среде привлекает все большее внимание ученых. При этом возрастающее использование наноматериалов в потребительских товарах обуславливает, главным образом, интерес к изучению поведения искусственных НЧ, в то время как природным НЧ незаслуженно уделяют значительно меньше внимания. Природные НЧ существуют вокруг нас с незапамятных времен как часть почвы, пыли, вулканического пепла, и с этой точки зрения их исследование носит фундаментальный характер. В ходе одного извержения вулкана миллионы тонн пепла могут быть выброшены в атмосферу на высоту десятков километров, а НЧ мигрируют вокруг всего Земного шара, годами оказывая влияние на различные регионы мира. При этом НЧ вулканического пепла содержат различные элементы, в том числе и токсичные. В этом смысле изучение химического состава НЧ вулканического пепла играет ключевую роль при оценке потенциальных рисков воздействия на живые организмы.

Основная проблема изучения элементного состава НЧ вулканического пепла связана с их очень низким содержанием. Выделение и количественный анализ таких наночастиц представляет ряд трудностей, обусловленных недостатками имеющихся методологических подходов. Несмотря на разнообразие методов разделения частиц, каждый из них имеет свои преимущества и ограничения. В этом смысле, только сочетание различных методов разделения, исследования и анализа частиц позволяет получить максимально полную информацию об исследуемом образце.

В настоящей работе был предложен комплексный подход к выделению, изучению и количественному элементному анализу НЧ вулканического пепла. Фракция НЧ была выделена при помощи сочетания методов проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонке и мембранной фильтрации. Наночастицы были охарактеризованы методами статического светорассеяния и электронной микроскопии. Согласно данным светорассеяния средний размер НЧ варьируется в диапазоне 34-91 нм в зависимости от образца пепла. Данные электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами размерного распределения НЧ; показано также, что НЧ имеют сферическую или эллипсоидную форму. Предложен способ расчета концентраций элементов в НЧ на основе данных анализа выделенных фракций (после их разложения) методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что НЧ вулканического пепла накапливают ряд металлов и металлоидов (Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb, Bi), при этом содержания данных элементов в НЧ на один-два порядка превышают их валовые содержания, что, вероятно, вызвано поглощением наночастицами соответствующих элементов из вулканических газов.

Полученные результаты имеют большое значение для биогеохимии и экоаналитики, они важны при оценке потенциального риска НЧ вулканического пепла для здоровья человека, учитывая проникающую способность НЧ при дыхании, а также их количество и подвижность в окружающей среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 16-13-10417) и РФФИ (проект № 17-03-00207).

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА И ХЛОРА В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Оленин А.Ю.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

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

Активные формы кислорода и хлора могут быть качественно и количественно определены в воде с использованием золь наночастиц серебра [1]. При взаимодействии серебряных наночастиц с сильными окислителями, такими как активные формы кислорода (атомарный кислород, ионы пероксида, анион-радикалы кислорода и т.п.) и/или хлора (атомарный и молекулярный хлор, анионы хлорсодержащих кислот) происходит их растворение с образованием иона серебра: $\text{Ag}_n^{(0)} - n e^- \rightarrow n \text{Ag}^+$. Исходный золь серебра имеет интенсивное поглощение в области 400 нм, связанное с поверхностным плазмонным резонансом.

При фиксированном содержании золя наночастиц, вводимых в систему, как для активных форм как кислорода, так и хлора наблюдается S-образная зависимость интенсивности поглощения от концентрации аналита, аналогичная кривой титрования (рис. 1). Качественный анализ активных форм кислорода и хлора в воде может быть основан на изменении окраски золя. Конечный цвет раствора зависит как от типа стабилизатора, используемого при синтезе наночастиц, так и от природы аналита. Количественные характеристики метода могут быть описаны линейными зависимостями с коэффициентами корреляции в области 0.99 (рис. 2).

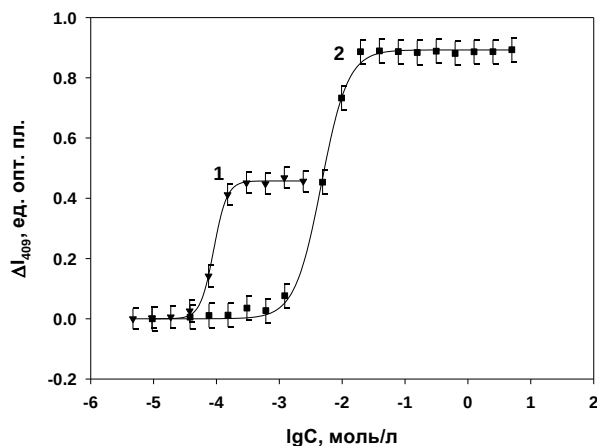


Рис. 1. Изменения оптической плотности золя наночастиц серебра от концентрации аналита: 1 – NaClO, 2 – H₂O₂.

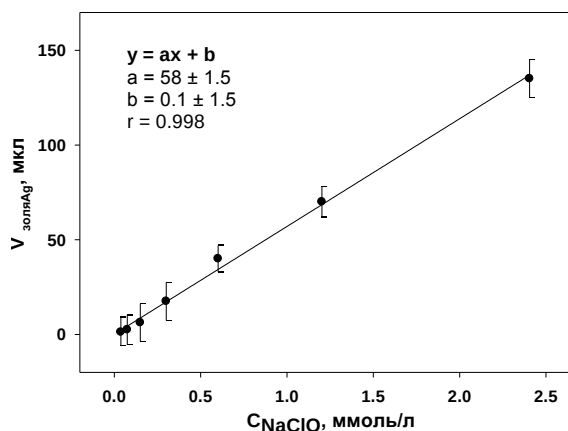


Рис. 2. Градуировочная зависимость концентрации NaClO от объема золя наночастиц серебра.

Данный метод в виде как титриметрии, так спектрофотометрии может быть использован для качественного и количественного определения сильных окислителей в водных объектах.

[1] Оленин А. Ю., Оленина Е. Г. Спектрофотометрическое неферментативное определение пероксида водорода с использованием наночастиц серебра // Журнал Аналитической Химии . 2017 . Т. 72 . №. 2. С. 187-192.

Применение Мессбауэровской спектроскопии для анализа распределения магнитных наночастиц в органах лабораторных животных

Семенов В.Г.¹, Королев Д.В.², Белова Е.С.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург;

² ФГБУ «СЗФМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России, г. Санкт-Петербург.

E-mail: belova.elizaveta.s@gmail.com

Широкое применение наночастиц магнетита в биомедицине требует разработки точных аналитических методов, позволяющих контролировать их свойства, а также изучать аккумуляцию и фазовую трансформацию в организме [1].

Целью данной работы являлось исследование распределения наночастиц магнетита в органах лабораторных животных. Поскольку магнетит является смешанным железосодержащим оксидом, то для его определения в органах лабораторных животных целесообразно использовать Мессбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{57}Fe [2]. Предварительные исследования показали, что природного содержания изотопа ^{57}Fe (2.8 %) в коммерчески доступных образцах наночастиц магнетита недостаточно для быстрого проведения анализа. Поэтому для увеличения экспрессности анализа было предложено уже на стадии синтеза наночастиц магнетита использовать до 50% изотопно-обогащенное железо.

Наночастицы магнетита были получены методом соосаждения. Исходные наночастицы были охарактеризованы Мессбауэровской спектроскопией, рентгеноструктурным анализом и электронной микроскопией. In vivo исследования были выполнены в ФГБУ «СЗФМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России. Для этого наночастицы вводились в латеральную хвостовую вену крыс-самцов стока Wistar в объеме 1 мл с концентрацией 2 мг/мл. Через 1 и 3 часа после введения крысы подвергались эвтаназии, и производился забор органов для анализа. Полученные органы обескровливались и лиофильно высушивались при температуре -50°C .

Мессбауэровское определение доли резонансных атомов, а, следовательно, и содержание наночастиц в органах лабораторных животных проводилось на спектрометре фирмы Wissel 1990 с $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ в качестве источника γ -квантов и газоразрядным пропорциональным детектором. Поскольку органы имели разную массу, то для оценки содержания наночастиц проводилась нормировка результатов количественного анализа на массу органа.

Предложенным способом было проанализировано относительное содержание наночастиц магнетита в печени, почках, легких, селезенке, сердце и мозге лабораторных животных спустя 1 и 3 часа после введения наночастиц. Результаты анализа свидетельствуют о том, что наночастицы магнетита преимущественно аккумулируются в легких и печени лабораторных животных, кроме того, содержание наночастиц в этих органах спустя 2 часа увеличивается.

Таким образом, была показана высокая эффективность и информативность применения Мессбауэровской спектроскопии с изотопным обогащением для исследования распределения вводимых наночастиц в биообъектах.

1. M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications // Journal of the Iranian Chemical Society. 2010. V. 7. I. 1. P. 1-37.

2. D. M. Polikarpov, R. R. Gabbasov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, V. A. Korshunov, M. P. Nikitin, S. M. Deyev, V. Y. Panchenko Biodegradation of Magnetic Nanoparticles in Rat Brain Studied by Mössbauer Spectroscopy // Ieee transactions on magnetic. 2013. V. 49. I. 1. P. 436-439.

Изменение химических свойств металлических частиц при переходе на наноуровень

Воробьев К.А

Российский Университет Дружбы Народов, г.Москва, k.vorobyev98@mail.ru

Все известные металлы (золото, медь, железо, цинк, свинец, вольфрам, молибден и др.) обладают различными, физико-механическими (ковкость, тягучесть, крепость, хрупкость, температура плавления и т.п) и физико-химическими (электропроводимость, валентность, окисляемость и др.) свойствами.

До начала XXI века эти свойства были определены для чистых металлов.

Истощение минерально-сырьевой базы мира привело к тому, что металлы стали добывать, в том числе из техногенного и нетрадиционного сырья. Например, золото начали извлекать из пирита (Fe_2S), где золото встроено в кристаллическую решетку минерала.

В XXI веке с развитием приборной аналитической инструментальной базы было исследовано состояние металлов, находящихся на наноуровне. Наноразмерность представляет собой величину в $1 \cdot 10^{-9}\text{М}$ (или 1 нм). Учёным удалось доказать, что физико-механические и физико-химические свойства большинства металлов в этом диапазоне принципиально меняются, что позволяет использовать их в новых условиях и по-новому.

Объяснение этого феномена находится в области квантовой физики и химии наноматериалов. На наноуровне химические элементы (в том числе – многие металлы) проявляют как свойства частицы, так и волны.

Ещё одно объяснение особых свойств наночастиц большинства металлов обусловлено тем, что в отличие от их массового состояния (слитка), где на один поверхностный атом металла приходится сотни тысяч атомов находящихся в глубине, а в наносостоянии гораздо меньше – несколько десятков.

Свойства атома в кристаллической решётке металла определяются его атомным окружением (числом более близких и более удалённых соседей и количеством этих самых соседей), а также размером координационных сфер этого атома.

Следовательно, когда металлы находятся в наносостоянии, то у них изменяется пространственное расположение атомов (конфигурация) и число связей между атомами в сторону уменьшения. Подобные вещества и называют «наночастицами».

Наночастицы составляют переходную форму от простых молекул к сложным функциональным системам. Прогресс при создании *наночастиц* приводит к тому, что появляются новые свойства объектов, используемых для их дальнейшего исследования.

Уникальная структура наночастиц придаёт объектам совершенно другие свойства, по сравнению с простыми металлами и различными химическими соединениями, а сам переход на наноуровень открывает нам совершенно иные свойства, к примеру, алюминия, который используется для создания новых катализаторов для их последующего применения.

Пенополиуретан, модифицированный наночастицами золота, и его перспективы для определения тиосоединений

Исаченко А.И.¹, Аняри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹, Волков П.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*²Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: isandrey91@gmail.ru*

Наночастицы золота привлекают особое внимание исследователей своими уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях химии. Наблюдаемый для них эффект поверхностного плазмонного резонанса обуславливает их применение в спектрофотометрии, а высокая чувствительность наночастиц в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам. Наряду с наночастицами, актуальным представляется создание и изучение нанокомпозитных материалов на их основе, которые зачастую способствуют стабилизации наночастиц и в ряде случаев выгодно отличаются по своим эксплуатационным характеристикам, а также расширяют сферы использования наночастиц в химическом анализе.

В данной работе изучена возможность получения пенополиуретана (ППУ), модифицированного наночастицами золота, и его использования в качестве аналитической формы для определения тиосоединений методом спектроскопии диффузного отражения.

Наночастицы золота, иммобилизованные на поверхности ППУ, получали боргидридным методом, при этом боргидрид натрия предварительно сорбировали на ППУ с последующим внесением модифицированного полимера в раствор золотохлористоводородной кислоты. Выбраны оптимальные условия сорбции восстановителя на ППУ: 0,01 М боргидрид натрия, 0,01 М гидроксид натрия, 0,0001 М цитилтриметиламмоний бромид. Установлено, что на процесс формирования наночастиц золота на поверхности ППУ оказывают влияние тиосоединения (цистеамин, цистеин, меркаптопропионовая кислота и др.), уменьшая полосу поверхностного плазмонного резонанса при длине волны 540 нм, что позволяет рассматривать ППУ, модифицированный наночастицами золота, в качестве перспективной аналитической формы для определения тиосоединений методом спектроскопии диффузного отражения. Оптимальные условия взаимодействия ППУ, модифицированного боргидридом натрия, с золотохлористоводородной кислотой в присутствии цистеина: 0,5 мМ раствор HAuCl_4 , время контакта фаз 30 мин при pH 3,8. Оценили аналитические характеристики определения цистеина: предел обнаружения составляет 0,4 мкг/мл при диапазоне определяемых содержаний: 1 – 6 мкг/мл и относительном стандартном отклонении 0,09. Разработанный способ успешно применили при анализе пивных дрожжей – объекта, содержащего цистеин. К достоинствам предлагаемого подхода можно отнести простоту, экспрессность, доступность используемого оборудования и легкость реализации тест-варианта.

Работа выполнена при финансовой поддержки Российского научного фонда (грант №14-23-00012-П).

**Полифункциональный магнитный сорбент с мезопористой оболочкой:
получение и применение в анализе вод**

Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва,
Mariya_Kiseleva90@mail.ru*

Результатом работы стало получение магнитного сорбента с многослойной мезопористой оболочкой состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS}@\text{CTAB}@\text{TEOS}+\text{MPTEOS}$, пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов различной природы, и его апробация применительно к анализу природных вод.

Сорбционная способность материала обеспечивается путем модифицирования поверхности магнетита поверхностно-активным веществом (CTAB), формирующего мезопоры в слое силикагеля и связывающего органические соединения, и полимеризованными силанами ($\text{TEOS}+\text{MPTEOS}$), удерживающими неорганические компоненты (ионы металлов) за счет ковалентно-иммобилизованных S-содержащих групп. Такой подход распространен на нормируемые вещества из двух групп приоритетных загрязнителей: фенолы (на примере сильно различающихся по свойствам 4-нонилфенола, 2,4-динитрофенола, а также бисфенола А) и ионы тяжелых металлов (на примере Cd^{2+} , Pb^{2+} ; отдельные данные получены также для Cu^{2+} , Hg^{2+} и Zn^{2+}).

Выбраны условия микроволнового синтеза и модифицирования нового магнитного сорбционного материала, охарактеризован его состав и размеры частиц. Исследованы основные сорбционные характеристики (влияние pH, времени контакта фаз, природы элюента, V:m, солевого фона) и оптимизированы условия извлечения экотоксикантов различной природы при их содержании в растворе на уровне мкг/л. Данные, полученные в условиях раздельного и совместного извлечения аналитов различной природы, подтвердили возможность количественного определения различных типов загрязнителей природных вод на уровнях содержаний значительно ниже ПДК с использованием одного сорбционного материала.

Установлено, что время одновременного концентрирования веществ из обеих групп загрязнителей не превышает 20 мин, время элюирования соединений каждого типа – 10 мин, а время разделения фаз сорбента и раствора магнитной сепарацией составляет около 1 мин. Такие характеристики и простота получения и применения материала делают его пригодным для массовых рутинных аналитических исследований. Отметим, что полученные органические и водные элюаты, в данной работе проанализированные методами ВЭЖХ и ЭТААС, вполне могут быть использованы и в сочетании с более простым детектированием, например, СФМ и ПААС.

Предложена схема применения сорбента для анализа природной воды [1].

1. М.С. Киселева, Д.В. Пряжников, И.В. Кубракова. Магнитный сорбент с мезопористой оболочкой для одновременного концентрирования экотоксикантов различной природы // Журн. аналит. химии (в печати).

**Магнитоуправляемые наносистемы
для направленной доставки лекарственных средств:
синтез и определение сорбционных свойств in vitro**

**Ефанова О.О., *Пряжников Д.В., *Киселева М.С., *Кубракова И.В., **Буданова У.А.
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва,
[*o.o.efanova@yandex.ru](mailto:o.o.efanova@yandex.ru)*

***Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий, г. Москва.*

Одним из путей повышения эффективности терапии трудноизлечимых заболеваний является направленный транспорт молекул лекарственного вещества к целевому органу при помощи управляемого носителя.

В нашей работе в качестве такого носителя использовались наночастицы магнетита (Fe_3O_4). Для обеспечения лучшей устойчивости и биосовместимости наночастиц их поверхность модифицировали последовательно тетраэтоксисиланом и коллоидным золотом. Синтез наноразмерного магнетита и его модифицирование проводили в условиях микроволнового нагрева (система DiscoverSP-D). Исследован элементный состав, магнитные свойства полученных нанокompозитов, определены размеры частиц, синтезированных при разных температурах и соотношениях реагентов. Результаты изучения полученных частиц методом ДРС показали, что их значительная доля имеет размер порядка 100-1000 нм [1], что соответствует требованиям для последующих испытаний материалов в роли носителей лекарственных препаратов.

В качестве доставляемого активного вещества выбран доксорубин (DOX; антибиотик, обладающий также и антиканцерогенной активностью). Изучены in vitro процессы иммобилизации доксорубина по отношению к $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS}/\text{MPTMS}@\text{Au}_{\text{колл}}$ при разных временах контакта фаз, концентрации доксорубина и pH среды. С помощью изотерм сорбции исследовано формирование слоя DOX. Показана возможность контролируемого высвобождения доксорубина с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS}/\text{MPTMS}@\text{Au}_{\text{колл}}$ в зависимости от кислотности среды; тем самым in vitro показана возможность химиотерапевтического действия полученных магнитных нанокompозитов в условиях кислой среды пораженных клеток.

Исследована также возможность получения в предложенных условиях другого вида магнитных носителей – магнитных контейнеров-керасом (Si-модифицированных липосом), которые обеспечивают повышенную загрузку лекарственного вещества и лучшее удерживание его в своей полости. В результате работы оптимизированы условия синтеза керасом необходимых размеров, а также гидрофобных и гидрофильных наночастиц Fe_3O_4 с целью получить управляемые контейнеры для доставки лекарств к органу-мишени.

1. Д.В. Пряжников, О.О. Ефанова, М.С. Киселева, И.В. Кубракова. Магнитные наночастицы типа “ядро-оболочка” магнетит-ТЭОС-золото: получение и функционализация доксорубином. // Российские нанотехнологии. 2017. № 3-4.

**Новые наноразмерные и мезопористые магнитные материалы:
микроволновый синтез и применение в экоаналитических и биомедицинских
исследованиях**

Кубракова И.В., Пряжников Д.В., Киселева М.С., Ефанова О.О.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
Kubrakova@geokhi.ru

Поверхностно-модифицированные магнитные частицы оксидов железа – новый вид функциональных материалов, широко используемых в анализе и биотехнологии. Их практическое применение основано на сочетании магнитных свойств носителя и сорбционных свойств активной поверхности, формируемой путем модифицирования органическими или неорганическими материалами (полимерами, биомолекулами, силикагелем, металлами и т.д.). Доклад посвящен анализу различных стратегий получения функционализированных частиц оксидов железа и их применению. Основное внимание уделено получению магнитных материалов путем микроволнового синтеза.

На примере работ авторов обсуждены способы функционализации наноразмерного магнетита поверхностно-активными веществами, органическими и кремнийорганическими полимерами, биологически-активными веществами, наноразмерным золотом с образованием молекулярных и/или мезопористых сорбционных слоев. Исследованы особенности строения, физико-химические и сорбционные свойства серии полученных материалов со структурой «ядро – многослойная оболочка», покрытие которых состоит из нескольких последовательно нанесенных слоев, выполняющих разные функции. Опробованы варианты использования этих материалов в анализе, описаны схемы применения.

Предложены новые материалы со структурой, обеспечивающей концентрирование органических веществ в порах-«нанореакторах» сорбционного слоя. Разработаны полифункциональные сорбенты, пригодные для извлечения и последующего определения компонентов органической и неорганической природы с применением одного материала. Исследованы их аналитические характеристики, приведены данные по использованию в анализе водных сред. Синтезированы и охарактеризованы материалы, которые могут быть использованы для комплексных биомедицинских исследований.

Проанализированы перспективы развития рассматриваемого направления.

БЕСФЕРМЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИММУНОДИАГНОСТИКИ КОРИ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Малышева Н.Н., Гайсина К.А., Свалова Т.С., Матерн А.И., Русинов В.Л., Козицина А.Н.

ФГАОУ ВО "Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19 a.n.kozitsina@urfu.ru

Корь (лат. *Morbilli*) - инфекционное заболевание вирусной этиологии с чрезвычайно высоким уровнем восприимчивости среди людей. На сегодняшний день по данным Всемирной организации здравоохранения корь является одной из главных причин смерти детей раннего возраста. Бесферментные иммунохимические методы диагностики и иммуносенсоры на их основе позволяют быстро, чувствительно и точно идентифицировать возбудитель инфекционного заболевания и определить его содержание в организме пациента в следовых количествах.

Целью исследования являлась разработка бесферментного электрохимического способа количественного определения антител к вирусу кори с использованием в качестве прямой сигналообразующей метки наночастиц Fe_3O_4 .

Наночастицы магнетита синтезированы методом соосаждения. Поверхность наночастиц модифицирована аминпропилтриэтоксисиланом с целью конъюгирования с антителами. В работе реализован конкурентный принцип гетерогенного иммуноанализа согласно схеме, приведенной на рисунке 1.

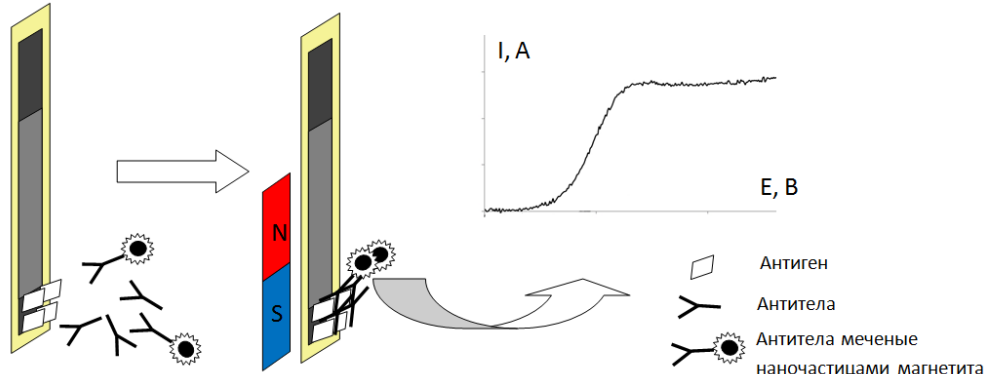


Рисунок 1 - Схема проведения электрохимического иммуноанализа в конкурентном формате с использованием в качестве метки наночастиц магнетита.

В рамках проведенного исследования были изучены особенности получения прямого электрохимического отклика от наночастиц магнетита и конъюгатов магнетита с антителами (прямой электрохимический отклик детектировали в апротонной среде), оптимизированы условия формирования аналитического сигнала (выбор рабочего электрода, фонового электролита, оптимизация режима детектирования отклика, влияние "размерного эффекта" и т.д.). Получен прямой электрохимический отклик от наночастиц магнетита в условиях конкурентного электрохимического иммуноанализа, величина которого прямо пропорциональна содержанию антител в исследуемых модельных суспензиях: $I \text{ (мкА)} = 0.437C_{\text{АТ}} \text{ (мкг/мл)} + 30.023$.

Разработанный метод электрохимического иммуноанализа характеризуется пределом обнаружения 1 мкг/мл, линейным диапазоном 10 - 1000 мкг/мл и может быть успешно использован в качестве портативного средства экспресс-диагностики кори.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 17-13-01096) и стипендии Президента Российской Федерации

Определение йодид ионов на ИТО-электродах, модифицированных наноструктурами $\text{Ag}^0\text{x-AgMnO}_2$ методом ионного наплаивания*Николаев К.Г., Пчелкина А.А., Ермаков С.С., Толстой В.П.**ФГБОУ «Санкт-Петербургский государственный университет», nikolaevkg@gmail.com*

Йод является одним из важнейших микроэлементов в росте человека и очень важен для метаболизма. Йод, как известно, незаменимый микроэлемент, который используется щитовидной железой для биосинтеза гормонов щитовидной железы, таких как: тироксин (Т4) и трийодтиронина (Т3). Эти гормоны играют важную роль в психическом развитии, росте и обмене веществ человека. Таким образом, контроль содержания йода в организме человека является важной аналитической задачей. Определение йода в биологических жидкостях (моча, кровь) затруднено из-за сильных матричных эффектов. Для снижения матричных эффектов возможен подход, основанный на разбавлении исходной пробы, однако при этом ужесточаются требования к чувствительности определяемого аналита и снижение пределов обнаружения до 10^{-8} – 10^{-9} М. Использование электродов модифицированных наноструктурами оксида марганца (IV) обеспечивает биосовместимость при низкой стоимости такого сенсора. Включение же в кристаллическую структуру оксида марганца, в процессе ионного наплаивания, ионов серебра позволяет проводить высокочувствительное вольтамперометрическое определение йодид ионов за счет образования труднорастворимого йодида серебра на поверхности электрода. Кроме того, обеспечивается селективное определение йодид ионов по отношению к хлорид ионам, так как произведение растворимости йодида отличается на несколько порядков от хлорида серебра. В настоящей работе показана возможность определения йодид ионов на ИТО-электродах, модифицированных наноструктурами $\text{Ag}^0\text{x-AgMnO}_2$ в диапазоне концентраций от $1,5 \cdot 10^{-10}$ до $n \cdot 10^{-8}$ М, с пределом обнаружения 10^{-10} М. Также были исследованы образцы искусственной мочи, близкой по составу к реальным объектам. На примере анализа образцов искусственной мочи было обнаружено, что при 100-кратном разбавлении исходного раствора раствором фоновой электролита – 0.1 М Na_2SO_4 возможно определить концентрацию йодид ионов на уровне 10^{-8} М методом двойной стандартной добавки с относительной погрешностью не более 30%. Предложенная методика позволяет проводить определение йода в моче на уровне его реального содержания.

Молекулярный импринтинг органических соединений на поверхности наночастиц диоксида титана

*Петрова Ю.Ю., Остроушко Ю.В., Попков А.С., Рамазанова А.А., Галдунц А.А.
Сургутский государственный университет, Сургут, yyp.71@mail.ru*

Молекулярно-импринтированные сорбенты играют все большую роль в развитии методов разделения и концентрирования органических молекул. Их главным преимуществом перед традиционными сорбентами, используемыми в аналитической химии, является сочетание сорбционных свойств с селективным распознаванием молекул темплатов или родственных им соединений. В последнее время в литературе уделяется много внимания поверхностному молекулярному импринтингу как технологии, позволяющей не только повысить эффективность селективного концентрирования аналитов, но и чувствительность их последующего определения в сложных матрицах, а также удешевить материал сорбента путем использования носителей для получения на их поверхности тонких пленок молекулярно-импринтированных полимеров.

В данной работе нами были реализованы методики поверхностного молекулярного импринтинга симазина, пестицида триазинового ряда, и галангина, известного флавонола, золь-гель методом из тетрабутоксид титана в золе наночастиц диоксида титана, в т.ч. в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК) в качестве второго полимера. Погружным способом были получены пленки молекулярно-импринтированных наночастиц (МИП/ TiO_2) на стекле. Вымывание молекул симазина из МИП/ TiO_2 проводили 1% HCl в этаноле (в отсутствие ПАК) и хлороформом (в присутствии ПАК); а галангина – 1-5% KOH в этаноле.

Сорбционная емкость нанопорошков и импринтинг фактор по отношению к темплатам составили 2.6 мг/г и 1.1 в случае симазина, и 0.1 мг/г и 3.0 в случае галангина. В нанопорошках, синтезированных в присутствии второго полимера для модификации отпечатков симазина, импринтинг фактор увеличился до 1.9, однако, сорбционная емкость снижается до 0.4 мг/г. В пленках на стекле импринтинг фактор по отношению к симазину выше, чем в нанопорошках. Моделирование кинетики и механизмов сорбции в МИП/ TiO_2 показало, что она подчиняется псевдо-второму (или смешанному) порядкам и уравнению Фрейндлиха, что свидетельствует о неоднородной поверхности и присутствию нескольких центров связывания.

Селективность распознавания темплатов по сравнению с другими триазинами (атразином и цианазином) и флавонолом (рутином) высокая. При этом в пленках на стекле она выше, чем в нанопорошках. Кроме того, модификация отпечатков ПАК приводит к повышению селективности по отношению к атразину.

Термоокислительная спектроскопия как метод контроля модификации органическими соединениями поверхности наночастиц диоксида кремния

Пискунова В.С., Зуев Б.К., Оленин А.Ю.

*ГБОУ ВО МО Государственный «Университет «Дубна», wasilina5.ru@mail.ru
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва
zubor127@yandex.ru*

Физико-химические свойства наночастиц диоксида кремния, содержащих химически привитые органические соединения, во многом определяются составом и структурой поверхностного слоя. Они находят применение в качестве селективных сорбентов, гетерогенных катализаторов, сенсоров, неподвижных фаз в газовой и жидкостной хроматографии.

Главная задача при химическом анализе такого рода объектов состоит в определении элементного состава поверхностного слоя. Существует несколько подходов для анализа наночастиц с привитыми органическими слоями [1, 2]. Для количественного определения органического вещества способного к окислению могут быть использованы подходы термоокислительной спектроскопии – окситермографии [2]. В основе метода лежит поглощение кислорода потока воздуха, непрерывно подаваемого в высокотемпературный реактор, в котором находится исследуемый образец. При использовании воздуха в качестве окислительной среды не требуется никаких дополнительных реагентов.

Конструкция установки позволяет производить предварительное удаление летучих компонентов, искажающих конечный результат. Программирование температуры позволяет разделять сигналы физио- и хемисорбированных компонентов.

Монодисперсные наночастицы диоксида кремния получали методом Штобера-Финка-Бона. Размер частиц и их поверхностный заряд оценивали с использованием метода динамического лазерного светорассеяния. В качестве модифицирующего агента был выбран 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). Кинетика и динамика химического модифицирования поверхности частиц SiO_2 была сопоставлена с значениями ξ -потенциала этих же образцов. Были отобраны пробы реакционной массы через 0,5; 1; 2,5; 3; 4; 5; 21; 24; 28; 47 и 50 часов от начала реакции. Установлено, что количество хемосорбированного органического вещества достигает максимального значения (выходит на плато) в течение 4 часов. На основании градуировочной зависимости, полученной количественным анализом различных количеств АПТЭС на этой же установке, была проведена оценка количества модификатора на поверхности одной наночастицы. Количество привитого АПТЭС на одной частице кремнезема со средним размером 170 нм составило $9,3 \cdot 10^{-18}$ моль.

[1] Ефимова А. И. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение Гочжун Цао Ин Ван Пер. с англ. 2-го издания. М.: Научный Мир. 2012. 520 С.

[2] Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. — М.: Физматлит. 2003. 592 С.

[3] Зуев Б.К. Способ окситермографии Патент РФ № 2411509 приор. 15.01.2010 (Б. И. 2011. №4)

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Королева М.В., Романовская Г.И., Казакова С.Ю., Ягов В.В., Зуев Б.К.

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

Российской академии наук, Москва

Gromanovskaya@yandex.ru

Получение наночастиц (НЧ) серебра является актуальной проблемой в связи с созданием новых композитных материалов для аналитической химии, электроники, оптики, медицины. Исследована возможность использования УФ облучения водных растворов нитрата серебра для проведения фотохимического синтеза НЧ серебра с заданной морфологией, так как фотохимическое восстановление ионов металлов обладает целым рядом преимуществ, по сравнению с традиционным химическим синтезом.

Обнаружено, что при УФ облучении водных растворов нитрата серебра в присутствии цитрата натрия происходит фотовосстановление Ag(I) с образованием НЧ серебра, при этом в спектрах поглощения наблюдается появление характерной для НЧ серебра полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с максимумом при 400 нм, что позволяет контролировать процесс фотовосстановления спектрофотометрически. Максимальный выход НЧ серебра (90%) в ходе фотохимического синтеза был подтвержден методом катодной электрохемилюминесценции (КЭХЛ). Метод КЭХЛ был впервые использован для измерения текущей концентрации Ag(I) на фоне образующихся НЧ серебра. Данные, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа, подтверждают образование в ходе фотохимического синтеза наночастиц серебра размером 12-22 нм.

Изучена зависимость выхода продуктов фотохимического синтеза от спектрального диапазона, мощности используемого УФ облучения и длительности экспозиции. В качестве источника УФ излучения использовали лампы ДРК-120 и БУВ-15. Установлено, что максимальный выход реакции фотовосстановления наблюдается при облучении раствора светом лампы ДРК-120 в течение 15 минут. Показано, что выход наночастиц серебра и их размер зависит от соотношения исходных концентраций цитрат-ионов и Ag(I) . Установлено, что для получения стабильных коллоидных растворов НЧ серебра с максимальным выходом оптимальным является соотношение концентраций цитрата натрия и нитрата серебра от 10 до 20 в исходном растворе.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПИРЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Романовская Г.И., Казакова С.Ю., Королева М.В., Зуев Б.К.

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

Российской академии наук, Москва

Gromanovskaya@yandex.ru

Впервые предложено использовать флуоресценцию мономерных молекул пирена в качестве детектора для определения однородности состава дисперсий наночастиц (НЧ) серебра в водных растворах, синтезированных разными способами. Определение предлагается проводить либо в твердых матрицах (например, на целлюлозе, предварительно модифицированной разбавленными исследуемыми коллоидными растворами наночастиц (НЧ) серебра), либо в концентрированных мицеллярных растворах анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Проведено исследование флуоресценции мономерных молекул пирена в предлагаемых выше условиях в присутствии наночастиц серебра из коллоидных растворов, синтезированных разными способами. Синтезы водных растворов НЧ серебра проводили химическими и фотохимическим способами. Первый синтез (химический) проводили с использованием в качестве восстановителя нитрата серебра боргидрида натрия, в качестве стабилизатора НЧ серебра – катионный ПАВ – бромид цетилтриметиламмония; второй (также химический) – с использованием в качестве восстановителя нитрата серебра боргидрида натрия, а в качестве стабилизатора НЧ серебра – трехзамещенную натриевую соль лимонной кислоты (цитрат – ион); в третьем (фотохимическом синтезе) цитрат – ион был использован как в качестве восстановителя нитрата серебра, так и стабилизатора НЧ серебра. Фотолиз водных растворов нитрата серебра реализовывали нефiltroванным УФ светом лампы марки ДРК 120. Для всех исследуемых коллоидных растворов НЧ серебра обнаружено влияние морфологии НЧ серебра на изменение интенсивности флуоресценции мономерных молекул пирена в определенной, фиолетовой или синей, области спектра. Наблюдаемое явление объясняется наличием резонанса электронных переходов мономерных молекул пирена в этих областях с плазмонными колебаниями в наночастицах серебра различной структуры.

В результате проведенных исследований была выявлена новая возможность получения НЧ серебра, обладающих собственным свечением.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОКСИЦИКЛИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ С ПОМОЩЬЮ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г., Шуварова К.А.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г.Чернышевского*

Определение антибиотиков тетрациклинового ряда в объектах различного происхождения остается актуальной задачей в связи с широким применением в животноводстве и пищевой промышленности и достаточно высокой токсичностью. Приоритет флуориметрического метода в определении антибиотиков заключается в широком диапазоне определяемых концентраций (до трех порядков), простоте, доступности оборудования, не требующего для выполнения анализа привлечения высококвалифицированного персонала. Увеличение чувствительности люминесцентного определения можно достичь, используя сигнал сенсibilизированной флуоресценции, реализуя эффект антенны, привлекая к анализу нанообъекты.

Благодаря уникальным квантово-размерным свойствам, наночастицы благородных металлов имеют высокие молярные коэффициенты поглощения, легко перестраиваемые спектры флуоресценции при изменении размера и формы, химическую и физическую устойчивость во времени. Оптические свойства наночастиц золота и серебра отличаются наличием в области видимого электромагнитного излучения ярко выраженной полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР).

В настоящей работе изучено влияние ППР наночастиц серебра (НЧС), значение которого максимально среди других металлических наночастиц, на флуориметрические свойства доксициклина и его комплекса с европием. Нанокластеры серебра синтезированы нами по методике Туркевича. По данным просвечивающей электронной микроскопии полученные наночастицы имеют сферическую форму, узкий диапазон распределения по размерам со средним диаметром 20 ± 1.5 нм, ζ -потенциал – 50 мВ. Стабильность характеристик сохраняется в течение 14 суток. Усиление флуоресцентных свойств системы НЧС-доксициклин наблюдается только в случае предварительной модификации нанокластеров ионами европия, которая сопровождалась увеличением размера и изменением ζ -потенциала наночастиц. Установлены оптимальные условия получения максимального сигнала флуоресценции системы, который использован для определения доксициклина в лекарственных препаратах. Методика апробирована на препаратах производства РУП «Белмедпрепараты», «Синтез АКОМП». Диапазон определяемых концентраций составил $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М, предел обнаружения $7 \cdot 10^{-8}$ М. Правильность определения контролируют методом стандартной добавки.

Дополнительное увеличение чувствительности флуориметрического определения доксициклина в различных объектах можно достичь, используя предварительное концентрирование антибиотика с помощью магнитных наночастиц магнетита.

Авторы признательны Российскому научному фонду за финансовую поддержку проведенных исследований (проект No 15-03-99704).

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДОКСИЦИКЛИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЕВРОПИЕМ

Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г.Чернышевского*

Флуоресцентная спектроскопия является рутинным инструментом исследования в клеточной и молекулярной визуализации, проточной цитометрии, медицинской диагностике, судебно-медицинской экспертизе, генетическом анализе, а также аналитическим методом благодаря высокой чувствительности, низкой стоимости, простоте использования. Однако, большинство доступных органических красителей, используемых для получения оптического сигнала, имеют ряд важных ограничений, таких как гидрофобность, низкий квантовый выход и невысокая фотостабильность. Дальнейшее развитие люминесцентного метода, связанное с совершенствованием существующих флуорофоров не всегда эффективно, поэтому в последние годы исследователи обращаются к применению различных наноматериалов, которые используются в качестве нанореакторов или участников пары донор-акцептор энергии электронного возбуждения. Особый интерес представляют металлические наночастицы, которые могут увеличить или уменьшить время жизни флуоресценции флуорофоров, повысить эффективность резонансного переноса энергии в системе донор – акцептор в результате взаимодействия возбужденного состояния флуорофора со свободными электронами в металле. В настоящей работе рассмотрено влияние наночастиц серебра на флуоресцентные свойства некоторых тетрациклинов и их комплексов с европием. Синтезированы по методике Туркевича наночастицы серебра и изучены их оптические свойства. Показано, что спектр плазмонного резонанса наночастиц перекрывается со спектром возбуждения исследуемых тетрациклинов. Модификация наночастиц ионами европия позволила достичь эффекта увеличения сигнала сенсibilизированной флуоресценции комплекса антибиотика с ионом РЗЭ до 10-ти раз. Измерены времена жизни флуоресценции комплексов европия с некоторыми тетрациклинами в присутствии и в отсутствие наночастиц серебра. Установлены зависимости интенсивности флуоресценции и времени жизни возбужденного состояния комплексов от индекса липофильности исследуемых тетрациклинов. Показано, что в водных и мицеллярных средах катионных ПАВ интенсивность эмиссии, время жизни флуоресценции хелатов не зависит от липофильности лигандов, в то время, как в присутствии наночастиц серебра с увеличением индекса липофильности наблюдается уменьшение времени люминесценции комплексов. Наблюдаемый дифференцирующий эффект эмиссии, по-видимому, связан с особенностями проявления влияния поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металла на сорбированные молекулы, которые отличаются липофильными свойствами. Время жизни флуоресценции бинарных комплексов европия в присутствии наночастиц серебра возрастает практически в два раза, при этом расширяется диапазон концентраций тетрациклинов, в котором наблюдается линейная зависимость от интенсивности сигнала эмиссии.

Авторы признательны Российскому научному фонду за финансовую поддержку проведенных исследований (проект No 15-03-99704).

Взаимодействие бактериальных клеток с наноматериалами

Тарасов С.Е., Плеханова Ю.В., Быков А.Г., Решетилов А.Н.

ФГБУН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина Российской академии наук, г. Пуцино, Московская область, 142290

e-mail: plekhanova@ibpm.pushchino.ru, anatol@ibpm.pushchino.ru

Появление новых наноматериалов предполагает оценку возможности их использования для создания микробных биосенсоров и биотопливных элементов. В работе использованы многостенные углеродные нанотрубки, терморасширенный и высокоориентированный пиролитический графиты, оксид графена, оксид графена восстановленный и углеродные волокна. Рассматривали влияние наноматериалов на биоэлектрокаталитическую активность бактериальных клеток *Gluconobacter oxydans* sbsp. *industrius* ВКМ В-1280 при окислении этилового спирта в присутствии медиатора электронного транспорта. Измерения электрохимических параметров электродов (циклические вольтамперные характеристики, величина генерируемого тока при введении субстрата, импедансные характеристики) проводили по 2-х и 3-х электродным схемам. В качестве электрода-подложки использовали графит, на поверхности которого иммобилизовали клетки, находящиеся в адсорбционном контакте с наноматериалом. Использование многостенных углеродных нанотрубок приводило к увеличению мощности биотопливного элемента (БТЭ) на 26 %; сопротивление переноса заряда при приложенных потенциалах нулевом и 200 мВ составляло, соответственно, ~ 2.1 кОм см² и ~ 2.3 кОм см², что на 30 % и 47 % ниже, чем у немодифицированного электрода. Внутреннее сопротивление БТЭ в этом случае составляло ~ 1.6 кОм см². Модификация анода оксидом графена и восстановленным оксидом графена на 6 и 12 % увеличивала мощность БТЭ и уменьшала его внутреннее сопротивление на 37 % и 50 %, соответственно. Внутреннее сопротивление БТЭ при использовании углеродных волокон было на 15 % ниже контрольного значения. Терморасширенный и пиролитический графиты не оказывали положительного влияния на электрохимические свойства модифицированных электродов. Представленные данные получены впервые и могут быть использованы при разработке микробных биосенсоров и электродов биотопливных элементов на основе клеток *Gluconobacter*.

Спектрофотометрическое определение цистеина с использованием треугольных нанопластинок серебра

*Фурлетов А.А., Аняри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, E-mail: aleksei_furletov@mail.ru*

Наночастицы (НЧ) серебра находят все более широкое применение в качестве альтернативы классическим спектрофотометрическим реагентам благодаря уникальным оптическим свойствам и нестандартным способам генерации аналитического сигнала в наноаналитических системах. Уникальные оптические свойства НЧ серебра обусловлены эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и сильной ее зависимости от формы, размера и степени агрегации наночастиц. Основное число опубликованных работ посвящено синтезу и применению в спектрофотометрии сферических НЧ серебра; несферические наночастицы, например, окрашенные в интенсивно синий цвет треугольные нанопластины (ТНП) серебра, изучены существенно меньше. Между тем особенности несферических наночастиц, связанные с их морфологией, могли бы сыграть роль при разработке новых методов определения химических соединений.

В настоящей работе ТНП серебра предложено использовать в качестве спектрофотометрического реагента для определения цистеина. Синтез треугольных нанопластинок серебра проводили по методике [1]. Методом электронной микроскопии установлено, что в растворе синтезированных ТНП серебра преобладают частицы, представляющие собой треугольные нанопластины с длиной ребра около 50 нм. Интересным фактом является наличие на микрофотографиях своеобразных агрегатов частиц, имеющих форму «стопок». В спектре поглощения ТНП наблюдается полоса ППР с максимумом при 625 нм.

Изучено взаимодействие ТНП серебра с цистеином в зависимости от времени, pH раствора, концентрации ТНП и цистеина. В присутствии цистеина в спектрах поглощения ТНП наблюдается гипсохромное смещение полосы ППР и уменьшение ее интенсивности, пропорциональное увеличению концентрации цистеина в растворе. Максимальное изменение оптической плотности в максимуме ППР наблюдается в интервале pH 4 – 5. С привлечением метода динамического рассеяния света и электронной микроскопии предложена схема взаимодействия ТНП серебра с цистеином.

С использованием ТНП серебра в качестве аналитического реагента разработан способ спектрофотометрического определения цистеина. Предел обнаружения цистеина в выбранных условиях равен 0.014 мкг/мл, диапазон определяемых содержаний составляет 0.04 – 0.30 мкг/мл, относительное стандартное отклонение при определении 0.15 мкг/мл цистеина равно 0.04. Установлено, что определению цистеина не мешают 1000-кратные количества Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ; NO_3^- , Cl^- и 3000-кратные аланина, валина, изолейцина, серина, тирозина и фенилаланина. Проведено определение цистеина в пивных дрожжах. Согласно аннотации, одна таблетка пивных дрожжей содержит 45 мг цистеина, 80 мг метионина, 0.34 мг витамина B1, 0.15 мг витамина B2, 0.2 мг витамина B6, 1.5 мг ниацина, 27 мг фолиевой кислоты и микрокристаллическую целлюлозу и стеарат кальция в качестве вспомогательных компонентов. Найденное с помощью предлагаемого способа содержание цистеина (44 ± 7 мг, $s_r = 0.06$) совпадает с данными, заявленными производителем.

[1] *Metraux G.S., Mirkin C.A. Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 412–415.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00012-П).

Получение наночастиц серебра, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином и изучение их электрохимических свойств

Христунова Е.П., Дорожко Е.В., Короткова Е.И.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия,
г. Томск, пр. Ленина 30, yekaterinakhristunova@gmail.com*

За последнее десятилетие наноразмерные частицы благородных металлов, обладающие поверхностным плазмонным резонансом, нашли широкое применение в научных исследованиях в области нанотехнологий, биологии и медицины [1]. Создание биосенсорных систем с участием наночастиц (НЧ) благородных металлов, является одним из возможных вариантов их применения в разных объектах исследования.

Основной идеей работы является создание электрохимического иммуносенсора, в котором НЧ серебра будут представлять собой метки, которые специфически связываются и позволяют идентифицировать целевой биологический материал. Бычий сывороточный альбумин (БСА) использовался для обеспечения дополнительной стабилизации НЧ серебра, и для блокировки избыточного содержания НЧ серебра, которые могут потенциально участвовать в неспецифичном связывании с белками не являющимися мишенями. На начальном этапе исследования были синтезированы НЧ серебра сферической формы [2]. После синтеза были получены спектры поглощения НЧ серебра с характерным пиком при 395-400 нм, что соответствует среднему размеру 15 ± 2 нм и согласуется с данными анализа просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Полученные НЧ серебра, были стабилизированы БСА (16 мкг/мл), и исследованы с помощью ПЭМ и УФ/ВИД спектрофотометрией, средний размер составлял 25 ± 2 нм, а так же наблюдалось смещение максимума поглощения в более длинноволновую область (400-405 нм). Полученные результаты указывают на увеличение размеров НЧ, таким образом можно сделать вывод, что белковые молекулы стабилизируют наночастицы серебра.

Особое внимание в работе уделялось построению калибровочной зависимости от ионов серебра, в качестве добавки использовался AgNO_3 , а затем определению ионов серебра в растворе наночастиц. Анодная инверсионная вольтамперометрия была использована для изучения электрохимических свойств НЧ серебра, стабилизированных БСА в буферном растворе. Основными преимуществами этого метода являются чувствительность, простота, и доступность оборудования. Все измерения проводились в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий стеклоуглеродный электрод (СУЭ), хлоридсеребряный электрод сравнения и платиновый вспомогательный. Оптимальные условия для количественного определения были получены в буфере Бриттона-Робинсона (рН 4.1) со скоростью развертки $0,05 \text{ В с}^{-1}$. Калибровочные кривые от нитрата серебра линейны в пределах концентраций: 0,054-0,48 мкг/мл. В соответствии с этой калибровочной зависимостью была определена концентрация ионов серебра в растворе НЧ.

Таким образом, БСА можно рекомендовать в качестве стабилизатора при последующей подготовке электрохимического иммуносенсора. Анодная инверсионная вольтамперометрия может быть рекомендована, как техника для обнаружения ионов серебра в растворе НЧ.

Список литературы:

1. Dykman L, Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications: Recent advances and perspectives. // Chem Soc Rev., 41 (2012) 2256-2282.
2. Solomon S.D., Bahadory M., Jeyarajasingam A.V., Rutkowsky S.A., Charles Boritz., Synthesis and Study of Silver Nanoparticles // J. of Chem. Education, 84 (2007) 322-325.

Тест-системы на основе нановолокон, полученных методом электроформования, для определения ионов никеля(II)

Юрова Н.С., Ларина А.А., Русанова Т.Ю.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, nad4883@yandex.ru*

Немаловажную роль в загрязнении окружающей среды играют тяжелые металлы, к которым относится никель. Никель является необходимым микроэлементом для млекопитающих и растений, обнаруживается во всех биологических материалах. В то же время никель относится к веществам 2 класса опасности, и оказывает общетоксическое действие на организм. Поэтому в РФ и других странах установлены нормы на содержание никеля в объектах окружающей среды. Благодаря современным достижениям в аналитической химии стали широко применимы высокотехнологичные методы определения никеля при низких концентрациях – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ. Однако эти методы являются достаточно сложными, требуют дорогостоящего оборудования и не подходят для быстрого и оперативного мониторинга. Поэтому особый интерес приобретают тест-системы благодаря возможности проведения внелабораторного анализа (к тому же неспециалистом), низкой стоимости материалов, простоте проведения анализа, его экспрессности. Чаще всего такие тест-системы получают на основе фильтровальной бумаги или трубок с порошками, в которых на твердую фазу иммобилизован соответствующий аналитический реагент. Однако в настоящее время все большую популярность набирает метод электроформования для получения тест-систем на основе нановолокон. Цель данной работы – получение тест-систем на основе нановолокон, полученных методом электроформования, с иммобилизованными органическими реагентами, и применение данных систем для определения ионов никеля(II).

В ходе работы для получения нановолокон использовали такие полимеры как полиакрилонитрил (ПА) и фторопласт, а в качестве реагентов выбраны диметилглиоксим, α -фурилдиоксим, рубеоноводородная кислота и пиридилазонафтол (ПАН). Иммобилизацию реагента в волокно осуществляли путем добавления реагента к раствору полимера до начала процесса получения волокна. Предварительные исследования показали, что ПАН в ПА-волокне не давал аналитический сигнал при его обработке ионами никеля, что, возможно, связано со стерическими затруднениями при взаимодействии реагента с Ni^{2+} . Остальные системы проявляли отклик на никель и изучены более подробно. При этом помимо визуальной оценки отклика определяли цветометрические характеристики окрашенной зоны. Системы на основе фторопласта требовали больше времени для проведения анализа в связи с высокой гидрофобностью материала. Изучено влияние pH среды на интенсивность полученного сигнала. В выбранных оптимальных условиях построены градуировочные зависимости каналов цветности от концентрации ионов никеля. Исследовано влияние мешающих ионов меди(II), железа(III) и кобальта(II). Также проводили сравнение отклика исследуемых материалов с тест-системами, полученными путем обработки этими же органическими реагентами фильтровальной бумаги. Установлено, что бумага, обработанная рубеоноводородной кислотой, не показывает отклик на никель при концентрации 10^{-4} М, в то время как тест-система на основе волокнистого материала позволяет определять никель на уровне $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 14-13-00229).

Тест-системы на основе люминесцентных нановолокон для определения биогенных аминов

Юрова Н.С., Русанова Т.Ю., Antje. J. Bäumner, Axel Duerkop

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, nad4883@yandex.ru
Регенсбургский университет, Германия*

Определение биогенных аминов (БА) в продуктах питания приобретает все большее значение для контроля производственных процессов, качества, свежести и безопасности пищевых продуктов. БА генерируются во время хранения или переработки богатых белком морепродуктов, рыбы, мяса и кисломолочных продуктов путем термического или бактериального ферментативного декарбоксилирования соответствующих аминокислот и являются индикаторами испорченности продуктов. Существует большое количество аналитических методов определения БА в пищевых продуктах, среди которых высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая, тонкослойная и ионнообменная жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез, сенсоры и иммуноферментный анализ. Альтернативным методом определения БА являются тест-системы в силу таких их достоинств как простота проведения анализа, возможность внелабораторного использования, а также достаточная дешевизна для широкого применения данных систем.

Перспективным методом для формирования тест-систем является процесс электроформования волокон в связи с такими преимуществами как: возможность введения широкого круга реагентов, высокая удельная площадь поверхности и высокая стабильность реагента в волокне. Введение аналитического реагента в волокно может осуществляться либо до процесса электроформования, либо после получения волокна путем химической или физической сорбции. Ранее ни в одной работе не сообщалось о получении нановолокон с внедрением пирилевого красителя Ру-1 для колориметрического определения БА. Аминный реакционноспособный краситель Ру-1 выбран на основе его хромогенных и флуорогенных свойств. Ру-1 в неконъюгированном виде имеет синее окрашивание и практически не флуоресцирует, а его взаимодействие с первичными аминогруппами приводит к образованию продукта розового цвета, способного флуоресцировать. Таким образом, цель данной работы состояла в получении и исследовании тест-систем на основе нановолокон с иммобилизованным люминесцентным красителем Ру-1, и применение полученных систем для обнаружения БА.

В ходе работы подобраны оптимальные условия получения нановолоконных материалов со встроенным люминесцентным красителем: природа и концентрация полимера (полистирол-акрилонитрил, поливинилпирролидон, полиметилметакрилат, полиуретан D4 и ацетат целлюлозы), концентрация реагента в волокне, условия электроформования (скорость потока полимера, напряжение, расстояние от иглы до коллектора, время электроформования). В качестве способа детектирования аналитического сигнала выбран фотографический метод как наиболее популярный метод обработки результатов тест-систем. Данный метод включает в себя использование цифровой камеры с последующей обработкой информации. Оптимизированы условия определения БА (время реакции, влияние этанольной атмосферы на развитие окраски, регистрируемые параметры цветности). Также изучена и доказана избирательность данной системы к первичным аминам.

Работа поддержана программой сотрудничества «Михаил Ломоносов» и Германской службой академических обменов DAAD (16. 674.2016/ДААД)

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Барановская В.Б., Карпов Ю.А.

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

baranovskaya@list.ru, karpov-yury@yandex.ru

Главная цель химического анализа - получение информации о качественном (идентификация) и количественном составе веществ и материалов. Источником этой информации являются - аналитический прибор и его методическое обеспечение (по аналогии с компьютером и его программным обеспечением). Аналитические возможности прибора заложены в его конструкции, но могут быть реализованы с той или иной степенью приближения только при наличии или разработке методики анализа, основанной на детальном исследовании изучаемого объекта, влияния его состава на результаты анализа, способов нивелирования этого влияния, процедур пробоподготовки, включая разделение и концентрирование, и, главное, всестороннем исследовании и оценке метрологических характеристик применяемой или разрабатываемой методики.

Вопросам методического обеспечения химического анализа уделяется большое внимание в научной литературе и нормативных документах. Тем не менее, многие проблемы в этой области остаются нерешенными или решенными не в полной мере. Рассмотрим некоторые из них в рамках жизненного цикла разработки методики анализа - как основного руководства получения достоверной информации о составе вещества на примере высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья.

Жизненный цикл методики включает в себя постановку задачи (описание объекта анализа, перечень определяемых показателей, требования к точности и/или чувствительности анализа), выбор аналитического метода, пригодного для достижения поставленной цели, научно-исследовательскую работу, направленную на очистку искомого аналитического сигнала, выбор оперативных параметров и способов контроля правильности результата, апробацию методической процедуры на реальных или модельных объектах, сбор статистического материалов для расчета метрологических характеристик внутри лаборатории и на основании межлабораторного эксперимента, оценку метрологических характеристик, аттестацию и/или стандартизацию методики анализа. Часть указанных этапов носит творческий характер, другая часть сопровождается нормативно-методическим обеспечением как национального, так и международного уровня. В рамках доклада рассмотрен ряд основополагающих документов международных организаций: Международного сообщества по обеспечению единства измерений в аналитической химии (СИТАС), Европейского сообщества по метрологии в аналитической химии (Eurachem), Международного сообщества по аккредитации лабораторий (ILAC).

В данном докладе особое внимание уделено наиболее важным проблемам дальнейшего развития методического обеспечения химического анализа. В качестве актуальных и первоочередных задач рассмотрены совершенствование метрологического обеспечения химического анализа (в т.ч. обеспечение метрологической прослеживаемости методов и результатов анализа), участие в межлабораторных сравнительных испытаниях (в т.ч. международных), аттестация (валидация) и стандартизация методик анализа.

В заключение рассмотрены некоторые особенности подготовки кадров аналитиков, создающих и использующих методическое сопровождение в процессе проведения химического анализа.

Предел обнаружения методики количественного химического анализа*Борходоев В.Я.**Северо-Восточный комплексный НИИ ДВО РАН, Магадан, borkhodoev_v@neisri.ru*

Пределом обнаружения (ПО) характеризуют методики количественного химического анализа, аналитические приборы.

Впервые основы вероятностной интерпретации ПО аналита ввел Кайзер в цикле из 3-х работ [1-3]. Эта концепция, базирующаяся на понятиях «холостая проба» и «холостой опыт», является единственной и в настоящее время. Ее суть раскрыта в определении IUPAC 2006 г. [4]. ПО выражается как концентрация C_L или количество q_L , полученные из наименьшего измерения x_L , которое может быть зарегистрировано с разумной определенностью для данной аналитической методики. Значение x_L находят по формуле $x_L = x_{Li} + k \cdot s_{bi}$, где x_{Li} - среднее холостого измерения (blank measures), s_{bi} - стандартное отклонение холостого измерения и k - численный фактор, выбираемый в соответствии с уровнем доверия. В аналогичных определениях СИТАС [5] и ГОСТ 2005 г. [6] коэффициент $k = 3$.

ПО, основанный на холостом опыте, при анализе проб с матрицей переменного химического состава и методах анализа с многими операциями подготовки непригоден для оценки, т.к. невозможно обеспечить «холостую пробу» для всех вариаций матрицы или учесть вклад в его оценку всех этапов подготовки.

Для характеристики способности методики анализа определять малые содержания аналита предлагаем находить ПО с помощью экспериментальной зависимости относительного стандартного отклонения (ОСО) от содержания аналита. По аналогии с оценкой ПО из холостых опытов ПО методики КХА должен отличаться от нулевого значения содержания аналита также на 3σ . Однако, вместо дисперсии холостого опыта использована дисперсия, характеризующая прецизионность количественных определений. Установлено, что минимально возможным доверительным интервалом $\pm 3\sigma$ является интервал, соответствующий критерию допустимого ОСО $s_{r,D} = 33\%$. Этот критерий является единственно приемлемым для оценки ПО методики анализа.

Сформулирована концепция предела обнаружения методики КХА, согласно которой эта величина, вследствие единственности критерия для ее оценки, является объективной, зависящей только от прецизионности определений. Предел обнаружения методики анализа коренным образом отличается от ПО из холостого опыта. Он, как все измеряемые физические величины, характеризуется доверительным интервалом, тогда как ПО по Кайзеру является только верхней границей доверительного интервала значения холостого сигнала, преобразуемого в содержание аналита.

ПО также используют как характеристику аналитической аппаратуры. Оценки ПО, которые зачастую приводят без описания процедуры ее получения, не дают представления о приборе. Аналитическую аппаратуру, на наш взгляд, лучше характеризовать отношением сигнал-фон для образцов, строго регламентированных для приборов одного назначения.

1. Kaiser H., Specker H. Z. anal. Chem. 1956. Bd. 149. N 1/2. P. 46-66.
2. Kaiser H. Z. Anal. Chem. 1965. Bd. 209. N. 1. P. 1-19.
3. Kaiser H. Z. Anal. Chem. 1966. Bd. 216. N. 1. P. 80-94.
4. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. <http://goldbook.iupac.org> (2006)/ Last update: 2012-08-19; version: 2.3.2.
5. <http://www.european-accreditation.org/publication/citac-eurachem-ta>
6. ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения.

Пути снижения предела обнаружения низкомолекулярных соединений в конкурентном иммунохроматографическом анализе

Губайдуллина М.К., Урусов А.Е., Петракова А.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, milya.kamilovna@gmail.com

Иммунохроматографический анализ является распространенным методом экспрессного определения аналитов в медицине, ветеринарии, контроле качества пищевых продуктов. Для определения низкомолекулярных соединений используется конкурентная схема иммунохроматографического анализа, в которой антиген пробы и антиген, сорбированный на рабочей мембране, конкурируют за связывание с антителами, мечеными золотыми наночастицами. Такое взаимодействие характеризуется обратной зависимостью сигнала от концентрации аналита, что ограничивает предел обнаружения тест-системы при визуальной детекции.

Нами разработан новый метод иммунохроматографического анализа для определения низкомолекулярных соединений, характеризующийся прямой зависимостью сигнала от концентрации аналита. При наличии аналита в пробе окрашиваются две зоны тест-полоски. Таким образом, результат анализа регистрируется по появлению полосы, а не по ее исчезновению, что чувствительнее, чем при использовании традиционного подхода.

Прямая зависимость сигнала достигнута благодаря изменению концентраций компонентов теста: увеличению концентрации конъюгата гаптен-белок и сокращению количества меченых специфических антител. Так, при традиционном подходе для определения микотоксина дезоксиниваленола (ДОН) используется 0,125 мг/мл ДОН-БСА, в новом методе эта концентрация повышена до 1 мг/мл. На тест-полоске создается избыток конъюгата микотоксин-белок, и, при отсутствии аналита в пробе, первая зона (с иммобилизованным антигеном) захватывает все меченые антитела – окрашивается только одна линия. Если в пробе присутствует аналит, то связанные им антитела не связываются в первой зоне и захватываются на второй (с антивидовыми антителами) – образуется две линии. Первая зона тест-полоски в данном случае является контрольной, а вторая – аналитической.

На основании новой схемы анализа разработана высокочувствительная иммунохроматографическая тест-система для определения дезоксиниваленола. Установлены концентрации реагентов и условия, обеспечивающие снижение предела обнаружения более чем в 100 раз – от 250 нг/мл до 2 нг/мл.

Тест-полоски апробированы для контроля проб пшеницы, кукурузы и ячменя, предварительно охарактеризованных методом жидкостной хроматографии. Показана эффективность анализа: обнаружение дезоксиниваленола вплоть до уровня 40 нг/г; степень выявления аналита – не менее 90%.

Предложенный подход можно использовать для иммунохроматографической детекции других низкомолекулярных соединений, используя те же реагенты, что и при традиционном подходе.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-2075.2017.4).

ИНФОРМАЦИОННАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Шапошник В.А.

Воронежский государственный университет, E-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Аналитический процесс с точки зрения теории информации представляет последовательность стадий, включающих отбор пробы (источник информации), измерение аналитического сигнала (кодирование), градуировка (декодирование) и обработка результатов анализа (Н. Kaiser, 1967). На каждой стадии аналитического процесса возможно появление помех (систематических ошибок) и шумов (случайных ошибок), характеризующих соответственно правильность и воспроизводимость полученных результатов.

Для оценки количества информации в битах (J) предложено уравнение, в котором общее количество информации является произведением множителей, характеризующих экспрессность анализа, разрешающую способность и воспроизводимость (К. Eckschlager, K. Danzer, Information theory in analytical chemistry, N.Y, J.Wiley & Sons, 1976). Для сравнения двух аналитических методов из развитой ими теории получено уравнение

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \lg \frac{s_2 t_2}{s_1 t_1} \sqrt{\frac{n_1}{n_2}}, \quad (1)$$

где τ - время анализа, W - ширина аналитического сигнала у основания, s - стандартное отклонение, t - квантиль распределения Стьюдента, n - число измерений. Уравнение (1) может быть использовано как для полной оценки отношения величин информации, так и избирательно для оценки сравнительной экспрессности методов (первый множитель), разрешающей способности (второй множитель) и воспроизводимости (третий множитель).

В качестве примера рассмотрим сравнительное количество информации для методов определения катионов щелочных металлов в растворе методом ионной хроматографии (высокоэффективной ионообменной хроматографии) и классической ионообменной хроматографии. Катионная хроматография, которая использует заполнение разделяющих колонок с поверхностно-модифицированными катионообменниками инертных гранул (О.А. Шпигун, Ю.А. Золотов, Ионная хроматография, М.: МГУ, 1990), сравнена с результатами анализа растворов щелочных металлов методом классической ионообменной хроматографии (М. Marhol, Ion exchangers in analytical chemistry, Academia, Prague, 1982). Расчет отношения величин информации, полученных этими методами по уравнению (1), дал величину 84.7.

Существенное значение имеет стоимость приборов и реагентов, Для этого в теории информации было введено понятие рентабельности (R)

$$R = \frac{J}{P}, \quad (2)$$

где P - цена прибора и реагентов, используемых в данном методе. Если сделать вывод, что рентабельность метода хроматографии с немодифицированными ионообменниками, без детектора и насосов выше, чем рентабельность ионной хроматографии, то мы будем обобщать результаты только единичного эксперимента. Однако, если мы учтем, что за время традиционного хроматографирования мы не только можем провести серии анализов воды или растворов в короткое время, но и получим преимущество в точности, целенаправленности и скорости не только анализа, но и обработки результатов, то преимущества инструментального метода очевидны.

Оптические сенсоры и тест-системы на основе нановолокон, полученных методом электроформования

Русанова Т.Ю.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, tatyanaarys@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 или тест-системы, обеспечивающего распознавание определяемого вещества. В представленном докладе рассмотрено применение в оптических сенсорах и тест-системах нановолокон, полученных методом электроформования. Электроформование – это процесс, который приводит к формированию волокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [1-2]. Такие волокна обеспечивают высокое отношение активной поверхности слоев к их общему объему; быструю диффузию аналита в объем волокна, что обуславливает малое время отклика сенсоров; малый расход аналитических реагентов, возможность введения широкого круга реагента в волокна и их стабилизацию; кроме того, данная технология позволяет получать материалы различной толщины [3-4].

В докладе рассмотрены технология получения таких волокон, методы введения в них аналитических реагентов, принципы работы оптических сенсоров и тест-систем на их основе, аналитические разработки и их метрологические характеристики. Особое внимание в докладе уделено одному из наиболее перспективных типов оптических сенсоров – флуоресцентным сенсорам – и их применению для определения токсичных органических соединений, взрывчатых веществ, тяжелых металлов и др.

В докладе также представлены примеры собственных исследований автора и его научной группы, посвященные использованию нановолокон для создания тест-систем для определения биогенных аминов и тяжелых металлов. Показано улучшение метрологических характеристик таких систем по сравнению с традиционными.

Литература:

1. Chronakis I. S. Micro-/Nano-Fibers by Electrospinning Technology: Processing, Properties and Applications. // Micromanufacturing Engineering and Technology. Boston: Elsevier, 2010. С. 264-286.
2. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс). Под ред. В.Н. Кириченко. М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2001. 231 с.
3. Matlock-Colangelo L., Baeumner A.J. Biologically Inspired Nanofibers for Use in Translational Bioanalytical Systems // Annual Review of Analytical Chemistry. 2014; doi: org/10.1146/annurev-anchem-071213-020035.
4. Mercante L.A., Scagion V.P., Migliorini F.L., Mattoso L.H.C., Correa D.S. Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review // TrAC. 2017; doi: org/10.1016/j.trac.2017.04.004.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 14-13-00229).

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ В УГЛЕВОДОРОДНОМ СЫРЬЕ

В. А. Бурахта, С. С. Сатаева

*Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет
Республика Казахстан, Уральск, e-mail: vburakhta@mail.ru, sataeva_safura@mail.ru*

Очистка нефтей и газоконденсатов от сернистых соединений является одной из важнейших проблем из-за увеличения объемов их добычи и переработки, повышения требований к качеству углеводородного сырья, а также актуальности решения задач охраны окружающей среды. Необходимость определения меркаптанов в углеводородном сырье обусловила актуальность разработки новых надежных методик их определения.

Ранее в работе [1] разработаны и созданы электроды с полупроводниковыми мембранами на основе арсенида галлия (GaAs) в качестве индикаторных; предложена методика определения соединений серы в газовых конденсатах с их использованием. Для расширения возможностей использования GaAs-электрода предложен электрохимический способ модифицирования его поверхности, заключающийся в последовательном выдерживании мембраны электрода в растворах соответствующих электролитов [2].

В настоящей работе изучены электрохимически модифицированные растворами Na_2S и AgNO_3 GaAs-электроды для определения меркаптанов в газоконденсатах Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения Западно-Казахстанской области.

Электроды из GaAs до и после модифицирования поверхности исследовали в растворах сульфид-ионов. Установлено, что до модифицирования поверхности GaAs-электродов интервал линейности электродной функции в растворах Na_2S составил 1×10^{-5} –0.1 М, а для модифицированных GaAs-электродов – 1×10^{-6} –0.1 М. Крутизна электродной функции для немодифицированных GaAs-электродов равна 34 ± 2 мВ, тогда как для электрохимически модифицированных GaAs-электродов она увеличивается до 67 ± 2 мВ. Время отклика для модифицированных GaAs-электродов сокращается в три раза с 30–40 до 10–15 сек., при этом дрейф потенциала отсутствует.

Немодифицированные и модифицированные GaAs-электроды использованы в качестве индикаторных для фиксирования конечной точки титрования при определении S^{2-} -ионов по методу осаждения с использованием в качестве титранта 10^{-1} М раствора AgNO_3 .

Электрохимическое модифицирование поверхности электродов на основе арсенида галлия приводит к тому, что при титровании с ними возникают скачки потенциала, не уступающие по величине ССЭ, скачок потенциала для которого составляет порядка 220 мВ. После модифицирования величина скачка потенциала для GaAs-электрода увеличивается более чем в 2 раза со 120 мВ до 260 мВ.

Таким образом, разработанные полупроводниковые электроды можно применять для определения серосодержащих соединений в газовых конденсатах, т.к. они обладают длительным сроком службы, механической прочностью, стойкостью в агрессивных серосодержащих средах. GaAs-электрод прошел испытания в лабораториях экологических и нефтехимических исследований и показал высокую надежность.

1. Бурахта В.А. // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 6 (516). С. 37–39.

2. Burahta V.A., Sataeva S.S. // *Journal of Analytical Chemistry* 2014. Vol. 69, No. 11, pp. 1079–1082.

Органические и органо-неорганические гибридные системы в качестве химических сенсоров в жидкости и газовой среде

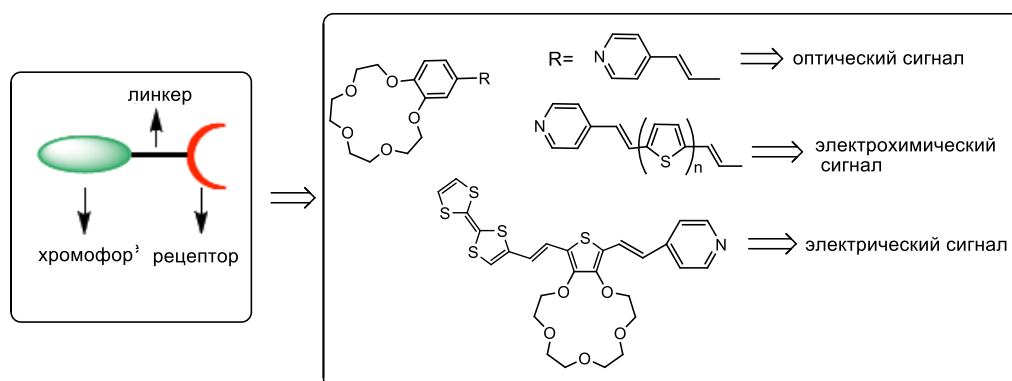
Федорова О. А.^{1,2*}, Луковская Е. В.¹, Федоров Ю. В.², Гулакова Е. Н.², Румянцева М. Н.¹,
Гаськов А. М.¹, Панченко П. А.²

¹ Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва,

² Институт элементоорганической химии имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва
fedorova@ineos.ac.ru

Сенсоры используются для постоянного контроля концентрации химических веществ в целях экологической безопасности, оптимизации технологических процессов на производстве, медицинской диагностики. Благодаря значительному прогрессу оптических технологий появляется уникальная возможность создать многокомпонентные светодиодные матрицы и миниатюрные сенсорные модули на их основе, обеспечивающие оптимальную чувствительность и селективность при анализе газовых, жидких и твердых сред, имея при этом весьма компактные размеры. Основным компонентом аналитических приборов является хемосенсорный элемент. Его рецепторная часть обеспечивает связывание с определенным типом аналита, в то время как хромофорная часть ответственна за тип возникающего аналитического сигнала (оптический, электрохимический, электрический).

В докладе представлены подходы к получению сенсоров, имеющих в качестве рецепторной части краун-эфир, а также показаны возможные пути модификации хромофорной части с целью получения сенсоров, демонстрирующих различные типы аналитических сигналов.



Молекулы красителей, представленные на схеме, построены таким образом, что связывание катиона металла по рецепторной части приводит к появлению аналитического сигнала. Система построена по модульному типу. Замена краун-эфирного фрагмента приводит к изменению селективности комплексообразования, замена хромофорной части приводит к изменению типа наблюдаемого аналитического сигнала. Таким образом были построены системы, демонстрирующие оптический, электрохимический и электрический сигналы. Описано также получение и исследование мультипараметрических сенсоров, демонстрирующих одновременно два типа сигналов при комплексообразовании.

Работа выполнена при поддержке программы ERA.NET-RUS DONOS 311 и Соглашения с Минобрнауки № 14.616.21.0037 (RFMEFI61615X0037).

Селективное определение газов полупроводниковым сенсором с использованием хеометрической обработки массива данных

Шапошник А.В.¹, Москалев П.В.¹, Чегерева К.Л.¹, Звягин А.А.¹, Васильев А.А.²

¹Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж,

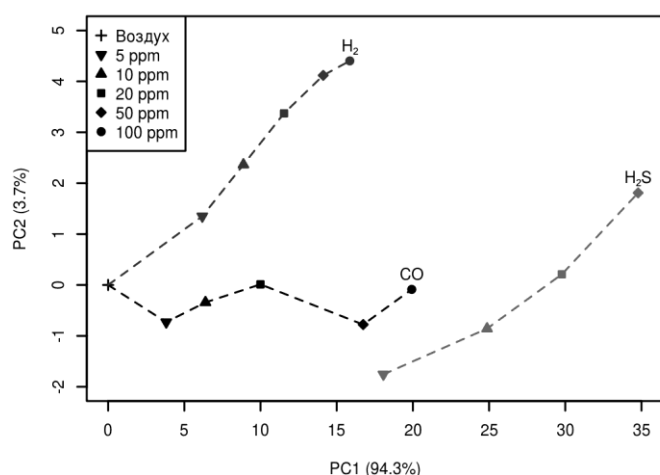
a.v.shaposhnik@gmail.com

²НИЦ Курчатовский институт, Москва

Газоаналитические приборы условно можно разделить на две большие группы. В одной из них находятся дешевые и компактные газоанализаторы на основе малоселективных химических сенсоров, которые позволяют проводить количественный анализ однокомпонентных систем, качественный состав которых известен. К другой группе следует отнести дорогие и сложные приборы, позволяющие проводить качественный и количественный анализ с большой точностью (например, хромато-масс-спектрометры). Существует объективная потребность в относительно недорогих и простых газоанализаторах, которые могли бы осуществлять не только количественный, но и качественный анализ. Ранее предполагалось, что эту роль могут выполнять мультисенсорные системы – так называемые «электронные носы». Однако выяснилось, что нестабильность работы «электронных носов» возрастает по мере увеличения количества сенсоров в геометрической прогрессии, поэтому данное направление приборостроения сейчас считается неперспективным. Возникла задача создания газоанализаторов, позволяющих проводить селективный анализ с использованием одного или двух малоселективных сенсоров. Эта задача может быть решена при использовании нестационарных режимов работы – изменении температуры сенсора, скорости потока среды, включении или выключении специального конвертера.

Использование металлоксидного сенсора в режиме периодического нагрева позволяет выявить индивидуальные особенности каждого анализируемого газа. Зависимости сопротивления сенсора от времени преобразуются в многомерные массивы данных и обрабатываются хеометрическими методами. Для идентификации аналита в этом случае используется метод главных компонент с последующим кластерным анализом, а для определения концентрации аналита — модели линейной или нелинейной регрессии по облаку точек идентифицированного кластера.

На рисунке показаны результаты анализа методом главных компонент трех аналитов. При



проецировании данных на плоскость (PC1, PC2), отражающую примерно 98% общей дисперсии данных, все аналиты с концентрациями от 5 до 100 ppm образуют ясно разделенные кластеры. Возрастание концентрации аналита приводит к увеличению расстояния от точки чистого воздуха, причем для CO и H₂ — по линейным моделям.

Вольтамперометрический сенсор на основе полиариленфталидных композитов с циклодекстринами для определения энантиомеров триптофана

*Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Мурзина К.А., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.
Бакирский государственный университет, г. Уфа, julijajarkaeva05@gmail.com*

В последнее время электрохимические методы, основанные на применении химически модифицированных электродов, широко применяются для распознавания оптически активных лекарственных соединений, например пропранолола [1]. Их преимущество в экспрессности, простоте, меньшей стоимости аппаратуры, высокой чувствительности измерений.

Триптофан – аминокислота, которая является компонентом белков и предшественником ряда биологически активных соединений, широко используется в качестве антидепрессанта. В данной работе с использованием методов хеометрики на основе модифицированных полиариленфталидным [2] композитами, содержащим α - и β -циклодекстрин, стеклоуглеродных электродов предложен энантиоселективный вольтамперометрический сенсор для распознавания R- и S-энантиомеров триптофана. Методами вольтамперометрии, атомно-силовой микроскопии и молекулярно-динамического моделирования установлены условия модифицирования поверхности стеклоуглеродных электродов композитами полиариленфталидов и регистрации вольтамперограмм энантиомеров триптофана, дискриминации аналитических сигналов. Показано, что стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитами полиариленфталидов с циклодекстринами, проявляет свойства энантиоселективных сенсоров при регистрации вольтамперограмм R- и S-энантиомеров триптофана.

Рассмотрены возможности предложенного сенсора для экспрессного распознавания R- и S-энантиомеров триптофана с использованием мультисенсорной вольтамперометрической системы типа «электронный язык» на основе модифицированных композитами полиариленфталидов с α - и β -циклодекстрином стеклоуглеродных электродов и хеометрического метода главных компонент. Распознавание энантиомеров триптофана с регистрацией вольтамперограмм на нескольких модифицированных композитами полиариленфталидов стеклоуглеродных электродах позволяет существенно повысить процент правильно распознанных образцов по сравнению с регистрацией вольтамперограмм на одном электроде.

Литература:

1. Sidel'nikov A.V., Maistrenko V.N., Zil'berg R.A., Yarkaeva Yu.A., and Khamitov E.M. An enantioselective voltammetric sensor for the recognition of propranolol stereoisomers// J. Anal. Chem., Vol. 72, №. 5, 2017. P. 574–580.
2. Zil'berg R.A., Yarkaeva Yu.A., Maksyutova E.I., Sidel'nikov A.V., and Maistrenko V.N. Voltammetric identification of insulin and its analogues using glassy carbon electrodes modified with polyarylenephthalides. // J. Anal. Chem., Vol. 72, №. 4, 2017. P. 402–409.

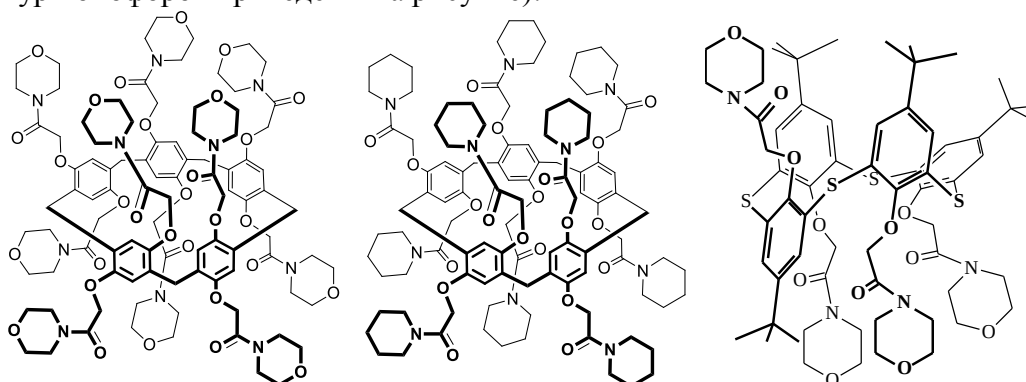
Работа выполнена при поддержке РФФ: грант № 16-13-10257.

Твердоточные потенциометрические сенсоры на основе планарных печатных электродов, химически и электрохимических синтезированных полимеров и супрамолекулярных рецепторов

*Белякова С.В., Сорвин М.И., Стойкова Е.Е., Евтюгин Г.А., Будников Г.К.
Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г.Казань, belyakova_05@inbox.ru*

Твердоточные потенциометрические сенсоры на основе планарных печатных графитовых электродов и материалов с электронно-ионной проводимостью обладают рядом преимуществ, связанных с возможностями применения в полевых условиях, простотой конструкции, низкой себестоимостью и широкими возможностями для направленного изменения аналитических характеристик.

Нами разработаны потенциометрические сенсоры на основе электрополимеризованных и химически синтезированных полианилина и полифенотиазинов, обеспечивающие устойчивый воспроизводимый отклик в водной и водно-органической среде в отношении ряда ионов переходных металлов и веществ антиоксидантного действия. Электроды получали путем капельного нанесения модификаторов, включая липофильные соли и ионофоры на платформе супрамолекулярных носителей – производные пиллар[5]арена и тиакаликс[4]арена (примеры структур ионофоров приведены на рисунке).



Проведено сравнение операционных и аналитических характеристик разработанных сенсоров, включая обратимость потенциала, время отклика, чувствительность в отношении потенциалопределяющих ионов и потенциометрическую селективность, в зависимости от состава и способа получения поверхностного слоя. Показано, что в присутствии функционализированных пиллар[5]аренов отсутствует мешающее влияние катионов щелочных и щелочно-земельных металлов и несколько снижается кросс-селективность отклика в отношении переходных металлов. При использовании в качестве носителя углеродной черни потенциал сенсора становится чувствителен к антиоксидантам в силу их влияния на кислородсодержащие функциональные группы носителя. Представлены результаты определения ряда потенциалопределяющих ионов в минеральной воде, витаминах, лекарственных препаратах, а также возможности применения разработанных сенсоров в потенциометрическом титровании.

Исследования проводили при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03224).

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МОНОАМИНОКСИДАЗНЫЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕПРЕССАНТОВ*Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Мухарлямова А.Н., Будников Г.К.**Казанский (Приволжский) федеральный университет,**Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, emedyant@gmail.com*

При анализе широкого круга различных биологически-активных веществ, в том числе и лекарственных препаратов, особое внимание уделяют модификации поверхности электрода и применению биосенсоров для повышения чувствительности. Для этих целей применяют сочетания наноматериалов, различных по природе. Так можно использовать комбинации углеродных наноматериалов и наночастиц металлов – композиты, которые при определенном сочетании компонентов могут приводить к улучшению аналитических и операционных характеристик различных устройств. При разработке биосенсоров необходимо также уделять внимание составу дисперсии с полученными наноматериалами.

Предложены композитные электроды на основе углеродных наноматериалов в сочетании с наночастицами металлов для определения лекарственных веществ с антидепрессивным действием флуоксетин, тиоридазин, амитриптилин и сенорм амперометрическими моноаминоксидазными биосенсорами.

Модификаторы среди углеродных наноматериалов представлены углеродными нанотрубками, графеном, фуллереном C₆₀. В качестве наночастиц металлов используются наночастицы меди, полученные в полиэфирополиоле второго поколения и кобальта, полученные электрохимическим путем. Размер наночастиц металлов доказан методом атомно-силовой микроскопии и составляет для наночастиц кобальта от 40 до 78 нм, для наночастиц меди – 64 нм.

Проведено исследование нанокомпозитов спектроскопией электрохимического импеданса, которая позволила выявить наилучшие сочетания углеродный наноматериал/наночастица металла: фуллерен C₆₀ с углеродными нанотрубками в хитозане, фуллерен C₆₀ в аминокпроизводном на платформе полиэфирополиола второго поколения и наночастицами кобальта, фуллерен C₆₀ с графеном в аминокпроизводном на платформе полиэфирополиола второго поколения и наночастицами кобальта, фуллерен C₆₀ с графеном в аминокпроизводном на платформе полиэфирополиола второго поколения и наночастицами меди в полиэфирополиоле второго поколения. При этом варьировали также состав дисперсии, в которой получают углеродные наноматериалы.

Аналитические возможности показали, что наилучшие характеристики наблюдаются в случае использования углеродных нанотрубок и фуллерена C₆₀ в хитозане, фуллерена C₆₀ в аминокпроизводном на платформе полиэфирополиола в сочетании с наночастицами кобальта. При этом диапазон концентраций изменяется от 1×10^{-4} – 5×10^{-9} моль/л, нижняя граница определяемых концентраций наблюдается на уровне 5×10^{-10} моль/л.

Разработанные биосенсоры были апробированы при анализе лекарственных веществ в препаратах в присутствии других мешающих лекарственных соединений и биологических жидкостях (урина).

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ТИРОЗИНАЗНЫЙ БИОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИКЛОФЕНАКА

Варламова Р.М., Медянцева Э.П., Явишева А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань rvarlamo@mail.ru*

В настоящее время нестероидные противовоспалительные лекарственные препараты часто назначаются при заболеваниях суставов и опорно-двигательного аппарата. Лекарственные соединения этого класса обладают большим спектром побочных действий, которые по статистике проявляются не менее чем у 10 % применяющих препараты. Поэтому содержание таких лекарственных препаратов в биологических жидкостях следует строго контролировать.

Один из современных подходов к анализу лекарственных соединений, выявлению фальсифицированной продукции заключается в использовании различных биосенсоров, что обеспечивает необходимую чувствительность и, в отдельных случаях, селективность определений. И в этом плане определенные преимущества (в частности, доступность биологического материала, дешевизна и т.д.) могут иметь биосенсоры на основе тканей растений и животных.

Оценка изменения каталитической активности ферментов под действием лекарственных препаратов может дать необходимую информацию об их содержании в исследуемых объектах — биологических жидкостях или фармпрепаратах.

Изучение действия противовоспалительного препарата диклофенака на иммобилизованную тирозиназу, входящую в состав биочувствительной части амперометрического биосенсора на основе печатных платиновых электродов показало, что в его присутствии наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала, т.е. этот препарат оказывает ингибирующее действие в следующем диапазоне концентраций 1×10^{-6} - 1×10^{-9} моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний c_n составляет в этих условиях 5×10^{-10} моль/л. Максимальная степень (процент) ингибирования при действии на фермент – субстратную систему фенол– тирозиназа составляет для диклофенака $70.0 \pm 1,2$ % в изученной области концентраций.

Современной тенденцией в развитии био и иммуносенсорных технологий является использование в составе сенсоров различных наноструктурированных материалов. В качестве модификаторов поверхности электродов использовали углеродные нанотрубки (УНТ), наночастицы золота (НЧ Au) и нанокомпозиты на их основе: УНТ/НЧ Au. В качестве стабилизирующих материалов использовали полиэфирополиолы Boltorn H20.

Изучение действия диклофенака на модифицированный УНТ и нанокомпозитом УНТ / НЧ Au биосенсоры показало, что диклофенак оказывает ингибирующее действие на такие сенсоры в более широких областях концентраций от 1×10^{-6} до 1×10^{-10} моль/л и

1×10^{-6} до 1×10^{-11} моль/л соответственно. Максимальная степень ингибирования составляет для диклофенака $75.0 \pm 1,4$ % (УНТ) и $82.0 \pm 2,0$ % (УНТ/НЧ Au).

По результатам кинетических исследований при изучении изменения каталитической активности иммобилизованного фермента в составе немодифицированных и модифицированных нанокомпозитом УНТ/НЧ Au биосенсоров в присутствии различных концентраций диклофенака наблюдается двухпараметрически согласованное ингибирование.

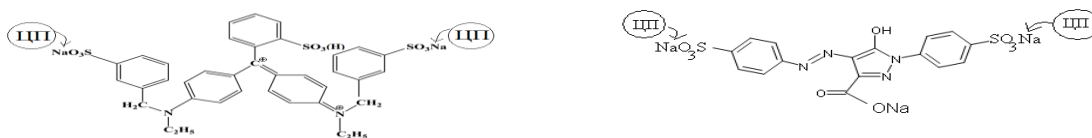
Предложенные биосенсоры были применены для определения содержания диклофенака в фармпрепаратах.

ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ E133 И E102

Варыгина О.В., Чернова Р.К., Стрелкова К.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии. 410012, г. Саратов,
Астраханская, 83, корпус I., varigini@mail.ru

Синтетические пищевые красители (СПК) улучшающие потребительские свойства продуктов питания, являются неотъемлемой частью современных пищевых технологий. Содержание СПК нормируется согласно ОДК и подлежит контролю, который осуществляется в основном хроматографическими и спектрофотометрическими методами, мало пригодными для экспрессного скринингового контроля пищевой продукции. Перспективны в этом плане ион-селективные электроды, которые не разработаны для красителей E133 и E102.



Цель настоящего исследования состояла в создании ион-селективных электродов на широко употребляемые СПК E133 и E102.

В качестве ионофоров были получены ионные ассоциаты красителей, с катионами цетилпиридиния хлорида (ЦП).

Методом спектра мутности показано, что труднорастворимые ассоциаты с катионным ПАВ, образующиеся при стехиометрическом соотношении компонентов ($C_{\text{ЦП}} < K_{\text{КМ}}$), растворяются в избытке кПАВ. Обсужден механизм растворения с позиций образования заряженных ионных тройников и сольubilизации в мицеллах ПАВ.

Методом потенциометрического титрования с ЦП-селективным электродом установлено образование труднорастворимых ассоциатов красителей с ЦП как 1:2 в обоих случаях. Показано, что в случае E133 образование ионного ассоциата с молярным соотношением компонентов E133:ЦП = 1:2, а не 1:3, обусловлено стерическими и электронными факторами, связанными с особенностями строения молекулы красителя E133. Наличие положительно заряженного карбониевого катиона оказывает значительное влияние, снижая отрицательный заряд на сульфогруппе в орто-положении и, являясь ориентантом второго рода, направляет реагирующий катион ЦП в мета-положение. К тому же орто-положение сульфогруппы стерически не выгодно для подхода катиона ЦП с объемным углеводородным радикалом.

Методом Грана определены константы растворимости (ПР) ассоциатов, равные соответственно $K_s(E133) = (2 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$, $K_s(E102) = (9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$

Электроаналитические характеристики ИСЭ на красители E133 и E102 ($n=3$; $p=0.95$; $C=1 \cdot 10^{-2} \text{M}$) приведены в таблице.

Краситель	S, мВ/рС	$E=f(C)$, М	$t_{\text{установления стац. потенциала, мин}}$	ΔE , мВ/сут ($t=24 \pm 1 \text{C}$)	Температурная зависимость, °С	Рабочий интервал pH	Срок службы, мес.
E133	-17.6 $\pm$ 0.2	10^{-6} - 10^{-2}	2	2-4	15-60	4-9	1
E102	-29.7 $\pm$ 0.2	10^{-5} - 10^{-2}	3	2-4	15-60	4-9	1

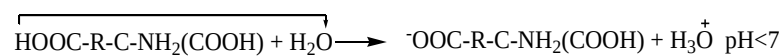
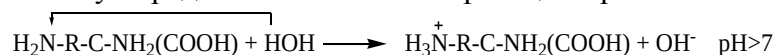
Обсуждены электроаналитические характеристики электродов, полученных методом «наклеенной пленки» и «нанесенного» покрытия. Разработаны методики ионометрического определения указанных СПК в продуктах питания, пасхальном наборе, жевательном мармеладе и пяти безалкогольных напитках.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ А-АМИНОКИСЛОТ*Варыгина О.В., Чернова Р.К., Селифонова Е.И., Скачкова А.В., Беридзе М.М.**Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, varigini@mail.ru*

Рассмотрены различные подходы к созданию сенсоров на α-аминокислоты (АК).

Показана возможность применения стеклянного индикаторного электрода в варианте рН-потенциометрического титрования для избирательного определения «основных» (гистидин, лизин, аргинин) и «кислых» (аспарагиновая, глутаминовая) АК в водных и смешанных растворах «нейтральных» α-аминокислот.

Основу определения составляют реакции протолиза:



Протонирование вторых основных центров (-NH₂, гуанидиниевой, имидазолиновой групп) лизина, аргинина, гистидина приводит к эквивалентному выделению гидроксил-ионов и, соответственно, к изменению рН их водных растворов: 10,3 (лизин); 10,8 (гистидин) и 7,6 (аргинин). Для аспарагиновой и глутаминовой кислот при растворении в воде рН растворов изменяется соответственно до 3,7 и 3,4. Титранты – соответственно растворы HCl и NaOH. Разработаны методики экспрессного, избирательного рН-титриметрического определения каждой из вышеуказанных α-аминокислот в водных и смешанных растворах с аланином, валином, лейцином, глицином и др. «нейтральными» α-аминокислотами. Интервал определяемых концентраций 0,005–0,04 М. Погрешность определения варьирует от 5 до 7 %.

Исследованы условия взаимодействия 20 α-аминокислот с 12-молибдофосфатом. Определены молярные соотношения компонентов, растворимость, термическая устойчивость, ИК и ЯМР- спектроскопические характеристики труднорастворимых ионных ассоциатов катионов лизина и гистидина с гетерополианионом Р Мо₁₂О₄₀³⁻. Созданы избирательные сенсоры на лизин и гистидин, оценены их электроаналитические характеристики и селективность по отношению к α-аминокислотам и ряду лекарственных средств. Диапазон линейности составил 10⁻¹–10⁻⁵ м/л. Разработаны методики избирательного и экспрессного определения лизина и гистидина в смешанных растворах α-аминокислот и лекарственных средствах, Sr не превышает 0,013.

Дана сравнительная оценка электроаналитических характеристик других сенсоров на α-аминокислоты.

Сенсоры	Основные реакции и принцип действия
Основа: стеклянный, обратимый по катиону электрод с нанесенным тонким слоем фермента (оксидаза и др.)	$\text{R-CHNH}_3^+ \text{COO}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{R-COCOO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}_2$
Антибиотик моненсин и др. поданды как электродно -активные вещества	Энантиомерная селективность к гидрохлоридам сложных эфиров α-аминокислот.
Регистрация потенциала Доннана	Мембрана, содержащая ионообменный полимер/ исследуемый раствор.
Пьезокварцевые резонаторы, модифицированные полимером с молекулярным отпечатком.	Сдвиг частоты f резонатора сенсора в пробе по сравнению с холостым раствором.
Мультисенсорные системы с применением хемометрических алгоритмов.	Цифровая регистрация эффектов набухания и контракции набора гранул сорбента.

**Синтез и применение в качестве распознающих элементов
пьезоэлектрических сенсоров полимеров с молекулярными отпечатками
сальбутамола и цефалоспоринов, полученных методом фотополимеризации**

Ермолаева Т.Н., Потанина А.И., Тарасова Н.В.

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, erm1704@gmail.com

В настоящее время в качестве распознающих элементов сенсоров применяются полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), которые синтезируют сополимеризацией функционального и кросс-мономеров в присутствии молекулы темплата, в качестве которого чаще всего выступает аналит. После удаления молекул темплата в 3D матрице полимера формируется отпечаток, отвечающий по размеру, форме и химической функциональности аналиту, который может вновь с ним селективно связываться. Одним из перспективных подходов получения тонких пленок ПМО непосредственно на поверхности сенсора является способ фотополимеризации.

Изучены условия формирования пленок ПМО на поверхности золотого электрода пьезоэлектрического сенсора. При синтезе импринтированных сальбутамолом полимерных пленок на поверхность электрода сенсора дозировали раствор, содержащий метилметакрилат (ММА), этиленгликольдиметакрилат (EGDMA), 2,2-азобисизобутиронитрил (AIBN) - инициатор фотополимеризации и темплат и проводили полимеризацию под действием УФ-излучения. Поскольку цефалоспорины нерастворимы в органических растворителях, синтез ПМО осуществляли в несколько этапов, включающих получение подложки на основе самоорганизованных слоев силанов или тиолов, ковалентную иммобилизацию цефалоспоринов через глутаровый альдегид и дозирование на подготовленную поверхность раствора, содержащего функциональный и кросс мономеры, а также инициатор полимеризации. Фотополимеризацию осуществляли под воздействием УФ-излучения в течение 1 ч. Сенсор помещали на расстоянии 15 см от газоразрядной дуговой ртутной лампы высокого давления мощностью 250 Ватт.

Методом атомной силовой микроскопии изучена топография поверхности пленок ПМО, а методом пьезокварцевого микровзвешивания определена масса полимерного слоя на поверхности электрода сенсора до и после удаления молекул темплата, масса встроенных в полимерный слой молекул аналита, а также рассчитаны значения удельной молярной концентрации поверхностных отпечатков (нмоль/см^2), характеризующей распознающие свойства ПМО и концентрационной чувствительности сенсора. С помощью коэффициентов перекрестного реагирования оценена возможность определения индивидуальных аналитов в присутствии соединений родственной структуры. Для исключения влияния неспецифической сорбции аналитический сигнал сенсора на основе ПМО измеряли относительно сенсора сравнения на базе неимпринтированного полимера.

Сенсоры апробированы для определения сальбутамола и цефалоспоринов в биологических жидкостях. Диапазон определяемых содержаний составляет (мкг/мл) 30-530; 1-26; 1-31; 1-34 для сальбутамола, цефтазида, цефтриаксона и цефотаксима соответственно. Предел обнаружения (мкг/мл) сальбутамола - 9,6, цефтазида - 0,41, цефтриаксона - 0,40, цефотаксима - 0,47. Продолжительность анализа не превышает 15 мин. Показано, что при использовании сенсора на основе ПМО наблюдается высокая устойчивость полимерной пленки и поверхностных отпечатков в течение до 30 циклов измерений.

Определение некоторых карбоновых кислот в продуктах переработки спирта модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

Кривоносова И.А., Алёшина Н.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», химический факультет,
Воронеж, e-mail: krivonosova_i@mail.ru*

Ректификованный этиловый спирт находит свое применение во многих областях: от химической промышленности и до производства лекарственных средств, косметики и парфюмерии. Также этиловый спирт является основным компонентом алкогольной продукции в пищевой промышленности.

Производство ректификованного этилового спирта сопряжено с появлением различных примесей, которые ухудшают органолептические показатели готового продукта, а также могут оказывать негативное влияние на здоровье человека. Поэтому, своевременное выявление нежелательных примесей является приоритетной задачей любого производителя. Одним из перспективных направлений в решении данной проблемы является использование пьезосенсоров. Они высокочувствительны, портативны, просты в изготовлении, универсальны и позволяют проводить исследования в режиме on-line.

Цель работы – определение уксусной, пропионовой и масляной кислот в продуктах переработки спирта пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками.

Для эксперимента были разработаны сенсоры с селективным покрытием из полиимида ПМ и раствора карбоновой кислоты. На основе величины импринтинг-фактора определены соотношения полимеризационная смесь:молекула-шаблон. Наиболее предпочтительным является соотношение 1:1. Для проверки работоспособности полученные пьезосенсоры были проанализированы в модельных растворах уксусной, пропионовой и масляной кислот. Для этого готовилась серия спиртовых растворов данных кислот с концентрацией 10^{-6} – 10^{-1} . На основании полученных данных были построены градуировочные зависимости разностной частоты колебания пьезосенсоров от логарифма концентрации с коэффициентом детерминации $R^2 > 96\%$. Также были определены метрологические характеристики полученных пьезосенсоров и установлено время отклика пьезосенсора: от 5 до 10 секунд.

Полученные пьезосенсоры с молекулярными отпечатками уксусной, пропионовой и масляной кислот, были апробированы при анализе реальных растворов: бражного дистиллята, эппюрата, кубовой жидкости разгонной колонны и кубовой жидкости ректификационной колонны. Было определено, что содержание уксусной кислоты варьируется от $5,6 \cdot 10^{-3}$ до $2,3 \cdot 10^{-2}$ г/дм³, пропионовой кислоты от 2,2 до $3,8 \cdot 10^{-4}$ г/дм³, а масляной – от $8,8 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ г/дм³. Установлено, что погрешность измерений не превышает 6%.

Таким образом, в ходе работы были разработаны пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО карбоновых кислот, получены градуировочные зависимости разностной частоты колебания пьезосенсоров от логарифма концентрации; определены их метрологические характеристики; проведен анализ модельных растворов соответствующих кислот. Апробация сенсоров в анализе реальных объектов показала, что полученные пьезосенсоры применимы для определения уксусной, пропионовой и масляной кислот в продуктах переработки спирта.

Определение пальмитиновой кислоты в составе триацилглицеринов растительных масел, модифицированным пьезоэлектрическим сенсором

*Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Заварыкина С.А., Селеменев В.Ф.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж,
alex-n-z@yandex.ru*

Молочные продукты, масла и жиры в последние время стали объектом пристального внимания общественности из-за фальсификации натуральных жиров и масел малоценными и сравнительно дешевыми жирами-заменителями. Поэтому актуальной задачей является разработка оперативного способа определения содержания и количественных соотношений таких высших насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Избыток насыщенных жирных кислот в питании приводит к нарушению обмена жиров, повышению уровня холестерина в крови.

Одними из перспективных для определения жирнокислотного состава продуктов питания, являются пьезоэлектрические сенсоры. Они характеризуются компактностью, селективностью, низкими пределами обнаружения и простотой эксплуатации. Поверхность сенсоров модифицируют различными реагентами. Одними из перспективных материалов для модификации сенсоров можно считать полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) или молекулярно-импринтированные полимеры (МИП).

Целью данной работы является определение насыщенной жирной кислоты (пальмитиновой) пьезоэлектрическим сенсором на основе полиимидов с молекулярными отпечатками в жидких средах.

В работе на основе полиимида (ПМ) - диангида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида - методом нековалентного импринтинга на поверхности пьезокварцевого сенсора были получены полимеры с молекулярными отпечатками пальмитиновой (ПМО_{ПМ}-Palmitic) кислоты. Инициатором реакции полимеризации являлась термическая обработка системы при 453 К.

Для оценки избирательности ПМО-сенсора к целевому компоненту анализировали модельные бинарные и тройные смеси жирных кислот. Установлено, что сенсор на основе ПМО наиболее чувствителен к той кислоте, которая была шаблоном при получении селективного покрытия. Проведенные исследования по определению пальмитиновой кислоты в модельных растворах сенсором на основе ПМО-Palmitic позволили апробировать их при анализе растительных масел.

Для оценки влияния «матрицы» объекта (подсолнечного масла) на величину аналитического сигнала применяли метод добавок. Установлено, что состав «матрицы» подсолнечного масла не влияет на величину аналитического сигнала пьезоэлектрического сенсора. Разработанные пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО_{ПМ}-Palmitic обладают избирательностью по отношению к пальмитиновой кислоте.

Правильность определения пальмитиновой кислоты проверена методом «введено – найдено» на модельных растворах и растительных маслах. Разность результатов определения кислоты пьезоэлектрическим сенсором на основе ПМО и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10 %.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности селективного определения пальмитиновой кислоты, входящей в состав триглицеридов растительных масел, среди структурно сходных соединений пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными ПМО на основе полиимида ПМ.

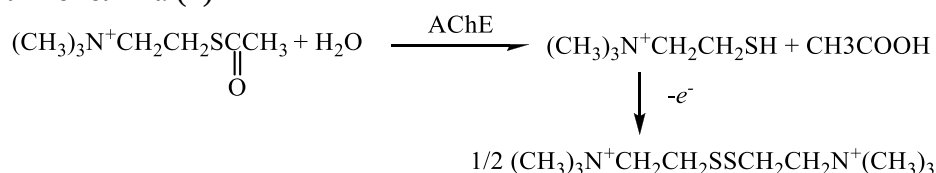
Амперометрический биосенсор для определения обратимых ингибиторов ацетилхолинэстеразы

Давлетишина Р.Р., Иванов А.Н., Евтюгин Г.А.

Казанский федеральный университет, г. Казань, alexey.ivanov@kpfu.ru

Многие лекарственные являются обратимыми ингибиторами ацетилхолинэстеразы – фермента, который участвует в передаче нервных импульсов, катализируя гидролиз ацетилхолина, выполняющего функцию нейротрансмиттера. Поэтому создание чувствительных датчиков для экспресс-контроля обратимых ингибиторов ацетилхолинэстеразы является актуальной задачей в фармацевтике и поиске новых средств против нейродегенеративных заболеваний.

Электрохимические способы определения активности ацетилхолинэстеразы уже получили широкое распространение при создании биосенсоров для определения пестицидов – необратимых ингибиторов фермента, благодаря простоте изготовления, операционным и аналитическим характеристикам. Определение активности ацетилхолинэстеразы в работе осуществляли в режиме хроноамперометрии, измеряя ток окисления тиохолина – продукта ферментативного гидролиза ацетилтиохолина (1)



Окисление тиохолина происходило на стеклоуглеродном электроде, модифицированном фталоцианином кобальта и углеродной сажей. Фталоцианин кобальта как медиатор электронного переноса снижал потенциал окисления тиохолина до 150 мВ отн. Ag/AgCl. Углеродная сажа улучшала характеристики переноса электрона, увеличивала эффективную площадь поверхности электрода и одновременно служила матрицей для иммобилизации фермента посредством карбодиимидного связывания. Регистрируемый ток окисления тиохолина на полученном биосенсоре линейно зависел от концентрации ацетилтиохолина в области концентраций до 0.5 мМ.

В качестве модельного обратимого ингибитора ацетилхолинэстеразы был использован физостигмин, парасимпатомиметический алкалоид. Присутствие ингибитора в растворе, контактирующем с сенсором, снижало активность фермента и уменьшало скорость гидролиза ацетилтиохолина, что регистрировали в виде снижения тока окисления тиохолина. Степень ингибирования (I%) ацетилхолинэстеразы вычисляли как $I\% = (i_0 - i)/i_0$, где i_0 – ток окисления тиохолина, измеренный в растворе с субстратом в отсутствие ингибитора, а i – ток, измеренный в присутствии субстрата и ингибитора. Для увеличения чувствительности биосенсора и снижения предела обнаружения физостигмина были изучены зависимости степени ингибирования от удельной поверхностной концентрации иммобилизованного фермента, pH раствора и времени инкубирования биосенсора в растворе ингибитора. Концентрационная зависимость степени ингибитора линейна в модельном растворе физостигмина в полулогарифмических координатах в диапазоне концентраций от физостигмина $1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ М с чувствительностью 16.42 %/pC. Предел обнаружения физостигмина, соответствующий 15% степени ингибирования, составил $2 \cdot 10^{-10}$ М.

Исследования проводили при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00381).

Электроаналитические свойства твердотельных потенциометрических сенсоров, чувствительных к некоторым цефалоспориновым антибиотикам

Кулапина Е.Г., Тютликова М.С., Макарова Н.М.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, rita_tjutlikova@mail.ru*

Цефалоспориновые антибиотики применяются в терапии больных синуситами, внебольничной пневмонии и других инфекционно-соматических патологий. Использование потенциометрических сенсоров при исследовании фармакокинетики антибиотиков, определения их максимальной терапевтической дозы является актуальным. Ранее на кафедре аналитической химии были разработаны жидкоконтактные сенсоры на основе соединений тетраалкиламмония с комплексом серебро (I) – β -лактамный антибиотик; основной их недостаток – использование сенсоров только в вертикальном положении. Твердоконтактные и планарные сенсоры позволяют проводить исследования при любой ориентации в пространстве и в микрообъемах проб, что важно для анализа биологических жидкостей.

В качестве электродноактивных соединений (ЭАС) в мембранах сенсоров использовали соединение тетрадециламмония (TDA) с комплексным соединением серебро (I) – цефотаксим $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2$. Комплекс получали при взаимодействии нитрата серебра с цефотаксимом ($\text{pH}=8$). Пластифицированная мембрана содержала ЭАС, растворитель-пластификатор – дибутилфталат и поливинилхлорид ($\text{C}_{\text{ЭАС}}=3,2\%$); электронный проводник – графит. Углеродсодержащие чернила содержали ЭАС, порошок углерода, дибутилфталат, ПВХ, смесь циклогексанона и ацетона в соотношении 1:1 ($\text{C}_{\text{ЭАС}}=2\%$). В качестве материалов подложки выбран полиэфир; токоотвод – медная проволока.

Оценены электроаналитические и операционные характеристики исследуемых сенсоров в растворах цефотаксима: интервал линейности электродных функций $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М ($1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М), угловые коэффициенты 55 ± 5 мВ/рС (45 ± 4 мВ/рС), время установления стационарного потенциала 130 с (50 с) для твердоконтактного (планарного) сенсоров соответственно, срок службы 2 мес.

По электроаналитическим характеристикам твердоконтактный сенсор превосходит планарный. Основное преимущество планарного сенсора заключается в возможности определения антибиотиков в малых объемах проб.

Сенсоры проявляют чувствительность к цефотаксиму на фоне жидкости ротовой полости (ЖРП) в концентрационном интервале $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М. Наблюдается отклонение значений электродных потенциалов в сторону отрицательных значений. Это может быть связано с сильным фоновым влиянием неорганических и органических ионов, входящих в состав ЖРП.

Проведено определение цефотаксима в модельных водных растворах и на фоне ЖРП с внесенными добавками цефотаксима; относительная погрешность определения составляет 2-14%.

Сенсоры проявляют чувствительность к ряду цефалоспориновых антибиотиков (цефазолину, цефтриаксону, цефепиму), и могут быть применены для их отдельного определения с использованием мультисенсорных систем.

Ионометрическое определение цефепима в водных средах и ротовой жидкости

*Кулапина Е.Г., Кулапина О.И. *, Макарова Н.М.*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, kulapinaeg@mail.ru

**Саратовский государственный медицинский университет имени В.И. Разумовского, Саратов, olgakulapina@mail.ru*

Цефепим (Cefer) – цефалоспориновый антибиотик IV поколения, является парентеральным лекарственным средством, проявляет высокую активность в отношении неферментирующих микроорганизмов, действует на грамотрицательные и грамположительные микроорганизмы, способен быстро поступать внутрь микробной клетки

Несмотря на все достоинства цефалоспориновых антибиотиков IV поколения, ряд авторов показывают увеличение смертности больных с нейтропенической лихорадкой при лечении цефепимом по сравнению с терапией другими β -лактамами антибиотиками. Цефепим остается действенным средством лечения больных с пневмониями, и инфекциями других локализаций как в виде монотерапии, так и, при необходимости, в сочетании с другими антибиотиками.

Для определения цефалоспориновых антибиотиков в различных лекарственных препаратах, фармацевтических составах, в биосредах используются электрохимические, спектроскопические, хроматографические, микробиологические, иммунологические методы, капиллярный электрофорез. Одним из перспективных методов определения антибиотиков в фармацевтических формах и биологических жидкостях является прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование с использованием различных сенсоров.

Разработан новый потенциометрический сенсор с пластифицированной мембраной на основе органического ионообменника цефепим-тетрафенилборат, оценены его электроаналитические характеристики в водных средах и ротовой жидкости. Электродные функции сенсоров выполняются в растворах цефепима в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М с угловыми коэффициентами (52 ± 4) мВ/рС.

Коэффициенты потенциометрической селективности, определенные методом бионных потенциалов по отношению к некоторым цефалоспориновым антибиотикам, оказались равными $6,2 \cdot 10^{-2}$ (цефотаксим, цефуоксим); $6,9 \cdot 10^{-2}$ (цефалексин). Показано, что стационарное значение потенциала сенсоров на основе Cefer-ТФБ с $S_{\text{ЭАК}} = 1,3,5\%$ устанавливается соответственно через 100, 80, 60 сек ($C_{\text{cefer}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $1 \cdot 10^{-3}$ М). Дрейф потенциала составил 2-4 мВ/сут. Срок службы сенсоров составил 2-3 мес.

Оценены некоторые физико-химические характеристики электродноактивных компонентов в водных средах и фазе мембраны. Произведение растворимости оказалось равным $(9,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$, кажущаяся константа диссоциации органического ионообменника Cefer- тетрафенилборат в мембранной фазе равна $(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$. На фоне ротовой жидкости интервал линейности электродной функции составил $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М, при этом уменьшается угловой коэффициент, что свидетельствует о белковом отравлении поверхности сенсора.

Проведено определение цефепима на фоне жидкости ротовой полости в модельных растворах, относительная погрешность определения составляет 8-10%.

ПЛАНАРНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ИОННЫМ И НЕИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ

Макарова Н.М., Кулапина Е.Г.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, makarova2114@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей является разработка и модернизация электрохимических сенсоров, обладающих миниатюрными размерами наряду со стабильными и воспроизводимыми электроаналитическими характеристиками. Планарные («screen-printed») сенсоры отличаются простотой изготовления и могут быть использованы для количественного определения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в микрообъемах проб.

Использовали образцы анионных ПАВ – до-, тетра-, гексадецилсульфатов натрия (ДДС, ТТДС, ГДС), катионных ПАВ – бромиды додецилпиридиния и цетилтриметиламмония (ДТП и ЦТАБ), хлорид цетилпиридиния (ЦП), неионных ПАВ – полиоксиэтилированные нонилфенолы НФ-12, НФ-40, НФ-60. Исследовали коммерческие планарные сенсоры (ООО «Автоком»), на рабочую поверхность ($4,9 \text{ мм}^2$) индикаторного электрода которых наносилась пластифицированная поливинилхлоридная мембрана, содержащая электродноактивное соединение (ЭАС). В качестве ЭАС, чувствительных к ионным ПАВ, использовали соединение медь(II)-1,10-фенантролин(Phen)-ДДС ($[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$), неионным ПАВ – соединение полиоксиэтилированного нонилфенола (НФ-12) с ионами бария и тетрафенилборатом ($[\text{BaНФ-12}]\text{ТФБ}_2$).

Проведена оптимизация состава мембран. Наилучшие электроаналитические характеристики (угол наклона, интервал линейности электродных функций, $C_{\min}$) наблюдались для планарных сенсоров, содержащих 2-3% ЭАС (таблица).

Таблица. Электроаналитические характеристики планарных сенсоров в растворах ПАВ. $C_{\text{ЭАС}} = 2\%$. ($n = 3$, $P = 0,95$)

ЭАС	ПАВ	Интервал линейности электродной функции, М	$\alpha \pm \Delta\alpha$, мВ/рС	Время отклика ($1 \cdot 10^{-4} \rightarrow 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$), с	$C_{\min}$, М	Срок службы, мес
$[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$	ДДС	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	55 ± 2	9-10	$4 \cdot 10^{-6}$	1,5
	ЦП		53 ± 1			
$[\text{BaНФ-12}]\text{ТФБ}_2$	НФ-12	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	23 ± 1	120	$9 \cdot 10^{-6}$	1,0

Дрейф потенциала сенсоров составляет не более 4-5 мВ/сут (ионные ПАВ) и 6-7 мВ/сут (НПАВ).

Планарные сенсоры применены для определения ПАВ различных типов в пробах малого объема (1-2 мл) при погружении в специальные стеклянные ячейки ($d = 1,0-1,5 \text{ мм}$) и капельных пробах (50 мкл), наносимых непосредственно на рабочую область сенсоров. Исследовали пробы дистиллированной и речной воды, содержащие добавки катионных, анионных или неионных ПАВ. Относительная погрешность определения ПАВ в разбавленных растворах ($5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) составляет 12-16%, в $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ растворах уменьшается до 9-11%, в капельных пробах – возрастает до 20%, что допустимо для тест-контроля содержания ПАВ в микрообъемах проб.

Мультисенсорные системы на основе новых потенциометрических сенсоров для раздельного определения анионных поверхностно-активных веществ

Макарова Н.М., Кулапина Е.Г.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, makarova2114@mail.ru

Авторами развито новое направление в ионометрии поверхностно-активных веществ (ПАВ), связанное с применением в качестве активных компонентов мембран потенциометрических сенсоров комплексов металлов с органическими реагентами (R). Для снижения предела обнаружения АПАВ в водных растворах и времени отклика сенсоров предложено вводить в состав активных компонентов мембран комплексные катионы медь(II)–R (где R – пиридин, Py; 1,10-фенантролин, Phen; 2,2'-дипиридил, Dipy), образующие малорастворимые ($K_s = n \times 10^{-22} - n \times 10^{-20}$), термически устойчивые (до 80-100°C) соединения с анионами алкилсульфатов натрия.

Использовали образцы анионных алкилсульфатов натрия $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ с $n = 10 - 16$: децил-, до-, три-, тетра-, гексадецилсульфатов натрия (ДС, ДДС, ТДС, ТТДС, ГДС). Исследовали твердоконтактные потенциометрические сенсоры с пластифицированными поливинилхлоридными мембранами (электронный проводник – графит). Сенсоры на основе соединений медь(II)–R–алкилсульфаты проявляют чувствительность к алкилсульфатам натрия в концентрационных интервалах $2 \cdot 10^{-7}$ ($3 \cdot 10^{-7}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ ($5 \cdot 10^{-4}$) М; угловые коэффициенты варьируются от 49 мВ/рС до 64 мВ/рС, время отклика составляет не более 9 с в концентрированных растворах и 16 с в разбавленных растворах ДДС, дрейф потенциала 2-3 мВ/сут, срок эксплуатации 12 мес. Ряды селективности, полученные для мембран на основе соединений ДДС с катионными комплексами медь (II)–Py (Phen, Dipy) соответствуют ряду липофильности Гофмейстера. Наибольшее воздействие на определение ДДС для всех изучаемых типов мембран оказывают гидрофобные органические ионы – гомологи алкилсульфатов натрия.

Разработанные сенсоры, обладающие стабильными и воспроизводимыми электрохимическими характеристиками, использовались в мультисенсорной системе типа "электронный язык" для раздельного определения алкилсульфатов натрия в многокомпонентных смесях и технических АПАВ-содержащих препаратах различных производителей (сульфонола, лаурилсульфата натрия) с помощью нейросетевого моделирования. Концентрации определяемых компонентов в растворах для обучения (250 растворов) равномерно варьировались в интервале $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$ М. Предварительная обработка многомерных данных проводилась центрированием и нормированием. Методами обучения искусственной нейронной сети (ИНС) с архитектурой трехслойного перцептрона (10-13-5) являлись алгоритм обратного распространения ошибок и метод сопряженных градиентов. Оценена прогнозирующая способность ИНС в зависимости от количества калибровочных смесей, концентрационного диапазона, метода предварительной подготовки исходных данных, архитектуры сети. Средняя относительная погрешность (D) определения гомологов не превышала 5%. Показана возможность определения содержания гомологов с концентрациями, находящимися выше и ниже калибровочного концентрационного диапазона ($D \leq 8\%$). Для оценки правильности определения гомологического распределения АПАВ в исследуемых образцах технических препаратов использовался метод ВЭЖХ. Результаты определения гомологов алкилсульфатов и алкилбензолсульфонатов натрия, полученные мультисенсорной системой и ВЭЖХ, коррелируют в пределах случайных погрешностей.

Окисление гидразина на наночастицах палладия: роль эффектов адсорбции гидразина и промежуточных продуктов

¹Смолин А.М., ¹Новоселов Н.П., ²Кондратьев В.В., ²Толстомятова Е.Г., ³Кондратьева Н.Е.,
³Лысенко В.Д., ⁴Жужельский Д.В.

¹*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, alexsmolin@himanalit.ru*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26*

³*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Кронверский пр., 49*

⁴*ООО «Научно-техническая фирма «Вольта», Санкт-Петербург, ул. Бумажная, 17*

Гидразин способен окисляться на металлах, стоящих в ряду напряжения после водорода, что активно используется при его определении. Самые хорошие катализаторы окисления гидразина – это металлы, склонные к образованию гидридов – Pd и Ni, на которых потенциал окисления гидразина снижается. Использование для сенсоров металл-полимерных композитных пленок и других материалов с диспергированными в их матрице частицами благородных металлов повышает их чувствительность. В настоящее время на основе таких нанокомпозитов создаются сенсоры для высокочувствительного определения различных веществ, в частности для определения гидразина.

В литературе нет единого мнения относительно механизма процесса окисления гидразина на платиновых металлах. В некоторых работах катализ окисления гидразина на палладии приписывают образованию оксида палладия, другие говорят о катализе атомами металла. Поэтому было важным изучить, как влияет образование поверхностных побочных продуктов взаимодействия палладия с раствором электролита и поверхностных продуктов адсорбции гидразина на частицах палладия на окисление гидразина.

Появление пика окисления гидразина при потенциале около -0.5 В (что гораздо ниже значений около -0.3 В, наблюдавшихся при окислении гидразина на PEDOT:PSS/Pd в узком диапазоне потенциалов), говорит о катализе и его можно связать с формированием адсорбированного на палладии продукта реакции (например, частично окисленного адсорбированного соединения типа $N_2H_{2адс}$).

Рост пика сорбции водорода в присутствии гидразина в растворе при увеличении его концентрации указывает на участие молекул гидразина в процессах сорбции водорода в области отрицательных потенциалов электрода.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процесс окисления гидразина перекрывается с областью электрохимической десорбции водорода и молекулы гидразина участвуют в сорбции водорода на палладии. В докладе будет обсуждаться механизм процессов окисления гидразина на композитной пленке PEDOT:PSS/Pd и влияние процессов сорбции-десорбции водорода и кислорода на палладии на этот процесс.

Импедиметрический аптасенсор для определения афлатоксина М1

Смолко В.А., Евтюгин Г.А.

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Микотоксины – вторичные метаболиты грибов *Aspergillus*, *Fusarium* и *Penicillium* spp., которые относятся к числу одних из наиболее токсичных загрязнителей окружающей среды, оказывающих иммунодепрессивное, мутагенное, тератогенное и канцерогенное действие. Афлатоксин М1 образуется в результате биохимической конверсии афлатоксина В1 и далее экскретируется в молоко, где остается стабильным в условиях пастеризации, получения кисломолочных продуктов и созревания сыра. В ЕС и США допустимый уровень содержания афлатоксина М1 в молоке составляет 50 нг/кг, в кисломолочных продуктах – 0.50 мкг/кг.

Нами предложен высокочувствительный способ определения афлатоксина М1 с помощью импедиметрического аптасенсора. Для его получения стеклоуглеродный электрод модифицировали полимерной формой нейтрального красного, полученного в присутствии декакарбоксилированного пиллар[5]арена. После этого проводили карбодиимидную пришивку мономера нейтрального красного и аминированного аптамера 5'-NH₂-ACT GCT AGA GAT TTT CCA CAT-3', специфичного к афлатоксину М1. Сборку поверхностного слоя контролировали с помощью постоянноточковой вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Показано, что введение макроцикла в смесь для полимеризации повышает устойчивость сигнала аптасенсора по сравнению с аналогом, в котором тот же макроцикл иммобилизовали путем электростатической адсорбции поверх слоя полимера. Установлены условия достижения максимальной и воспроизводимой электрохимической активности поверхностного слоя аптасенсора.

Инкубирование аптасенсора в растворе афлатоксина М1 вызывает закономерное снижение тока пика восстановления нейтрального красного на вольтамперограмме и увеличивает сопротивление переноса заряда при измерении электрохимического импеданса в результате частичного блокирования электронообменных процессов в пленке и смещения гидрофильно-гидрофобного баланса границы раздела модифицирующий слой – раствор при включении в него молекул аналита. Показана возможность измерения сигнала в спектроскопии электрохимического импеданса в отсутствие редокс-маркера при стационарном потенциале полимерного покрытия аптасенсора.

Биосенсор позволяет проводить измерения содержания 5-120 нг/л афлатоксина М1 в водном растворе и 40-160 нг/кг в коровьем и овечьем молоке и кефире. Увеличение соотношения нейтральный красный / аптамер на стадии иммобилизации закономерно снижает предел обнаружения афлатоксина М1 (0.2 – 5 нг/л) и увеличивает наклон градуировочной зависимости. Предложена упрощенная пробоподготовка образцов молока, состоящая в его смешивании с метанолом и отделении сывороточных белков посредством центрифугирования.

Исследования проводили при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01208)

Потенциометрические сенсоры на основе перфторированных мембран, содержащих наночастицы допантов с протонодонорными свойствами, для определения глутамина и треонина при различных pH

¹Титова Т.С., ¹Паришина А.В., ²Сафронова Е.Ю., ¹Рыжих Е.И., ¹Бобрешова О.В.

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: titova_tatyana@mail.ru

Технологические особенности получения, разделения и очистки аминокислот обуславливают актуальность разработки способов их экспресс-определения в водных растворах в широком диапазоне pH [1]. Сложность потенциометрического определения аминокислот в водных растворах связана с их амфолитическими свойствами, вследствие которых концентрации их ионных форм зависят от величины pH раствора и присутствия других электролитов. Целью работы была разработка перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана [2]) на основе перфторсульфокатионитовых мембран (МФ-4СК) для определения катионов, анионов и цвиттер-ионов глутамина (Gln) и треонина (Thr) в кислых и щелочных растворах. Мембраны МФ-4СК модифицировали наночастицами гидратированных оксидов циркония и кремния с сульфосодержащими фрагментами ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$) на поверхности, для изменения условий сорбции и ионного обмена на границе мембран с растворами аналитов.

ПД-сенсоры на основе исходной и гибридных мембран характеризуются низкими значениями времени установления (менее 1 мин), дрейфа (менее 20 мВ/ч) и дисперсией (менее 40 мВ²) отклика в исследуемых растворах. Показано, что изменение объема внутрипорового пространства и появление дополнительных центров связывания ионов аминокислот в результате модификации мембран обеспечивает изменение перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к определяемым и мешающим ионам в исследуемых растворах. Введение 3-5 мас. % $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ в мембрану приводит к снижению в 1.8 и 3 раза чувствительности ПД-сенсоров к мешающим ионам гидроксония в растворах Gln+HCl и Thr+HCl (pH 1.7-4.0) по сравнению с таковой для исходной мембраны. Для данных образцов достигаются наименьшие относительная погрешность и относительное стандартное отклонение определения катионов и цвиттер-ионов глутамина (0.9-7 % и 9-15 % соответственно) и треонина (0.5-9 % и 7-11 % соответственно) в интервале концентраций $1.0 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ М при pH < 7. Мембраны, содержащие 5 мас. % $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$, обеспечивает увеличение чувствительности ПД-сенсоров к анионам и цвиттер-ионам аминокислот в растворах Gln+KOH и Thr+KOH (pH 8.3-10.7) в 4 и 1.4 раза по сравнению с исходной. Для совместного определения катионов калия, анионов и цвиттер-ионов глутамина и треонина при pH > 7 выбраны пары ПД-сенсоров, имеющие высокую чувствительность ко всем аналитам и наименьшую корреляцию между откликами. Относительная погрешность и относительное стандартное отклонение определения ионов K^+ , $\text{Gln}^{\pm}$, Gln^- составили 2-15 % и 2-14 % соответственно, а ионов K^+ , $\text{Thr}^{\pm}$, Thr^- 3-17 % и 2-17 % соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10036).

1. Kattan Read O.M., Kuenen H.J., Zwijnenberg H.J., Nijmeijer K. // J. of Membrane Sci. 2013. V. 443. P. 219.

2. Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 240. P. 1016.

Электрохимическая регистрация окислительного повреждения ДНК с помощью сенсоров на основе электрополимеризованных красителей

Чекунков Е.В., Стойков Д.И., Каппо Д., Кузин Ю.И., Евтюгин Г.А.

Химический институт им.А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань, evchekunkov@list.ru

Окислительное повреждение ДНК, обусловленное воздействием активных форм кислорода, является важным индикатором неблагоприятных внешних условий, включая загрязнение окружающей среды мутагенами и канцерогенами. Создание сенсоров, позволяющих надежно диагностировать такие процессы, актуально с точки зрения развития персонифицированной медицины и повышения качества жизни. Нами разработаны новые подходы к установлению окислительного повреждения ДНК, в которых сигналом о неблагоприятном воздействии является изменение взаимодействий ДНК с электрополимеризованными формами нейтрального красного и тионина. Для изготовления сенсора проводили многократное циклирование потенциала стеклоуглеродного электрода в растворе красителя, после чего изучали электрохимические характеристики сенсора до и после его контакта с нативной и поврежденной ДНК. Для моделирования процессов повреждения биополимера использовали термическую денатурацию и воздействие смеси пероксида водорода и сульфата меди (II). Формирование поверхностного слоя сенсоров контролировали с помощью постоянноточковой вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса.

Проведено сравнение параметров пиков окисления-восстановления полимерных форм красителей и сопротивления переносу заряда в поверхностном слое в зависимости от природы красителя и способа включения ДНК (добавление в реакционную смесь при полимеризации, электростатическая адсорбция на поверхности сенсора, кросс-сшивка глутаровым альдегидом). Накопление биополимера в процессе экспозиции и воздействия реактива Фентона также независимо контролировали с помощью электрохимического варианта пьезокварцевого микровзвешивания.

Установлено, что введение ДНК в реакционную смесь снижает выход полимера в электролизе при сохранении формы и положения пиков на вольтамперограммах. При нанесении ДНК поверх слоя полимера остаточные количества окислителя могут влиять на состав и заряд поверхностного слоя, что влияет на концентрационную зависимость отклика. Денатурация ДНК, термическая или химическая, вызывает снижение сопротивления переносу заряда, по-видимому, в силу увеличения конформационной подвижности продуктов денатурации, более плотного контакта с полимерной формой красителя. Также необходимо учитывать частичный смыв полимера в раствор. Предложены критерии разделения вклада ДНК после термического воздействия и окисления по параметрам электрохимического импеданса и токам пика на вольтамперограммах. Показана возможность использования разработанных сенсоров для полуколичественной оценки антиоксидантной активности по оказываемому защитному действию и антрациклиновых препаратов – антистатиков по характеру изменения параметров электрохимического импеданса.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-03-20024).

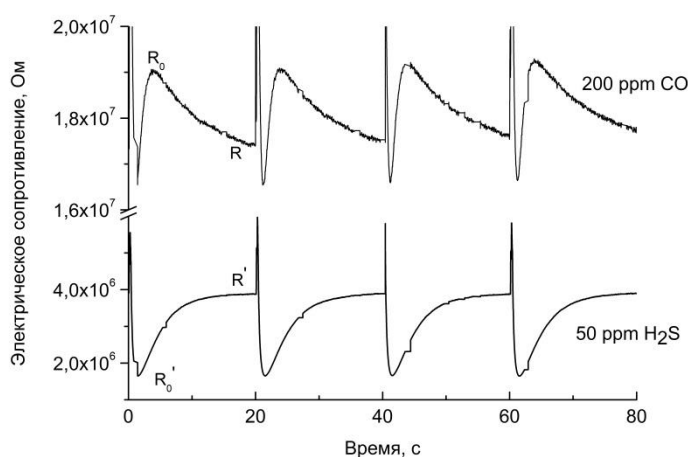
Качественное и количественное определение газов одиночным полупроводниковым сенсором с использованием нестационарного протока исследуемой среды

Шапошник А.В., Чегерева К.Л., Звягин А.А., Сизаск Е.А., Корчагина С.Н.
 Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж,
a.v.shaposhnik@gmail.com

Для проведения количественного и качественного анализа при использовании единичного металлоксидного сенсора были созданы нестационарные условия протока исследуемой газовой среды. Применение режима, при котором впуск в камеру исследуемой газовой среды чередуется с работой сенсора в отсутствие протока, позволяет сделать анализ селективным. Это связано с тем, что металлоксидный сенсор со специальными каталитическими добавками при рабочей температуре 300-400 °С способствует активному взаимодействию газов-восстановителей с кислородом воздуха. Результатом такого взаимодействия может быть как снижение сопротивления сенсора (полупроводника n-типа) вследствие уменьшения концентрации кислорода в рабочей камере, так и повышение его сопротивления, вызванное конверсией газов-восстановителей в газы-окислители, например, аммиака в оксиды азота. Сочетание абсолютного значения сопротивления сенсора и его относительного изменения в отсутствие протока позволяет определить не только концентрацию газа-восстановителя, но также и его природу.

В последние годы промышленность начала выпуск маленьких недорогих компрессоров. Появилась возможность соединить сенсор с компрессором в одном миниатюрном простом устройстве с низким энергопотреблением. На рисунке показано электрическое сопротивление сенсора при определении 200 ppm CO и 50 ppm H₂S на протяжении 4 циклов измерений. При определении таких газов, как CO и H₂, сопротивление в цикле уменьшалось ($R < R_0$), при определении NH₃ и H₂S – увеличивалось ($R > R_0$). Каждую из газовых систем (CO, H₂, NH₃, H₂S)

различных концентраций оказалось возможным охарактеризовать всего двумя параметрами, один из которых представляет собой абсолютное значение сопротивления сенсора в конце цикла (R). Второй параметр – относительная разность $(R - R_0)/R_0$, где R_0 – сопротивление в начале цикла.



ПОДГОТОВКА ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ АНАЛИТИКОВ В МАГИСТРАТУРЕ И АСПИРАНТУРЕ КЛАССИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ

Вершинин В.И., Власова И.В.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, vyvershinin@yandex.ru

Поспешный и непродуманный переход российских университетов к выпуску бакалавров и магистров разрушил сложившуюся систему подготовки аналитиков. Теперь руководители контрольно-аналитических лабораторий неофициально, но уверенно говорят, что прием на работу выпускников бакалавриата нежелателен, так как их профессиональная подготовка недостаточна. Причины - уменьшение объема спецкурсов, снижение эффективности производственной практики и фактическая отмена дипломных работ. С другой стороны, вузы ориентируют выпускников магистратуры в основном на научно-исследовательскую деятельность, как того требуют нынешние образовательные стандарты. К работе на производстве эти выпускники плохо подготовлены. Данная проблема ранее обсуждалась в статье [1]. В 2015 г. появился новый стандарт подготовки магистров, а также дополняющие его указания Минобрнауки. По мере появления новых нормативных документов, отмеченные в [1] негативные тенденции усиливаются, и выпускающие кафедры вновь обсуждают проблему – как в рамках этих стандартов готовить хороших специалистов для контрольно-аналитических лабораторий. Система подготовки аналитиков-исследователей также меняется в худшую сторону; в нормативной литературе аспирантов теперь рассматривают как студентов третьего уровня, а прием в аспирантуру во многих организациях сокращается. В докладе будут рассмотрены проблемы и возможности усиления профессиональной подготовки будущих аналитиков. Учитывая опыт ряда вузов, предлагается следующее:

1. Использовать указанную во ФГОС 04.03.01 возможность «профилизации» будущих бакалавров-химиков для их профессиональной подготовки, вплоть до выдачи желающим документа о присвоении квалификации лаборанта химического анализа.
2. Использовать указанную во ФГОС 04.04.01 возможность обучения в *прикладной* магистратуре (например «Аналитический контроль»), нацеленной на производственно-технологическую деятельность выпускников. Включать в учебные планы прикладной магистратуры такие дисциплины как «Организация аналитического контроля в промышленности», «Метрология», «Экологический мониторинг»; проводить производственную и преддипломную практику в контрольно-аналитических лабораториях. Учитывая, что почти все магистранты хотят одновременно учиться и работать, расширять их обучение по очно-заочной форме.
3. Рассматривать *академическую* магистратуру «Аналитическая химия» как подготовку к аспирантуре или замену ее начального этапа, включая подготовку к сдаче кандминимумов. Ввести в учебный план магистратуры обязательные дисциплины «История и методология аналитической химии» и «Аналитическая химия – дополнительные главы» (АХДГ), не дублируя базовый курс АХ. Пример - учебный план ОмГУ [2].
4. Учитывая отсутствие в вузах новой учебной литературы по АХ, ориентированной на магистрантов и аспирантов, призвать ведущих аналитиков России к разработке таких пособий, в том числе межвузовских. Такая работа уже начата; первое межвузовское пособие по курсу АХДГ для магистрантов будет издано в Омске в 2017 г.

Вершинин В.И., Шеховцова Т.Н., Кузнецов В.В. / Журн. аналит. химии. 2013. Т.68, № 10. – С.1027.

Вершинин В.И., Казаченко А.С. Аналитическая химия. Образовательная программа магистратуры по направлению 04.04.01. – 2016. Омск: ОмГУ – 112 с.

Модульный учебник по биосенсорике: к преподаванию междисциплинарных курсов в классических университетах

Евтюгин Г.А.

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Междисциплинарные исследования приобретают все большее значение в современной науке, составляя часть интегративных тенденций естественно-научного образования. В соответствии с этим, появляются дисциплины, адресованные такого рода исследованиям, которые не вполне вписываются в логику традиционных учебных планов высшей школы. Например, это характерно для биомедицинских исследований, требующих современного оборудования, принципы функционирования и использование которого выходят далеко за рамки классических медицинских специальностей. Подобного рода процессы приводят к появлению новых специализаций и профилей подготовки, требующих адекватного методического обеспечения. Применительно к аналитической химии, ярким примером междисциплинарных исследований стали биосенсоры, реализующие принципы биохимического распознавания для определения метаболитов, токсинов, биомаркеров заболеваний, загрязнителей окружающей среды и т.д.

Исходя из 10-летнего опыта преподавания биосенсорике в Химическом институте Казанского федерального университета, стало очевидно, что усвоение предлагаемого в курсах материала требует знаний биологии и медицины, выходящих за рамки естественно-научных дисциплин учебного плана. В то же время, чтение аналогичных курсов для студентов Института экологии и магистрантов ряда биологических профилей подготовки выявили аналогичные пробелы в знании базовых вопросов функционирования преобразователей сигнала в составе биосенсоров.

Исходя из вышесказанного, на кафедре аналитической химии Казанского федерального университета разработана концепция модульного учебника по биосенсорике, состоящего из базового блока А и дополнительных блоков В и С. Блок А содержит краткое формализованное описание основных аспектов биосенсоров с их классификацией по природе биологического материала и способу получения аналитического сигнала с привлечением графики, таблиц и реакционных схем. Блок завершается тестами и вопросами для самоконтроля, которые могут быть использованы преподавателем для итоговой оценки усвоения материала. Для интересующихся блок А содержит отсылки на отдельные главы блоков В и С, которые содержат обзоры, посвященные биологическим (В – Biology) и химическим (С – Chemistry) аспектам биосенсорике. Так, химический блок содержит обзоры, посвященные иммобилизации биологических компонентов биосенсоров, способам получения носителей биорецепторов, включая наноматериалы, описание принципов электрокатализа, электрохемолюминесценции и поверхностного плазмонного резонанса и др. Блок В содержит обзоры по особенностям иммуноанализа, способам получения аптамеров и ДНК-зондов, применению биосенсоров в диагностике отдельных заболеваний и т.д. Авторы учебника исходили из того, что специалисты смежных дисциплин смогут найти в них информацию по аспектам создания биосенсоров, необходимых им в зависимости от базовой специальности.

О преподавании дисциплины «Введение в химический анализ» для студентов гуманитарных направлений подготовки

Ермакова Н.А.

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень, nermacova@utmn.ru

Моделирование индивидуальной образовательной траектории обучающегося как способа реализации личностного потенциала в университетской практике применяется редко, хотя современные образовательные стандарты ФГОС ВО предусматривают самостоятельную разработку программы бакалавриата образовательной организацией высшего образования. Одним из подходов к формированию индивидуальных образовательных траекторий является создание программ с большим набором элективных курсов, выбираемых студентом.

Элективный курс «Введение в химический анализ» предназначен для студентов нехимических направлений подготовки высшего образования (бакалавриата) укрупненных групп «Гуманитарные науки», «Науки об обществе», «Образование и педагогические науки». Включение дисциплины в образовательные программы отвечает идее гуманитаризации образования, направленной на приоритетное развитие общекультурных компонентов в содержании образования. Наиболее остро проблема гуманитаризации встает в областях образования, связанных с естественными и техническими науками. Курс «Введение в химический анализ» отвечает междисциплинарному облику современной аналитической химии как научной основы химического анализа, а также возрастающей роли химического анализа в обществе.

Цель курса: интеграция естественнонаучных и гуманитарных знаний в процессе изучения химического анализа как инструмента познания мира. В рабочей программе предусмотрены лекционные (16 час.) и лабораторные (34 час.) занятия. Задачи курса: 1) систематизация и углубление знаний студентов о научных основах химии, истории развития и социальном значении аналитической химии, взаимосвязи естественных и гуманитарных наук в решении научных проблем; 2) формирование целостного представления о современном состоянии и роли химического анализа в производственном контроле, мониторинге объектов окружающей среды, обеспечении безопасных условий жизни и охране здоровья человека; 3) освоение методик проведения химического эксперимента, развитие умений и навыков, необходимых в деятельности исследователя и в повседневной жизни; 4) математическая обработка, представление полученных данных, интерпретация результатов анализа на основе специальной и справочной литературы, нормативных документов; 5) воспитание социальной ответственности, экологической и потребительской культуры, ценности здорового образа жизни. Практическое обучение состоит в выполнении студентами индивидуальных, групповых и демонстрационных лабораторных работ по химическому анализу состава воды, снега, почвы, продуктов питания, пищевых добавок, фармацевтических препаратов, витаминов, антиоксидантов.

В докладе обсуждаются различные аспекты и особенности преподавания классической химической дисциплины студентам нехимических направлений подготовки – структура и содержание лекционного курса, педагогические технологии, методы и средства, виды и формы учебных занятий, планируемые результаты обучения и способы организации текущего контроля, формируемые в элективном курсе универсальные компетенции.

Первые шаги в науку. Творческое содружество «Школа – ВУЗ»

Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
kartsova@gmail.com

Хорошо известны слова М.В. Ломоноса «...*Университет без гимназии – как пашня без семян*» (М.В.Ломоносов), а ведь «семена» для этой «пашни» можно и нужно готовить в профильной школе.

Вызовом времени всегда, а сейчас особенно, является подготовка специалистов высокого качества. Эту дорогу можно начинать раньше, не торопясь и осмысленно. В новых образовательных стандартах особое внимание уделено проектной деятельности школьников. Становление предметной – *химической* – компетентности учащихся связывают непосредственно с качеством общего химического образования. При этом важно сохранить баланс между разумным консерватизмом и инновациями в образовательных программах и технологиях. ЕГЭ изменил подход к учебе и по цели, и по методу. Главная задача профильных школ – наряду с фундаментальным образованием помочь учащимся реализовать их творческий потенциал, обеспечивая широкий спектр возможностей для самоопределения, увлечь наукой на старте. Оптимальным вариантом для успешного решения таких задач является продуманное и целенаправленное содружество «Школа - ВУЗ», позволяющее регулировать механизм согласования качества образования с формированием стратегии непрерывного и опережающего развития, что так часто декларируется без какого-либо конкретного руководства к действию. В этом направлении имеется многолетний опыт творческого содружества между университетской школой (Академической гимназией СПбГУ) и химическим факультетом (Институтом химии) Санкт-Петербургского университета. Творческий союз «Школа – ВУЗ» - это пролонгированное курирование от первого посещения школьником в 10-11-ом классе университетской научно-исследовательской лаборатории до выполнения собственного серьезного исследования.

На кафедре органической химии химического факультета СПбГУ исторически (время идет быстро, и можно уже говорить «исторически») существовало две специализации: органики-синтетики и органики-аналитики. Последние - должны были овладеть физико-химическими методами анализа (ГХ, ГХ-МС, ВЭЖХ, ВЭТСХ, ВЭЖХ-МС, КЭ) применительно к объектам со сложной матрицей, уметь грамотно обрабатывать и представлять полученные результаты, знать основные методы пробоподготовки объектов природного происхождения, понимать, какие возможные превращения могут происходить с органическим веществом в процессе отбора пробы, транспортировки, хранения, хроматографического или электрофоретического анализа. Некоторые работы, начатые учащимися Академической гимназии СПбГУ в области хроматографии и электрофореза («Энантиомерный контроль лекарственных препаратов», «Газохроматографические фазы на основе фуллеренов», «Макроциклы при определении нейромедиаторов в биологических жидкостях» и др.) еще в школе, стали предметом самостоятельных исследовательских работ, защищенных позднее в курсовых и дипломных работах. Для большинства выпускников университетской школы такой подход оказался и решающим в выборе будущей профессии.

**Фундаментальная и прикладная химия в технологическом вузе в перспективе
ФГОСа 3++ («Планктону нечего делать среди китов?»)***Кучменко Т.А.**ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Воронеж, tak1907@mail.ru*

Система подготовки в советских, позже российских вузах базировалась на принципах повторяемости, глубокой межпредметной связи, ступенчатости накопления материала. Сама организация обучения способствовала самообразованию студентов, стимулировала осмысление, поиск, формирование умений не только работать с литературой и в лаборатории, но и что особенно важно – вести диалог, работать в команде, организованной как по вертикали, так и по горизонтали, дискутировать на любом уровне. Система, признанная одной из лучших в мире, позволяла не только готовить специалистов, инженеров мыслящих и умеющих отстаивать свою точку зрения, но и проводила естественный отбор лучших. Именно благодаря правильно организованному обучению на всех ступенях образования (школа – вуз – аспирантура) сформировалась и развилась сильная академическая наука.

Переход на новую форму обучения инициировал коренную перестройку сознания преподавателей, учителей и работодателей. Каковы итоги на сегодняшний день? Положительные: возможность получения подготовки по нескольким направлениям, повышение осознания выбора на ступени бакалавриат – магистратура. Отрицательные: резкое сокращение доли аудиторного обучения, предполагающего живое общение с преподавателями, друг с другом, контролируемое приобретение знаний, умений, навыков, снижение общего уровня не только сформированных, но и остаточных знаний, корректировка методических материалов на упрощение, уменьшение мотивации самообразования обучающихся. Как следствие реформы в инженерном вузе (на примере ВГУИТ) – уменьшение числа профессорско-преподавательского состава практически на 2/3! Это полностью разрушило вертикаль научных школ и говорить о серьезной научно-исследовательской работе бакалавров, магистров, аспирантов, преподавателей – легкомысленно. Без этой мощной составляющей можно забыть о формировании половины компетенций, заложенных в стандартах. Они прописаны, учтены, предпринимаются действия по их формированию, но сформировать их на высоком уровне удаётся (именно удаётся) только у малой доли выпускников. Остальные уходят с малым багажом и как следствие – увеличение доли выпускников вузов, работающих не по специальности. Значительно возросла аудиторная нагрузка на ППС, а также при многократном составлении большого количества бумаг и сопроводительных материалов, а планирование «второй половины дня» стало проблемой! Не потому, что сложно планировать НИР, методическую работу, а потому что ее практически нет возможности выполнять без огромных перегрузок. Система попала в ножницы: с одной стороны ужесточились требования к уровню профессиональной и научной подготовки кадров, грантов, публикаций, методической организации обучения, в том числе в электронной образовательной среде, а с другой – объективно обеспечить это в вузах становится очень сложно. Это реалии сегодняшнего дня рядовых инженерных вузов. А что в перспективе? В перспективе – ФГОС 3++, 4 ... и вероятно много ещё, судя по скорости прибавления проектов стандартов! Знакомство с проектами новых стандартов по фундаментальной и прикладной химии, другим направлениям подготовки ставит под сомнение выживаемость (увы – не развитие!) многих кафедр, научно-педагогических школ. Особенно острый протест вызывает исчезновение инженерных школ! А реформа по объединению вузов уже дала, не самые лучшие плоды. *Кто, кого, как и для кого-чего будет готовить?*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК ЧАСТЬ УЧЕБНОЙ И НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ ВОЕННОГО ВУЗА

Мокина Н.Я., Кочетова Ж.Ю.

ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, moksnad@mail.ru

В соответствии с рабочими программами и тематическими планами дисциплины «Химия» аналитическая химия является одной из шести тем, преподаваемых курсантам первого курса Военно-воздушной академии им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина (г. Воронеж). Преподавание дисциплины «Химия» включает аудиторную нагрузку (лекции, практические занятия и лабораторные работы), работу преподавателя с курсантами в часы самоподготовки, проведение промежуточной аттестации. Следует отметить, что дисциплина «Химия» обеспечивает успешное освоение курсантами специальных дисциплин, связанных с выбранной военной специальностью, в частности, научные основы криологии; химмотология топливно-смазочных материалов; авиационные топливно-смазочные материалы; средства заправки воздушных судов топливом и спецжидкостями; физико-химические основы технологии производства дорожно-строительных материалов; строительные материалы для транспортного строительства; экология; безопасность жизнедеятельности; радиационная, химическая и биологическая защита и другие.

В последние годы в практику преподавания дисциплины «Химия» активно включаются электронные средства обучения, созданные на кафедре физики и химии: электронный учебник «Общая химия», электронные учебные пособия по отдельным темам (в том числе по аналитической химии), компьютерное тестирование при осуществлении рубежного контроля и при защитах отчетов по лабораторным работам. Преподаватели химии успешно сочетают традиционные и инновационные методики обучения химии, что способствует успешному усвоению курса большинством курсантов.

Аналитическая химия является неотъемлемой частью научной деятельности преподавателей и курсантов, реализуемой в рамках военно-научной работы вуза и кафедры. На кафедре физики и химии осуществляется научная работа по следующим направлениям: разработка физико-химических способов и устройств анализа газовых и водных сред для задач гидрометеорологии и экологической безопасности; исследование физико-химических процессов при низких температурах и разработка приборов криотехники; совершенствование преподавания естественнонаучных дисциплин на базе инновационных технологий.

Курсанты под руководством преподавателей химии успешно выступают на международных и всероссийских конференциях, конкурсах Министерства обороны, участвуют в работе над научными статьями, модернизации учебно-материальной базы кафедры, осуществляют часть работ по плану НИР, являются соавторами патентов и рацпредложений по направлениям: применение полимерных материалов в военном строительстве; разработка новых способов экспресс-анализа качества топливно-смазочных материалов; экологический мониторинг основных загрязнителей объектов окружающей среды. Такая деятельность на первых курсах обучения приносит свои плоды при выполнении дипломных проектов, успешном прохождении различных практик, отдельные курсанты проявляют интерес к адъюнктуре, дальнейшей научной работе. Следует особо отметить, что академия заключила договора о сотрудничестве с другими вузами страны, что позволяет использовать их центры коллективного пользования оборудованием, а также информационные и электронные ресурсы для постановки новых научных задач.

Инновационные подходы к преподаванию курса аналитической химии студентам фармацевтической специальности факультета фундаментальной медицины МГУ имени М.В. Ломоносова

Моногарова О. В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

o_monogarova@mail.ru

Учебный курс аналитической химии для студентов факультета фундаментальной медицины МГУ имени М.В. Ломоносова (специальность «фармация») составлен в соответствии с программой, рекомендованной в 2000 году Министерством здравоохранения РФ. Программа этого курса включает изучение теоретических и практических основ методов качественного и количественного анализа. Особенностью и главным достоинством курса является ориентация всех задач на применение аналитических методов в анализе лекарственных препаратов. При выполнении химического качественного анализа особое внимание уделяется проведению Фармакопейных реакций, обнаружению и идентификации основных составляющих фармацевтических препаратов в виде различных лекарственных форм (порошков, таблеток, драже, суспензий, эмульсий и т.п.). Практические работы по классическим методам количественного анализа, как правило, посвящены определению неорганических компонентов в составе лекарств. В качестве примеров можно привести задачи по титриметрическому определению чистоты аскорбиновой кислоты, пероксида водорода в гидроперите, железа в препарате «Ферроплекс», кальция и магния в минеральной воде. Задачи по инструментальным методам также акцентированы на фармацевтическую практику: спектрофотометрическое определение дибазола и папаверина, контроль качества аспирина, разделение и идентификация аминокислот методом тонкослойной хроматографии и др.

Следует отметить, что смещение акцентов на фармацевтическую практику касается не только практических задач, но и всего теоретического курса аналитической химии. В частности, расчётные задачи и вопросы по различным разделам курса составлены с учётом дальнейшей профессиональной деятельности студентов, в каждом задании в качестве объекта исследования фигурирует фармацевтический препарат или лекарственное средство. Инновации затронули и форму экзаменационных билетов, каждый из которых посвящён одному из соединений, входящих в состав препаратов, и включает 6 подразделов: общая характеристика какого-то соединения; реакции обнаружения входящих в него катионов и/или анионов; расчётные задачи; химические методы количественного анализа; инструментальные методы химического анализа; общие практические вопросы. В содержание билета входят вопросы как теоретического, так и расчётного характера, а также элементы оценки практических навыков (знание способов идентификации веществ по аналитическим признакам, назначение химической посуды и т.п.).

В последние годы кафедра аналитической химии активно привлекает студентов – фармацевтов к выполнению курсовых, научно-исследовательских, дипломных работ. Научные работы посвящены разработке новых эффективных способов определения действующих веществ, продуктов их деградации, микро- и макроэлементов в фармацевтических препаратах, лекарственном растительном сырье и биологически активных добавках различными аналитическими методами. За последние 10 лет преподавателями кафедры аналитической химии для студентов фармацевтической специальности подготовлено и издано 14 учебных пособий и методических разработок.

В ближайшей перспективе планируется дальнейшее совершенствование учебной программы, которое коснётся разработки, апробации и внедрения новых практических задач, а также модернизации теоретических разделов курса.

Реформирование образовательных программ по направлению Химия в концепции Международной инициативы инженерного образования CDIO

*Петрова Ю.Ю., Дренин А.А., Безуевская В.А., Севастьянова Е.В., Крайник В.В.
Сургутский государственный университет, Сургут, yyp.71@mail.ru*

Концепция (инициатива) CDIO - крупный международный проект по реформированию базового инженерного образования, начатый в октябре 2000 года в Массачусетском технологическом институте (MIT, США) с участием ученых, преподавателей и представителей промышленности. Цель инициативы - приведение содержания и результативности инженерных образовательных программ в соответствие с уровнем развития современных технологий и ожиданиями работодателей. Методология результатов обучения применяется в признанных на мировом уровне образовательных инициативах: стандартах EUR-ACE, ESG, CDIO, результатами международного проекта ANELO. Разработанные на этой методологической базе образовательные программы позволят университету присоединиться к международным ассоциациям, создать партнерские программы с ведущими университетами и корпорациями.

По четырем естественно-научным и техническим направлениям бакалавриата в Институте естественных и технических наук Сургутского университета обучаются более половины студентов Института, по программам специалитета Фундаментальная и Прикладная химия и Пожарная безопасность – более 30 %, по 18 программам аспирантуры – более 10 %. Среди наших выпускников многие работают инженерами и экспертами в химии, технологии, экологии, промышленной и пожарной безопасности, охране труда и др. Выпускники института востребованы на предприятиях нефтегазового комплекса и в энергетике: более 40 % работают в Сургутнефтегазе, 24 % в Газпроме, около 20 % на электростанциях г.Сургута.

Перспективы развития инженерного образования в Институте связаны с реформированием образовательных программ в естественных и технических науках в соответствии с лучшими международными практиками. Работа по подготовке к проектированию образовательной программы (ОП) бакалавриата 04.03.01 Химия на основе международных образовательных стандартов CDIO в институте естественных и технических наук ведется с конца 2015 года. Предлагается интеграция дисциплин учебного плана в виде следующих модулей: модуль базовых дисциплин (в него входят гуманитарный, экономический; математический и естественнонаучный блоки дисциплин); модуль основы инженерного дела; производственно-технологический модуль (включающий практики), профессиональный и профессионально-специализированный модули и государственную итоговую аттестацию, включающую защиту выпускной квалификационной работы (ВКР)..

Самостоятельная работа и элементы дистанционного обучения в преподавании дисциплин по аналитической химии

САВИНОВ С.С.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, САНКТ-ПЕТЕРБУРГ,
S.S.SAVINOV@SPBU.RU

Современный мир открывает новые возможности получения и обмена информацией, что не может не затрагивать процесс обучения. Классическая очная форма должна модернизироваться с помощью высокотехнологичных подходов, использующих возможности интернета. Для усиления образовательного эффекта полезным оказывается внедрение элементов дистанционного обучения. Помимо привлекательности для студентов, это позволяет использовать ресурсы сторонних организаций для совершенствования учебных курсов. Цель данной работы – рассказать о возможностях системы дистанционной поддержки образовательного процесса Blackboard СПбГУ (<https://bb.spbu.ru/>) и самостоятельной работы как элемента обучения в преподавании курсов по аналитической химии и атомному спектральному анализу.

Рабочая программа учебной дисциплины включает такие виды аудиторной работы, как лекции, семинары, практические занятия, лабораторные работы, контактная работа под руководством и в присутствии преподавателя (в зависимости от конкретного курса некоторые виды могут отсутствовать). Форма проведения лекций и лабораторных работ традиционна и вполне очевидна, другие виды занятий могут реализовываться в самых разнообразных вариантах. При этом каждый из типов аудиторной работы может включать разнообразные элементы дистанционного обучения.

Популярным подходом является исследовательское обучение, в рамках которого студенты приобретают знания в процессе собственной исследовательской деятельности, что можно реализовать в процессе освоения различных дисциплин. Один из способов – метод Case Study, изначально используемый при обучении экономическим наукам. Например, в рамках дисциплин по атомному спектральному анализу студенты готовят доклады, посвященные использованию различных методов в анализе реальных объектов (для конкретизации задается либо метод анализа, либо группа объектов). Это позволяет развивать умение находить и анализировать научную литературу, расширять познания о практическом применении методов, поскольку на лекциях, в виду ограниченности часов, делается упор на основах методов, а возможности лабораторных работ ограничены имеющейся приборной базой.

Для плодотворной работы студентов, особенно в случае большой загруженности, необходима дополнительная мотивация. Оптимальным вариантом представляется возможность получения итоговой оценки «автоматом». Методологической базой для этого может служить бальная система оценивания, в том числе самостоятельной работы (тесты, задачи, рефераты, отчеты). Некоторые задания могут быть необязательными, дающими «бонусные» баллы, что дополнительно стимулирует к работе в течение всего курса. Важным является наличие четких критериев оценивания и заранее установленных «правил игры», согласно которым выставляется итоговая оценка. Выполнение самостоятельных заданий и оценивание работ успешно реализуется с помощью системы дистанционной поддержки, что имеет ряд достоинств.

Следует отметить, что использование системы дистанционной поддержки образовательного процесса требует особых усилий от преподавателя, включая подготовку курса (особенно при первых попытках внедрения). Однако, это может качественно изменить сам стиль преподавания, расширяя даваемый студентам материал и увеличивая их заинтересованность в дисциплине.

Изучение основ метода рентгенофлуоресцентного анализа на учебно-методическом комплексе «ПАНДА»

Бахвалова Е.В., Бахвалов А.С.

АО «Научные приборы», bakhvalova@sinstr.ru

При изучении рентгеноспектральных методов анализа, как и других методов аналитической химии, необходимо не только усвоить теоретические основы, но также получить практические навыки работы на современном аналитическом оборудовании. Однако практически все рентгеновское оборудование очень сложное, громоздкое и дорогостоящее или в случае портативных анализаторов предназначено для решения конкретных рутинных анализов и не приспособлено к учебному процессу. Учебный приборно-методический комплекс (УПМК) на основе компактного рентгенофлуоресцентного спектрометра «ПАНДА» разработан в АО «Научные приборы» специально для использования в сфере образования.

Компактный рентгенофлуоресцентный спектрометр «ПАНДА» прост в использовании и устойчив к механическим повреждениям: на корпусе прибора располагаются только кнопки включения/выключения прибора, а все управление осуществляется с помощью компьютера. Безопасность его эксплуатации обеспечивается высокой степенью радиологической защиты, что подтверждено соответствующим экспертным заключением. При открывании люнетного отделения рентгеновское излучение отключается автоматически.

Для использования в специальном практикуме при обучении студентов основам рентгеноспектрального метода к спектрометру «ПАНДА» разработано семь лабораторных работ, выполнение которых позволит наглядно ознакомиться с физическими принципами, на которых основаны методы рентгеновской спектрометрии, с устройством спектрометра, а также получить опыт проведения качественного и количественного рентгенофлуоресцентного анализа и оценить метрологические характеристики спектрометра и методики измерения. Для управления прибором при выполнении лабораторных работ разработано специальное программное обеспечение с подробной инструкцией в методическом пособии. В этом пособии также содержится информация об устройстве рентгенофлуоресцентных спектрометров (в том числе спектрометра «ПАНДА»), а также краткое изложение основ рентгенофлуоресцентного метода анализа. Создан специальный набор образцов для проведения лабораторных работ.

УПМК «ПАНДА» может быть использован также при проведении курсовых, дипломных работ и решении исследовательских задач. В этом случае используется открытое программное обеспечение с целью получения полной спектральной информации, а также ее статистической обработки. В состав УПМК входит базовый набор люнет и инструментов для пробоподготовки.

Отработка методик, учебных пособий и апробация Комплекса прошла в Академической гимназии СПбГУ. Есть положительный опыт проведения курсовых работ на УПМК «ПАНДА» в Санкт-Петербургском Государственном университете, Институте наук о земле.

Дополнительные образовательные программы по аналитическим методам в Санкт-Петербургском государственном университете

Бахтиаров А.В., Ермаков С.С., Мягкова-Романова М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет Санкт-Петербург, cdopchem@spbu

Дополнительные образовательные программы (ДОП) по химическим и физическим методам анализа реализуются в СПбГУ с начала 1990-х годов. Тематика этих программ и методы их реализации за прошедшие 25 лет существенно изменились. Вначале на Специальном факультете переподготовки и повышения квалификации, а затем в Центре переподготовки и повышения квалификации по естественнонаучным направлениям ЦППК ЕН СПбГУ практиковались программы профессиональной переподготовки продолжительностью 1200-1500 часов и программы повышения квалификации объёмом 100-150 часов. На этих программах на бюджетной основе обучались преподаватели вузов и сотрудники аналитических лабораторий бюджетных организаций. В дальнейшем, изменились условия бюджетного финансирования вузов, и программы повышения квалификации преподавателей вузов были переданы непосредственно на факультеты.

При этом стала развиваться система повышения квалификации сотрудников производственных и научных лабораторий на платной основе. В 2005 году при Химическом факультете СПбГУ был открыт Центр дополнительных образовательных программ (ЦДОП), в котором ежегодно по краткосрочным программам повышения квалификации проходят обучение с отрывом от производства сотни сотрудников производственных и научных аналитических лабораторий.

В настоящее время регулярно (1-2 раза в год) функционируют следующие 72-часовые курсы: «Физические и физико-химические методы и средства количественного химического анализа», «Рентгеноспектральный анализ», «Атомный оптический спектральный анализ», «Основы современных микроскопических методов исследования и обслуживания световых микроскопов», «Техника и практика хроматографического анализа», «Метрологическое обеспечение аналитических работ», «Методы контроля качества нефти и нефтепродуктов». По заявкам крупных аналитических лабораторий организуются специализированные выездные курсы повышения квалификации, где обучение производится на оборудовании, непосредственно размещённом в их лаборатории.

Развивается и система дистанционных форм обучения (на специальных e-learning-сайтах и система дистанционного обучения "Black Board"), позволяющая проводить обучение аналитиков без отрыва от производства, что на порядок уменьшает затраты направляющих предприятий на повышение квалификации своих аналитиков.

Однако, как показывает наш опыт, повышение квалификации специалистов в области аналитической химии намного эффективнее на очных дополнительных профессиональных программах, которые за последние годы прошли более 1000 работников производственных и научно-исследовательских лабораторий России и стран СНГ.

Получить подробную информацию о курсах ЦДОП СПбГУ, а также отправить заявку на обучение можно на сайте: cdop.chem.spbu.ru, либо по телефонам : (812)324-12-54, 324-12-52 и электронной почте cdopchem@spbu.ru.

Магистерский курс «Методы исследования в аналитической химии»

Кузнецов В.В., Земятова С.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва,
kuzn@muctr.ru, zsv.muctr@yandex.ru*

Цель курса – получение магистрантами знаний об аналитической химии как о «химической информатике», о том, как решать ту или иную аналитическую проблему с помощью разнообразных методов, руководствуясь основными принципами химического анализа. Задачи курса – изучение современных химических и инструментальных методов анализа; ознакомление с принципами работы приборов; изучение метрологических основ аналитической химии и инструментальных методов анализа. Цели и задачи курса достигаются с помощью сочетания теоретического фундаментального содержания дисциплины с практическим заполнением в интересах потребностей химической технологии, формированием у магистранта способности применения теоретических знаний на практике при постановке и выполнении исследовательских работ, написании контрольных работ, консультаций с преподавателем.

Изучение курса «Методы исследования в аналитической химии» при подготовке магистрантов по направлению 04.04.01 «Химия» способствует приобретению следующих профессиональных компетенций: способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты (ПК-1); владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2); готовностью использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований (ПК-3).

После изучения курса «Методы исследования аналитической химии» магистрант должен знать основные методы и алгоритмы современного качественного и количественного анализа, теорию химических и физико-химических методов анализа, принципы работы основных методов и приборов; приемы обработки экспериментальных данных с оценкой их правильности и достоверности; уметь самостоятельно прорабатывать методологические подходы к решению химико-аналитических задач; выстраивать план выполнения исследования; применить приобретенные практические навыки в профессиональной деятельности для решения конкретных аналитических задач; владеть идеологией химического анализа, системой выбора методов качественного и количественного анализа, оценкой возможностей каждого метода, метрологическими основами аналитической химии.

Учебная программа по курсу «Методы исследования в аналитической химии» составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта по направлению подготовки 04.04.01 «Химия» высшего образования (магистратура), утвержденного приказом № 1042 Министерства образования и науки Российской Федерации от 23 сентября 2015 г., с рекомендациями Учебно-методического Совета по направлениям подготовки 04.03.01, 04.04.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» ФУМО по УГСН 04.00.00 «Химия». Программа рассчитана на изучение курса в течение одного семестра. Учебная программа относится к вариативной части дисциплин по выбору учебного плана (Б1.В.ДВ.4) и рассчитана на изучение дисциплины во втором семестре. Предусмотрены лекции, семинарские и практические занятия. Контроль успеваемости студентов ведется по принятой в университете рейтинговой системе. Итоговой формой контроля является экзамен.

Об участии в программе подготовки магистров Эразмус Мундус "Контроль качества в аналитических лабораториях" кафедры аналитической химии Новосибирского государственного университета

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 в области «Контроля качества в аналитических лабораториях» в рамках программы Эразмус Мундус консорциума европейских университетов. В проекте участвуют университеты Барселоны и Кадиса (Испания), университет Альгарве (Португалия), университет Бергена (Норвегия) и технологический университет Гданьска (Польша). Кроме европейских партнеров в проекте участвуют университеты стран БРИК: университет Сан-Паулу (Бразилия), НГУ (Россия), Центрально-Южный университет (Китай). Магистерская программа предназначена для менеджеров и научных работников, которые применяют системы контроля качества в работе аккредитованных аналитических лабораторий. Преподавание курсов ведется на английском языке.

Программа имеет историю, которая началась с 2003 года. НГУ присоединился к проекту в 2007 году. В настоящее время это третий пятилетний проект, финансируемый ЕС. Ежегодный набор студентов осуществляется координатором проекта в один из базовых европейских университетов. Учебным планом предусмотрено в течение первого года изучение лекционных курсов и практикумов общим числом до 70 наименований, которые разделены на 3 группы: управление качеством (23), анализ данных (13), методы анализа (34). Каждый из курсов имеет объем до 2 зачетных единиц. Из общего списка студенты обязаны прослушать 30 основных и 15 элективных, чтобы набрать суммарно не менее 60 зачетных единиц. Второй год посвящен выполнению исследовательского проекта (60 зачетных единиц). Выполнение работы проводится студентом в том университете консорциума, в котором работает руководитель. Часть работы (до 15 кредитов) можно выполнить по программе мобильности в одном из университетов БРИК. После завершения учебы диплом европейского образца студенту выдает тот университет, в котором прошла защита, от имени консорциума университетов. Кроме мобильности студентов предусмотрена и мобильность преподавателей университетов – участников консорциума – для чтения курсов учебной программы.

Новосибирский госуниверситет в учебном плане представлен курсом “Environmental samples monitoring” и утвержденной темой дипломной работы. За прошедшие годы двое наших студентов участвовали в программе, пройдя соответствующий отбор. НГУ принимал координатора действующего проекта проф. Мигеля Эстебана, который прочел для наших студентов аналитической специализации курс «Selected issues/topics in electroanalytical chemistry». Хотя опыт участия НГУ в проекте до сих пор был относительно небольшим, однако он полезен, так как позволяет знакомиться с опытом зарубежных университетов. Кроме того, устанавливаются прямые контакты с представителями отдельных университетов для выполнения совместных исследовательских работ, в том числе и с участием студентов.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ ПО ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Ягова И.В., Ягов В.В. , Ненашева М.В.** , Погонин В.И.**

МГМСУ, ГЕОХИ РАН, МГУ** vladvy@rambler.ru*

Определение лекарственных веществ является одним из важных приложений метода электрохемилюминесценции (ЭХЛ) [1]. Однако классическая анодная ЭХЛ, основанная на реакциях азот- и кислородсодержащих органических веществ с трисбипиридилрутением, вряд ли может применяться в студенческих практикумах ввиду высокой стоимости реагента. Более перспективной представляется катодная ЭХЛ, поскольку в этом случае применяются доступные экономичные реактивы и алюминиевый рабочий электрод. Способностью к собственной ЭХЛ на алюминиевом катоде обладают многие водорастворимые ароматические соединения, по универсальности электрохимический способ возбуждения сопоставим с фотовозбуждением [2]. Это явление было обнаружено финскими исследователями в конце 80-х, причем установлено, что оптимальным является возбуждение люминесценции в нейтральных или щелочных растворах солей щелочных металлов в присутствии окислителей, обычно пероксида водорода или персульфата.

Катодные импульсы в присутствии солей щелочных металлов ухудшают барьерные свойства анодного оксида алюминия. По этой причине в литературе описаны системы с разовыми алюминиевыми электродами. Необходимость механических манипуляций с электродом перед каждым измерением является серьезным ограничением. Наша работа основана на проточном варианте катодной ЭХЛ, когда в промежутке между измерительными катодными импульсами электрод анодируется в медленном потоке разбавленной кислоты (обычно 0.04 М H_2SO_4 или 0.08 М HNO_3). После инъекции щелочной раствор (например, проба с добавкой 40 мМ Na_2CO_3) быстро удаляется и после регенерации оксидного слоя в течении 3-5 мин электрод снова готов к работе. Механические операции сводятся к инъекции растворов шприцом; отключения фотоприемника и системы электрохимического возбуждения не требуется. Показано, что подобная процедура позволяет возбуждать ЭХЛ широкого круга биологически активных веществ, содержащих фенольные группы, включая тетрациклины, фторхинолоны, производные аминифенола и др., причем, например, для тетрациклина и левофлоксацина ПО не превышает 1 мкг/л. Отметим, что свечение ряда ароматических лекарственных соединений может быть возбуждено непосредственно в разбавленной кислоте, что упрощает методику и сокращает время определения.

Показано, что электрохимическую регенерацию оксидного слоя, условия которой оптимизировали в трехэлектродной ячейке, удастся воспроизводимо осуществлять и в двухэлектродной системе. Таким образом для применения катодной ЭХЛ достаточно установки, содержащей ПК с платой ЦАП-АЦП и усилителем (50 В, 0.2 А), защищенную от света проточную двухэлектродную ячейку с шприцевым вводом пробы, и фотоприемный модуль с широкополосными светофильтрами. Экономичность и простота аппаратного оформления позволяет надеяться на применение метода в лабораторном практикуме по фармацевтическому анализу в вузах.

1. Parveen S., Aslam M.S., Hu L., Xu G. Electrogenated Chemiluminescence Protocols and Applications. Springer. Heidelberg. New York. Dordrecht. London. 2013. 152 p.
2. Jiang Q.H., Suomi J., Hakansson M. et al.//Anal.Chim.Acta. 2005. V.541(1-2) P.159.

ПОДГОТОВКА АНАЛИТИКОВ УНИВЕРСИТЕТСКОГО УРОВНЯ В РАМКАХ СТРАТЕГИЧЕСКОЙ АКАДЕМИЧЕСКОЙ ЕДИНИЦЫ (САЕ)

Неудачина Л.К., Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Ludmila.Neudachina@urfu.ru

В 2016 году в Уральском федеральном университете (далее УрФУ) было образовано несколько стратегических академических единиц (САЕ), в том числе САЕ Институт естественных наук и математики (ИЕНиМ). Институт создан на базе департаментов «Химический факультет», «Физический факультет», «Биологический факультет», входящих Институт естественных наук (ИЕН), и Института математики и компьютерных наук (ИМКН). Он не просто объединил различные департаменты, а претерпел глубокую структурную перестройку. В настоящее время подготовка бакалавров и частично специалистов ведется в рамках Школы бакалавриата, один из департаментов которой – это департамент фундаментальной и прикладной химии, образованный частью преподавателей химического факультета. Магистерская подготовка в основном сосредоточена в Школе наук, состоящей из кафедр и научных подразделений, которые в большинстве случаев были перестроены или объединены. Однако кафедра аналитической химии не подверглась реформированию, а было лишь изменено ее название и теперь она называется «Кафедра аналитической химии и химии окружающей среды». Кафедра ведет занятия у бакалавров и специалистов по модулю «Аналитическая химия», включающему две дисциплины: «Основы химического анализа» (3 семестр) и «Физико-химические методы анализа» (6 семестр). Специальные курсы бакалавров теперь распределены не по профилям, а по траекториям, которые студенты выбирают на 4 курсе. Специалисты делают выбор конкретных модулей. Все дисциплины, связанные с анализом, входят в траекторию «Инструментальная и прикладная химия» и два основных модуля: «Физико-химические методы анализа» и «Общие вопросы аналитической химии».

Инструментальная и прикладная химия			Объем	Семестр
Модуль по выбору 1.	Физико-химические методы анализа	Проект по модулю	1 з.е.	7
		Оптические методы анализа	6 з.е.	7
		Электрохимические методы анализа	2 з.е.	7
Модуль по выбору 2	Общие вопросы аналитической химии	Проблемы метрологии и стандартизации	3 з.е.	8
		Пробоотбор и пробоподготовка	6 з.е.	8

Подготовка магистрантов осуществляется также по модульной системе с выбором траекторий, причем большая доля предметов – это курсы по выбору студентов. В 2017 году кафедра выпускает 11 магистрантов, 5 специалистов и 12 бакалавров.

О КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДАГЕСТАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Рамазанов А.Ш.

Дагестанский государственный университет, г. Махачкала,

E-mail: a_ramazanov_mai.ru

Общий курс аналитической химии входил в перечень дисциплин кафедры общей химии первого высшего учебного заведения в Республике Дагестан – педагогического института с 1931 года. Подготовка профессиональных химиков-аналитиков в Дагестанском государственном университете началась с 1957 года с преобразования педагогического института в университет. Кафедра аналитической химии как самостоятельная структурная единица функционирует в университете с 1972 года. Заведовали кафедрой в разные годы профессор Татаев О.А., доцент Ахмедов С.А. и доцент Мирзаева Х.А. С сентября 2010 года кафедрой аналитической и фармацевтической химии заведует профессор Рамазанов А.Ш.

В настоящее время кафедра располагает лабораториями по оптическим, электрохимическим, хроматографическим и классическим методам анализа оснащенными современными приборами и оборудованием.

На кафедре работают 12 преподавателей, из них 1 доктор химических наук, 10 кандидатов наук и 1 преподаватель без степени.

Кафедра принимает участие в реализации 9 образовательных программ, в том числе по специалитету – фундаментальная и прикладная химия и судебная химия экспертиза; по бакалавриату – химия; биология; почвоведение; экология и природопользование; энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии и водные биоресурсы и аквакультура

Ежегодно кафедра выпускает по 8-12 химиков-аналитиков: бакалавров, специалистов и магистров. Кроме аналитиков кафедра выпускает 20-25 бакалавров по профилю «фармацевтическая химия». Для обучения по специальности «аналитическая химия» ежегодно поступают 1-2 аспиранта.

Основными направления научно-исследовательской деятельности кафедры являются:

- модифицирование природных и синтетических твердых материалов с целью разработки способов сорбционного концентрирования токсичных микрокомпонентов и их последующего определения в водных объектах;
- синтез новых хелатных сорбентов и их применение в химическом анализе реальных объектов;
- инвентаризация наземных и водных антропогенных и природных источников загрязнения морской воды на 60 километровой участке береговой полосы Каспийского моря в Административных границах г. Махачкалы с созданием банка данных;
- исследование и разработка технологии производства лекарственных средств на базе сырьевых ресурсов Республики Дагестан.

С целью координации и выполнения фундаментальных, прикладных научно-исследовательских работ, а также подготовки высококвалифицированных кадров на кафедре функционируют научно-образовательный центр «Химия и химическая технология» и проблемная научно-исследовательская лаборатория «Аналит-тест».

Для осуществления практического внедрения результатов интеллектуальной деятельности сотрудников создано **Общество с ограниченной ответственностью «ЭкоВита»**, учредителем которого является **ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»**.

**ПРЕПОДАВАНИЕ МЕТОДОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ НА
ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ МГУ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА**

Сафронова Н.С.

Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, natsaf2014@yandex.ru

Курс аналитических методов анализа природных объектов на кафедре Геохимии Геологического факультета МГУ им М.В. Ломоносова проводится для двух групп: студентов третьего курса специализации «Геохимия» и «Экологическая геология». Преподаватели кафедры последовательно знакомят студентов с методами анализа природных объектов. Лекции и практические занятия преподаватели проводятся по методам атомно-эмиссионной спектromетрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектromетрии и рентгеноспектральному анализу. Автор доклада читает лекции и проводит практические занятия по атомно-эмиссионному спектральному анализу. Курс лекций знакомит студентов с теоретическими основами атомно-эмиссионного спектрального анализа; источниками возбуждения спектров, используемыми в эмиссионной спектromетрии: пламенами, дуговым разрядом, искровым разрядом, высокочастотной индуктивно-связанной плазмой, тлеющий разрядом и лазерными атомизаторами. Рассматриваются принципиальные оптические схемы установок, используемые для анализа. Также рассматриваются схемы современных спектromетров: монохроматоров, полихроматоров, эшелле-спектromетров. Необходимо рассмотрение основных типов используемых приемников оптического излучения: фотоэлектрических приемников, полупроводниковых приемников – приемников с зарядовой связью. Последний раздел лекций посвящен подробному рассмотрению метрологических параметров, используемых при проведении анализа. Практические занятия проводятся со студентами в лаборатории атомно-эмиссионного спектрального анализа кафедры геохимии. В лаборатории – две установки, которые позволяют проводить прямое определение микрокомпонентов в порошковых пробах. Обе установки используют способ введения порошковых проб в дуговой разряд с потоком воздуха.

Одна установка включает спектromетр РГС – 2 с разрешением 0,009 нм. На установке проводится прямое одновременное определение ряда токсичных элементов (As, B, Ba, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn Cr, Co, V, Mn, Fe). Сотрудниками Института спектроскопии фирмы «МОПС» установлен многоканальный фотоэлектрический детектор, включающий фотоэлектронную кассету производства фирмы ООО «МОПС» с 9-ью приемниками с зарядовой связью (ПЗС). Фотодиодные ПЗС-линейки производства фирмы Toshiba (Япония) установлены так, чтобы избежать мертвых зон на детекторе, т.е. зон, которые не регистрируют спектр. Детектор используется для автоматической регистрации спектров эталонов и исследуемых проб, определения концентраций в пробах, расчета случайных и систематических погрешностей при проведении анализа.

На второй установке фирма «ВМК Оптоэлектроника» города Новосибирска установила комплекс оборудования своего производства с многоканальным анализатором спектров (МАЭС), который соединен с дифракционным спектрографом высокого разрешения ДФС–13-2 с плоской дифракционной решеткой 1200 штр/мм, позволяющей получить разрешение для линий спектра 0.003 нм – в три раза лучше, чем на РГС – 2. Использование указанной установки позволило разработать методику прямого одновременного определения 17-ти редкоземельных элементов в донных отложениях, прибрежных почвах, золе водной растительности Иваньковского водохранилища. Возможно также определение ряда редких элементов (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb) и Fe и Mn.

Гомогенная микроэкстракция с применением растворителей с переключаемой гидрофильностью

Булатов А.В., Вах К.С., Почивалов А.С., Москвин Л.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,

bulatov_andrey@mail.ru

В последнее время жидкостная микроэкстракция находит широкое применение для эффективного концентрирования аналитов и устранения матричных эффектов при анализе сложных по составу проб. В рамках развития микроэкстракционных методов особое внимание уделяется гомогенной микроэкстракции [1, 2], которая предполагает образование фазы экстрагента из гомогенного раствора пробы, в том числе при проведении химических реакций. Основными преимуществами гомогенной микроэкстракции являются: рекордное снижение объемов органических экстрагентов и пробы; высокая скорость установления межфазного равновесия и возможность автоматизации. В гомогенной микроэкстракции в качестве эффективных экстрагентов находят применение органические растворители с переключаемой гидрофильностью. В докладе обсуждаются основные классы экстрагентов с переключаемой гидрофильностью, их возможности и ограничения. Особое внимание уделяется автоматизации гомогенной микроэкстракции на принципах проточных методов.

1. Christina Vakh, Aleksei Pochivalov, Vasil Andruch, Leonid Moskvin, Andrey Bulatov. *Analytica Chimica Acta*. 2016. V. 907. P.54-59.
2. Lawrence Nugbienyo, Yulia Malinina, Sergei Garmonov, Mikhail Kamencev, Ilgiz Salahov, Vasil Andruch, Leonid Moskvin, Andrey Bulatov. *Talanta*. 2017. V. 167. P. 709-713.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку проводимых исследований (Грант № 16-13-10117).

Экстракционное концентрирование и определение органических аналитов в системах органический реагент - ПАВ

Доронин С.Ю., Чернова Р.К.

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии.
410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I., doroninsu@mail.ru*

Одним из приоритетных направлений развития аналитической химии является исследование систем аналит – реагент в организованных средах. В настоящем сообщении рассмотрены экстракционные системы: организованные среды – водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ); аналиты – органические О-, N-содержащие соединения (токсиканты, лекарственные производные, биологически активные вещества и др.); органические реагенты, ОР (амины, гидразины, альдегиды, азосоединения, ионные ПАВ и др.).

Предложены критерии для направленного выбора ПАВ-модификаторов органических реагентов для различных концентраций растворов ПАВ: домицеллярной ($c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$) ($\sim 10^{-6} - 10^{-4}$ М); области существования сферических мицелл (псевдофаз ПАВ, $c_{\text{ПАВ}} \geq \text{ККМ}$); двухфазных жидкость-жидкостных систем ($c_{\text{ПАВ}} \gg \text{ККМ}$). Установлены условия модификации органических реагентов с помощью ПАВ. Показана единая природа влияния гидрофобных и электростатических факторов при модификации ОР различными ПАВ в широком концентрационном интервале.

Для области концентраций $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ рассмотрены особенности процессов ионной ассоциации органических реагентов с ПАВ в водных растворах. Приведены области применения гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов ОР-ПАВ в экстракционной и безэкстракционной фотометрии при определении анионных ПАВ, катионных форм различных красителей.

Реакции конденсации, отличающиеся механизмом образования конечной аналитической формы, исследованы в области концентраций ПАВ (1 – 3) ККМ. Рассмотрены реакции нуклеофильного присоединения (образование оснований Шиффа, аци-форм нитросоединений); электрофильного замещения (образование индаминов при окислительной конденсации ариламинов, реакции азосочетания); нуклеофильного замещения (образование хинониминнов).

Показано влияние ассоциации реагентов с ПАВ, их мицелл на ионные равновесия в водных растворах: депротонирование гетероатомов ОР; эффект «кажущегося сдвига рКа» реагентов; подавление гидролиза реагентов; смещение таутомерных равновесий; увеличение растворимости реагентов и повышение агрегативной устойчивости растворов аналитических форм.

Рассмотрены процессы «cloud point, CP» экстракции органических аналитов мицеллярно-насыщенными фазами после фазового разделения растворов ПАВ ($c_{\text{ПАВ}} \gg \text{ККМ}$) и типы ПАВ, применяемые при этом. Выявлены факторы, влияющие на фазовое поведение систем ОР – аналит - ПАВ: температура, концентрация ПАВ, присутствие различных неорганических и органических высаливателей, pH и др. Показано, что применение «комбинированных» мицеллярно-насыщенных фаз, содержащих, наряду с неионными, ионные ПАВ, приводит к некоторому балансу электростатических и гидрофобных компонент.

Приведены примеры определения органических аналитов с улучшенными метрологическими характеристиками: понижены границы определяемых содержаний на 1 - 3 порядка; увеличена контрастность реакций от 30 до 100 нм; заменены токсичные органические растворители на мицеллярные растворы ПАВ.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Заходяева Ю.А.¹, Зиновьева И.В.², Изюмова К.В.², Шкинев В.М.³, Вошкин А.А.^{1,2,4}

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, yz@igic.ras.ru*

²*Московский технологический университет, Москва, aav@igic.ras.ru*

³*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, vshkinev@mail.ru*

⁴*Московский политехнический университет, Москва, aav@igic.ras.ru*

Жидкостная экстракция – один из важнейших методов выделения, разделения и концентрирования соединений, нашедший широкое применение в химическом анализе и промышленности. В последние десятилетия интенсивно развивается метод экстракции в системе с двумя несмешивающимися водными фазами [1–3]. Гетерогенность в такой системе достигается при добавлении к раствору водорастворимого полимера раствора фазообразующей соли. В результате система расслаивается на две водные несмешивающиеся фазы, в верхнем слое которой находится насыщенный раствор полимера, выполняющий роль органической фазы в традиционной экстракции, а нижний слой насыщен солью – фазообразователем.

В настоящей работе проведены результаты исследований по межфазному распределению ароматических кислот (бензойной, салициловой, ацетилсалициловой) в двухфазной системе на основе водорастворимого полиэтиленоксида с молекулярной массой 1500 и сульфата натрия.

Предварительно была построена фазовая диаграмма для системы полиэтиленоксид 1500 – Na₂SO₄ – H₂O, показывающая соотношение компонентов, при котором происходит расслоение фаз, определен оптимальный состав экстракционной системы для проведения исследований по межфазному распределению ароматических кислот.

Установлены значения коэффициентов распределения и степени извлечения для бензойной, салициловой, и сульфосалициловой кислот в экстракционной системе полиэтиленоксид 1500 (15% (мас.)) – Na₂SO₄ (9% (мас.)) – H₂O. Показано, что возможно эффективное извлечение ароматических кислот из водных растворов с использованием двухфазных система на основе водорастворимого полиэтиленоксида 1500 и сульфата натрия. Таким образом, данные системы могут найти применение в экстракционной части аналитических методик определения ароматических кислот.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00521 «а», также при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-33-70048 «мол_а_мос».

Список использованных источников:

1. Goja A.M., Yan H., M. Cui, Li C. Aqueous Two-Phase Extraction Advances for Bioseparation // J. Bioprocess Biotechniq. 2013. V.4. Is.1. P. 1000140–1000148.
2. Sintra T.E., Cruz R., Ventura S.P.M., Coutinho J.A.P. Phase diagrams of ionic liquids-based aqueous biphasic systems as a platform for extraction processes // J. Chem. Thermodynamics. 2014. V. 77. P.206–213.
3. Шкинев В.М., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона // Доклады академии наук. 2013. Т.448. №4. С.427–429.

Способы пробоподготовки сырых нефтей для определения микроэлементов

Марютина Т.А., Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
tatiana@maryutina.ru*

Изучение микроэлементного состава нефти необходимо для решения различных геолого-геохимических, промышленно-сырьевых, технологических и экологических задач. Различия в содержаниях микроэлементов (МЭ) в нефти можно использовать для идентификации нефтяных пластов и рекомендаций по использованию скважин. Однако наличие в сырой нефти таких микроэлементов как V, Ni, Fe, As, Se даже в незначительных количествах наносят существенный вред технологическому оборудованию, вызывая коррозию и выход из строя основных узлов нефтеперерабатывающих установок, отравляют катализаторы переработки нефтяного сырья, снижают качество товарных нефтепродуктов. Кроме того, металлосодержащие соединения в нефти и нефтепродуктах токсичны для живых организмов и их выбросы в атмосферу существенно осложняют экологическую обстановку в регионах нефтедобычи.

В современной аналитической химии существует тенденция к повышению чувствительности и селективности методов детектирования элементов, однако результаты определения МЭ в нефти существенно зависят от способа пробоподготовки.

В докладе рассматривается сравнение различных вариантов пробоподготовки нефти (экстракция, сорбция, электрохимические, магнитные, ультразвуковые и другие методы), используемых перед ее инструментальным анализом.

Особое внимание уделено применению экстракционных процессов, позволяющих варьировать степень извлечения и номенклатуру выделяемых из нефти элементов посредством выбора экстрагента, а также условий проведения процесса, что особенно важно при решении задачи извлечения металлов из нефти.

Использование комплексобразующих реагентов при оптимизации состава экстракционных систем может существенно повысить эффективность извлечения ванадия, никеля и других металлов из тяжелого нефтяного сырья.

Показаны возможности экстракционного выделения металлов из нефти при использовании вращающихся спиральных колонок (ВСК), центробежных экстракторов и сверхкритического флюидного экстрактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-04796-а.

Выбор селективных сорбентов для концентрирования и разделения ионов благородных металлов на примере серебра, золота, платины и палладия

*Неудачина Л.К.¹, Холмогорова А.С.¹, Голуб А.Я.¹, Пестов А.В.^{1,2},
Пузырев И.С.^{1,2}*

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, neudachina_lk@mail.ru

²Институт органического синтеза УрО РАН имени И.Я. Постовского, Екатеринбург

Весь опыт разделения и концентрирования, а также определения ионов благородных металлов показывает, что наилучшие результаты дает использование хелатообразующих реагентов и сорбентов, содержащих донорные атомы азота и серы.

В литературе обычно приводятся данные об отделении благородных металлов от неблагородных. Для платиновых металлов чаще всего осуществляется групповое концентрирование. Однако задача количественного выделения и концентрирования индивидуальных металлов платиновой группы, серебра и золота разрешима далеко не всегда. Достаточно трудно решается проблема повторного использования сорбентов из-за полной или частичной необратимости сорбционного процесса. Поэтому поиск новых вариантов решения этой задачи остается актуальным.

Новые решения могут быть предложены на основе использования «золь-гель процесса», а также введения в структуру полисилоксанов ковалентно связанных весьма малоизученных в таких композитах функциональных групп – фрагментов тиомочевины и рубановодородной кислоты. На данном этапе нами изучено влияние определяющих результат сорбционного процесса факторов: кислотности среды, природы буферного раствора, концентрации сорбируемых ионов, степени модифицирования полисилоксанов функциональными группами. Сорбция целевых ионов (серебра, платины, палладия и золота) изучена как на индивидуальных растворах, так и в условиях конкурентного процесса. В последнем случае наблюдается практически на всех изученных сорбентах подавление сорбции ионов неблагородных металлов в присутствии благородных. По результатам экспериментов в статических и динамических условиях установлены ряды селективности сорбции ионов. Особый интерес представляет обнаруженная возможность количественного отделения палладия(II) от платины(IV) и ионов 3-d переходных металлов с последующей регенерацией сорбента горячим раствором тиомочевины. Методика метрологически аттестована в УНИИМ.

Разработанные методики апробированы на реальных объектах: полупроводниковой пасте, элементах радиоламп, растворах палладийсодержащих катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00292 мол_а.

Эвтектические растворители как новый класс экстрагентов в химическом анализе

Шишов А.Ю., Нугбиенью Л.К., Гармонов С.Ю, Москвин Л.Н., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, кафедра аналитической химии. Санкт-Петербург

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

andrey.shishov.rus@gmail.com

Эвтектические растворители (DES) рассматриваются в качестве эффективных экстрагентов для пробоподготовки твердофазных и жидких проб (пищевых продуктов, биологических жидкостей и др.) [1]. DES обладают низкой стоимостью, потенциальной селективностью по отношению к определенным анализам, низким давлением насыщенных паров, химической инертностью и высокой растворимостью в водной фазе. В докладе обсуждаются основные методы получения DES и области их аналитического применения. Кроме того, рассматриваются возможности автоматизации жидкостной микроэкстракции с применением DES на принципах проточного анализа. Автоматизированные методы пробоподготовки иллюстрируются на примерах определения кофеина в напитках и прокаинамида в биологических жидкостях.

1. Baokun Tang, Heng Zhang, Kyung Ho Row, Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples, J. Sep. Sci. 2015, 38, 1053–1064

Авторы выражают благодарность РНФ (16-13-10117) за финансовую поддержку.

Селективное концентрирование серебра (I) из растворов сложного состава сульфозетилированными полиаминоэтиролами

Алифханова Л.М.к.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет 620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д.22

alifkhanova@rambler.ru

Для предварительного разделения и концентрирования следов элементов при их определении в сложных по составу объектах широко применяются сорбционные методы. Несмотря на существующее разнообразие комплексобразующих сорбентов, работы по улучшению их сорбционных, механических и других характеристик, устранению их недостатков продолжаются и в настоящее время.

Исследуемые сорбенты представляют собой сульфозетилированные полиаминоэтиролы (СЭПАС) с различными фиксированными степенями замещения атомов водорода аминогруппы от 0.5 до 1.0. Синтез сорбентов описан в [1].

Исследовано влияние различных факторов (как условий сорбционного эксперимента, так и свойств сорбента) на селективность извлечения ионов серебра(I), меди(II), кадмия(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кальция(II), стронция(II), магния(II) и бария(II) в статических и динамических условиях. Установлено, что в аммиачно-ацетатном буферном растворе СЭПАС выступает как сорбент для селективного извлечения ионов серебра(I), наибольшее мешающее влияние оказывают ионы меди(II). Сорбция остальных ионов металлов незначительна. Показано, что с увеличением степени модифицирования СЭПАС увеличивается селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к меди(II) в статических условиях. При pH 6.0 значения коэффициентов селективности увеличиваются от 35.1 до 268.

При извлечении ионов металлов в динамических условиях также наблюдается закономерность увеличения селективности сорбции серебра (I) при увеличении степени сульфозетилирования полиаминоэтирола в присутствии ряда мешающих ионов переходных и щелочноземельных металлов. Проведена математическая обработка моделями Томаса, Адамса-Бохарда и Юна-Нельсона динамических выходных кривых сорбции ионов серебра (I) и меди (II) СЭПАС, определены значения параметров сорбции, в том числе значения констант скорости и динамической емкости.

При разработке методики определения ионов серебра (I) в реальных объектах выявлены оптимальные значения параметров, позволяющих варьировать селективность сорбции серебра (I) по отношению к мешающим ионам металлов СЭПАС в динамических условиях: природа и pH буферного раствора, скорость пропускания раствора и навеска сорбента.

Проведена апробация СЭПАС 1.0 для определения серебра (I) в питьевых водах в динамических условиях. Показана возможность использования сорбента для количественного концентрирования серебра (I). В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что сорбенты на основе сульфозетилированного полиаминоэтирола являются перспективными материалами для селективного концентрирования серебра (I) из растворов сложного состава.

Петрова Ю. С., Алифханова Л. М. к., Неудачина Л. К. [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 9. – С. 1211–1216.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00110 мол_а.

Использование Mg,Al- и Zn,Al-слоистых двойных гидроксидов для извлечения и сорбционного концентрирования тяжелых металлов и фенолов

*Булатова Е.В., Петрова Ю.Ю., Севастьянова Е.В., Маханова М.И.,
Ишимеева Э.М., Перфильева Ю.А.*

Сургутский государственный университет, Сургут, yyp.71@mail.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также известные как гидроталькитоподобные материалы, относят к классу двумерных анионных глин, имеющих слоистую структуру типа брусита. Научный интерес к ним в последнее десятилетие связан с легкостью их модифицирования, поскольку состав катионов в гидроксидных слоях и анионов в межслоевом пространстве можно варьировать в широких пределах, что позволяет использовать их не только для сорбционного извлечения и концентрирования, но и для деградации сорбатов непосредственно в фазе сорбента.

В данной работе были синтезированы Zn,Al- и Mg,Al-СДГ в хлоридной, нитратной и карбонатной формах с разным соотношением Zn:Al и Mg:Al методом соосаждения из соответствующих солей при pH 8-9, а также алкоксидным и безалкоксидным золь-гель методами. Полученные образцы характеризовали методами рентгено-фазового и рентгено-флуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии.

Наиболее эффективными сорбентами для извлечения кобальта(II) были выбраны Mg,Al-СДГ, полученные соосаждением и безалкоксидным методом с соотношением Mg:Al равным 4 и 2 соответственно. Критериями выбора явились максимальная сорбционная емкость и константа скорости сорбционного процесса. Было показано также, что сорбционные свойства выбранных образцов увеличиваются после их кальцинирования при 400°C. По отношению к другим катионам тяжелых металлов выбранные образцы также демонстрируют хорошие сорбционные свойства. Например, сорбционная емкость меди(II) составила около 200 мг/г, а никеля(II) – 100 мг/г.

Фотодеградационные свойства Zn,Al-СДГ изучали по отношению к фенолу, сульфосалициловой кислоте, гидрохинону и 2,4,5-трихлорфенолу. Кинетика процесса фотодеградации подчиняется модели Лэнгмюра-Хиншельвуда. Было показано, что время полураспада фенола составляет 5 ч для Zn₂Al-СДГ в хлоридной и 1.5 ч для Zn₄Al-СДГ в карбонатной формах. Кроме того, после кальцинирования этих образцов при 400°C время полураспада и энергия запрещенной зоны уменьшаются, а приведенная константа фотокатализа увеличивается. Однако, сорбционная емкость изученных Zn,Al-СДГ по отношению к фенолу и его производным была низкой. Поэтому был синтезирован гибридный композит Zn,Al-СДГ–активированный уголь, который продемонстрировал высокую сорбционную емкость к фенолу.

Молекулярный импринтинг красителей и фенолов в белок, иммобилизованный на поверхности кремнезема

Булатова Е.В.¹, Таныкова Н.Г.¹, Петрова Ю.Ю.¹, Беклемишев М.К.²

¹*Сургутский государственный университет, г. Сургут*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

bulatova_e_v@mail.ru

Молекулярный импринтинг – один из распространенных способов получения полимерных матриц с полостями (отпечатками) для селективного связывания целевых молекул (темплатов). Однако для подобных матриц характерно образование достаточно большого числа неэффективных сайтов распознавания, расположенных в массе полимера, что затрудняет массоперенос к ним молекул аналита. Возможным решением данной проблемы является синтез молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) в виде тонких пленок на поверхности носителей (например, силикагеля).

В данной работе были получены молекулярно-импринтированные белки, ковалентно (с помощью карбодииимидной сшивки) или нековалентно (в присутствии полиэлектролитов: полиэтиленimina и полиаллиламина) иммобилизованные на поверхности кремнезема с привитыми иминодиацетатными и 2-карбоксиэтил группами для сорбционного концентрирования органических темплатов (метиленового синего, бромтимолового синего и гидрохинона). Ковалентно иммобилизованный бычий сывороточный альбумин или нековалентно иммобилизованный его полиэлектролитный комплекс в присутствии темплата сшивали глутаровым альдегидом до или после иммобилизации. Оптимизацию условий сшивки глутаровым альдегидом проводили варьируя концентрации глутарового альдегида, полиэлектролита и белка, а также величину pH среды. Критериями выбора служили максимальный импринтинг-фактор и сорбционная емкость, для определения которых проводили повторное связывание темплатов на отмытых и высушенных образцах. Кинетика сорбции большинства образцов подчиняется модели псевдо-второго порядка, при этом у сшитых образцов константа скорости на 1-2 порядка выше, чем у несшитых.

Ожидалось, что будут выявлены системы (носитель – биополимер – темплат или носитель – биополимер – темплат – полиэлектролит), в которых будет наблюдаться молекулярный импринтинг (т.е. импринтинг-фактор будет выше единицы). Однако импринтинг фактор достиг 1.5-1.8 только в случае ковалентной иммобилизации белка (бычьего сывороточного альбумина) с последующей сшивкой глутаровым альдегидом в присутствии в качестве темплатов метиленового синего и гидрохинона; и 7.3 в случае нековалентной иммобилизации комплекса белок-полиаллиламин в присутствии бромтимолового синего. Однако в последнем случае степень извлечения была низкой (до 20%), а высокий импринтинг фактор после повторной отмывки не воспроизвелся.

Некоторые из полученных сорбентов имели более высокую селективность и/или показали более высокую степень связывания темплата, чем существующие молекулярно-импринтированные сорбенты на основе неорганических полимеров. Так, сорбционная емкость ковалентно иммобилизованных молекулярно-импринтированных белков достигала 600.5 мкг/г метиленового синего и 37.9 мкг/г гидрохинона, а нековалентно иммобилизованных – 1 мг/г бромтимолового синего. Молекулярно-импринтированный белок, нековалентно иммобилизованный в присутствии полиаллиламина более селективно извлекает бромтимоловый синий, по сравнению с бромкрезоловым пурпурным, бромфеноловым красным и крезоловым красным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-50089).

Сорбционное концентрирование и ВЭЖХ-МС определение метил-, этил- и пропилфосфоновой кислоты с помощью пористого графитированного углеродного сорбента Hypercarb

*Гончарова Е.Н., Семенова И.П., Статкус М.А., Цизин Г.И.
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, goncharova.betty@ya.ru*

Одним из самых опасных представителей химического оружия (ХО) являются нервно-паралитические отравляющие вещества (зарин GB, зоман GD, ви-икс VX). Согласно Конвенции о запрещении химического оружия (КХО) запрещены производство, накопление и применение ХО. Важным аспектом КХО является определение ХО и их продуктов распада в образцах, взятых с мест предполагаемого заражения ХО. Фосфорорганические нервно-паралитические отравляющие вещества (ФОВ) при попадании в окружающую среду или организм человека, подвергаются гидролизу до соответствующих алкилфосфоновых кислот. Продукты разложения ФОВ относительно стойкие и значительно менее токсичные, чем исходные вещества и являются маркерами применения или хранения ФОВ.

Для идентификации ФОВ и продуктов их разложения в основном применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию с использованием масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС), как правило, в обращенно-фазном варианте. Однако определение алкилфосфоновых кислот является непростой задачей. Основной проблемой является очень слабое удерживание алкилфосфоновых кислот. В литературе встречаются сообщения о разделении подобных аналитов на пористом графитированном углероде Hypercarb, с использованием карбоновых кислот, однако время удерживания наиболее гидрофильных соединений близко к мертвому. Для решения этой проблемы нами предложено в качестве подвижной фазы использовать водный раствор муравьиной кислоты, разделение проводить в градиентном режиме, повышая концентрацию муравьиной кислоты. Перед инъекцией образца мы проводили уравнивание колонки водой, не содержащей муравьиную кислоту; сразу после инъекции ступенчато повышали концентрацию муравьиной кислоты. Подобный градиент позволяет существенно увеличить время удерживания аналитов по сравнению с литературными данными. Установлено, что повышение концентрации муравьиной кислоты в элюенте выше 0,1% и увеличение времени уравнивания колонки выше 15 минут не приводит к изменению коэффициентов удерживания. Данный градиент позволяет полностью разделить все исследованные в работе аналиты, разрешение пиков пары метил- и этил- фосфоновых кислот составило 0,94, а пары этил- и пропил- фосфоновых кислот – 1,52. Удалось снизить пределы обнаружения алкилфосфоновых кислот при ВЭЖХ-МС определении в 1.5-2 раза по сравнению с изократическим элюированием раствором муравьиной кислоты.

При концентрировании подобных аналитов в основном используют упаривание в токе азота при невысоких температурах, что занимает достаточно много времени. Для решения этой проблемы нами предложено проводить сорбционное концентрирование на том же сорбенте Hypercarb. Перед сорбцией мы проводили кондиционирование колонки водой, после в колонку подавали водный раствор, аналитов. Далее проводили десорбцию раствором формиата аммония в воде. Установлено, что 1 мл 0,13 мМ раствора формиата аммония достаточно для количественной десорбции аналитов. В результате данной процедуры коэффициент концентрирования составил 5, а снижение пределов обнаружения по сравнению с прямым ВЭЖХ-МС анализом составило 3 – 5 раз.

Модель сольватационных параметров Абрахама как инструмент описания удерживания в ВЭЖХ: применение к системам «углеродный сорбент Нуперcarb – субкритическая вода»

*Горбачева С.Ю., Гончарова Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И.
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, goncharovae.n@mail.ru*

Предсказание удерживания аналитов в ВЭЖХ системах – важная задача современной хроматографии. Одним из хорошо зарекомендовавших себя инструментов для этих целей является так называемая модель сольватационных параметров Абрахама [1]. Модель позволяет предсказывать удерживание органического соединения в хроматографических системах, его сорбцию и десорбцию в ходе сорбционного концентрирования, межфазное распределение в ходе жидкость-жидкостной экстракции. Модель основана на разделении взаимодействий «аналит-сорбент-растворитель» на пять основных типов: взаимодействия «диполь-диполь», «диполь-наведенный диполь», взаимодействия с образованием водородных связей в качестве донора и акцептора протона, и обобщенные «гидрофобные» взаимодействия, коррелирующие только с объемом молекулы аналита. Для осуществления прогноза удерживания необходимо вначале охарактеризовать интересующую исследователя систему (хроматографическую, сорбционную, экстракционную) в рамках данной модели, то есть получить данные об удерживании набора тестовых соединений, и, затем, методом множественной линейной регрессии рассчитать набор из пяти параметров системы, характеризующих вклад каждого взаимодействия в удерживание.

В нашей научной группе ведется изучение возможности сорбционного концентрирования и ВЭЖХ разделения аналитов на пористом графитированном сорбенте Нуперcarb, с использованием субкритической воды в качестве элюента. В связи с этим мы провели изучение сорбционной системы «Нуперcarb-субкритическая вода» в рамках модели сольватационных параметров. В качестве тестовых соединений выбраны ароматические и алифатические соединения, содержащие следующие функциональные группы: гидроксил, галоген, карбоксильная, карбонильная, аминогруппа, нитрогруппа; всего более 30 тестовых соединений. Рассчитаны параметры сорбционных систем при трех температурах (150, 175 и 200°C) и при трех концентрациях ацетонитрила в воде (0, 10 и 20%). Наибольший вклад в удерживание вносят объемные характеристики молекул, способность к участию в водородных связях в качестве основания, а также взаимодействие посредством дисперсионных сил. Показано хорошее соответствие экспериментальных значений коэффициентов емкости аналитов теоретическим, рассчитанным при помощи основного уравнения модели по найденным нами параметрам. Модель проверена на устойчивость с использованием статистической процедуры bootstrapping. Полученные данные использованы для прогноза эффективности десорбции фенолов, фталатов и анилинов с сорбента Нуперcarb субкритической водой в различных условиях.

1. Vitha M., Carr P., *The chemical interpretation and practice of linear solvation energy relationships in chromatography*, Journal of Chromatography A, 1126 (2006) 143–194.

Изучение влияния pH и природы полиэлектролита на сорбцию пероксидазы хрена в стеклянных мультикапиллярах

Жаркова И.С., Жангазиева Г.Г., Горячева И.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов,

e-mail: Zharkova_i.s@mail.ru

Разработка новых биосенсорных систем позволяет предложить новые варианты анализа для целей здравоохранения и охраны окружающей среды.

В данной работе использовали пероксидазу хрена (ПХ) как модельный белок, а в качестве матрицы для иммобилизации фермента использованы стеклянные мультикапилляры, как модель фотонно-кристаллического волновода. При создании диагностических систем необходимо разработать оптимальные условия сорбции белков, а ПХ - это дешевый легкодоступный фермент, активность которого легко определить реакцией с хромогенным субстратом.

Иммобилизация ПХ на поверхности различных материалов (пластик, стекло и т.д.) широко применяется при разработке различных форматов анализа. В плане применения ПХ в качестве активных компонентов биосенсоров и метки в иммуноферментном анализе перспективным является сорбция фермента на полиэлектролитных слоях.

Целью работы является изучение сорбции ПХ на катионных (полидиаллилдиметиламмоний хлорид, полиэтиленимин) и анионном (полистиролсульфонат натрия) полиэлектролитных слоях, полученных по технологии послойного нанесения, позволяющим создавать стабильные пленки заданной толщины. Выбор данных полиэлектролитов связан с их широким использованием в технологии послойного нанесения. Изучено влияние природы полиэлектролитов и pH в диапазоне 5.0-9.5.

Показано, что более эффективная сорбция ПХ наблюдается для слоя полидиаллилдиметиламмоний хлорида.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00229).

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ 4-НИТРОФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАГНИТНЫМ СОРБЕНТОМ ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ В СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ

*Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Санникова Н.Ю., Богдаев А.А.,
Проскурякова Е.Д., Логачева Ю.С.*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж,
goubinne@mail.ru*

Предложен способ получения сорбента для извлечения и концентрирования фенолов с применением магнитных наночастиц (МНЧ) оксида железа (Fe_3O_4), инкапсулированных в сверхсшитый полистирол, который синтезировали суспензионной полимеризацией в две стадии. МНЧ получали смешением FeCl_3 и FeSO_4 в деионизированной воде при барботировании реакционной смеси азотом. Полученные частицы промывали сначала абсолютным этиловым спиртом, затем толуолом, в котором их консервировали.

На первой стадии поливиниловый спирт растворяли в воде. Далее добавляли инициатор полимеризации – перекись бензоила и смесь 4-хлорстирола, стирола и дивинилбензола в соотношении 1:1:1, суспензию Fe_3O_4 в толуоле, который также является порообразователем. Реакционную смесь 30 минут выдерживали под действием ультразвука. Далее нагревали до 80°C и перемешивали механически 12 часов. Полученные частицы Fe_3O_4 , покрытые хлорполистиролом, извлекали с помощью магнита, промывали теплой бидистиллированной водой и смесью этиловый спирт – ацетон в соотношении 1: 1 и снова дистиллированной водой.

На второй стадии проводили сшивку хлорполистирола на поверхности МНЧ. Частицы Fe_3O_4 , покрытые хлорполистиролом, помещали в раствор FeCl_3 в дихлоэтаноле и интенсивно перемешивали 20 мин, затем еще 10 часов при $70 - 75^\circ\text{C}$.

Частицы Fe_3O_4 , покрытые сверхсшитым полистиролом ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПС}$), извлекали магнитом, промывали смесью соляной кислоты, этанола и бидистиллированной воды (1:10:10) и высушивали.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что размер частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПС}$ составляет 15 – 90 нм, средний размер – 65 нм.

Изучена сорбция 4-нитрофенола на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПС}$ и Fe_3O_4 . На чистом Fe_3O_4 извлекается 58 % 4-нитрофенола, при этом на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПС}$ степень извлечения достигает 96 %. Коэффициент концентрирования составил 725. Наиболее полное извлечение достигается при pH 3 – 4. Наибольшие значения коэффициентов корреляции ($r^2 = 0,970 - 0,998$) установлены при представлении изотермы сорбции согласно уравнению Фрейндлиха.

Десорбцию 4-нитрофенола проводили 5 % раствором аммиака.

Разработан способ динамического концентрирования 4-нитрофенола с применением установки оригинальной конструкции, включающей перемешивание сорбента с применением магнитного поля. Оптимизированы условия динамической сорбции (скорость пропускания и масса сорбента). При изучении сорбционных свойств сорбента в динамическом режиме устанавливали объем до проскока $V_{10\%}$ (cm^3) и динамическую обменную емкость.

Способ концентрирования 4-нитрофенола применен для анализа модельных сред и вод рыбохозяйственного назначения. Относительная ошибка определения не превышала 11 %, предел обнаружения составил 0,1 мкг/л.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ВИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ СОРБЕНТА SILOSORB SPH C18

*Данилова Т.В.¹, Дженлода Р.Х.¹, Малофеева Г.И.¹, Карандашев В.К.², Шкинев В.М.¹,
Спиваков В.М.¹*

*¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
г. Москва, Danilova_tatiana@mail.ru*

*²Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Московская область, Черноголовка.*

Сорбционные методы концентрирования РЗЭ широко используется в аналитической химии. В настоящее время для концентрирования используют набивные колонки, патроны (имеющие размеры зерен сорбентов диаметром 40 – 100 мкм). Повышение эффективности

сорбента может быть достигнуто путем использования более мелкозернистых сорбентов, за счет увеличения поверхности контакта. Однако, использование мелкозернистых сорбентов в колонках вызывает значительное гидравлическое сопротивление. Поэтому в работе было предложено для целей выделения РЗЭ применение ультразвуковых суспензионных колонок с разрыхленным слоем сорбента. Использование данных колонок позволяет применять сорбенты размером 5-10 мкм, а за счет действия ультразвукового поля увеличивается массоперенос аналитов между жидкой фазой и фазой сорбента, а также ультразвук способствует удерживанию сорбента в потоке жидкости. Ранее [1] использовали сорбцию РЗЭ в ультразвуковом поле при их определении в винах с использованием сорбентов Диасорб-130-ИДК и других.

В данной работе впервые использовали модифицированный ди-2-этилгексил фосфорной кислотой сорбент SILOSORB SPH C18, как в классическом варианте проведения процесса, так и с ультразвуковой колонкой с разрыхленным слоем сорбента для выделения следовых количеств РЗЭ из водных растворов и различных вин. Приведена методика модификации сорбента. В качестве образцов использовали вина столовое сухое белое Алиготе (Легенда Крыма) 2014, Крым, Бахчисарайский р-н, с.Долинное и красное сухое вино Barolo Franco Serra (Бароло. Франко Серра. Италия) 2009.

Показано, что использование от 20 до 50 мг сорбента, позволяет добиться полного извлечения РЗЭ. Полная десорбция элементов достигается с помощью 2М HNO₃ или 6М HCl. Определение элементов в элюате проводили методами ИСП-МС и ИСП-АЭС.

1. Р.Х. Дженлода, В.М. Шкинев, Т.В. Данилова, З.А. Темердашев, В.К. Карандашев, Б.Я. Спиваков, Суспензионные колонки с удерживаемыми в ультразвуковом поле зернистыми сорбентами для выделения и определения редкоземельных элементов в винах. Журнал аналитической химии. (2015) Т.70, № 12, С. 1264-1270.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (проект No 16-03-00106).

ГЛАУКОНИТ КАК СОРБЕНТ НА НЕКОТОРЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I., doroninsu@mail.ru

Глауконит – природный минерал, алюмосиликат непостоянного состава с условной химической формулой $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2 [Si_3AlO_{10}] (OH)_2 \times nH_2O$. В работе исследованы образцы глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области.

Методом СЭМ изучена морфология глауконита. Установлена слоистая, наноструктурная поверхность зерен, образованная чешуйками различной формы и размеров (от 100 до 1000 нм). Определен макро- (масс. %: Al_2O_3 – 15,1; SiO_2 – 46,4; Fe_2O_3 – 19,5; K_2O – 14,2; CaO – 4,6), микроэлементный (масс. %·10⁻³: Mn – 5,63; Co – 4,26; Cu – 2,10; Zn – 4,60 и др.) и фазовый состав, проведен термогравиметрический анализ глауконита.

Установлены адсорбционные характеристики глауконита: удельная поверхность – 19,7 м²/г, общий объем пор – 0,013 см³/г, средний диаметр микропор – 3,2 нм. Распределение пор по диаметрам (метод БЭТ) составило соответственно 2,0 – 10 нм (52%), 10 – 20 нм (34%), более 20 нм (14%). Дана интерпретация полученным изотермам.

В статических условиях исследована сорбция лекарственных веществ (тетрациклина, доксициклина, дротаверина, анаприлина, амброксола) с учетом состояния сорбатов в растворах (интервал pH 2 – 6). Величина сорбционной емкости для исследованных веществ составила: 2,01·10⁻³ ммоль/г (тетрациклин), 2,66·10⁻³ ммоль/г (доксициклин), 1,06·10⁻³ ммоль/г (амброксол), 1,08·10⁻³ ммоль/г (анаприлин), 4,27·10⁻³ ммоль/г (дротаверин). Основной сорбционный процесс протекает в первые 5 минут сорбции, что указывает на преобладание физической адсорбции.

Построены изотермы сорбции тетрациклина на глауконите при трех температурах, которые описываются уравнением Ленгмюра, и рассчитаны основные термодинамические параметры (таблица). На примере тетрациклина показана возможность применения глауконита для доочистки сточных вод фармацевтических производств с последующей термической регенерацией сорбента.

Таблица – Некоторые характеристики сорбции тетрациклина на глауконите

Температура, К			Температура, К			-ΔH, кДж/моль	-ΔG ₂₉₃ , кДж/моль	ΔS ₂₉₃ , Дж/моль·К
293	303	313	293	303	313			
Константы сорбции K·10 ³ , л/моль			CЕ _∞ ·10 ⁻⁵ , моль/г					
5,95	7,30	11,0	2,08	2,26	2,38	15,1	21,2	123,75

Изучена сорбционная способность глауконита к катионам тяжелых металлов: Fe(III), Mn(II), Zn(II) и Cu(II) в статическом режиме. Максимальная обменная емкость исследуемого сорбента достигается при pH 6,0. Величины сорбционной емкости для исследованных ионов варьируют в пределах 0,1 – 0,3 ммоль/г. Характер изотерм сорбции (тип Ленгмюра) подтверждает мономолекулярный характер сорбции указанных катионов металлов в интервале концентраций сорбатов 20 – 200 мг/л.

Исследована кинетика сорбция глауконитом ионов металлов из смешанных 1%-ных растворов солей Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cr(III) и Zn(II). Установлено, что исследованные ионы сорбировались, преимущественно, в первые 30 минут. При этом лучше всего сорбировались ионы свинца (более 4%) и цинка. Последние можно эффективно концентрировать на дешевом природном сорбенте с последующим ААС определением.

Концентрирование токсичных элементов из растворов отработанных автомобильных катализаторов с помощью S,N-содержащего сорбента с последующим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра

Еськина В.В.^{а,б}, Дальнова О.А.^{а,б}, Барановская В.Б.^{а,в}, Карпов Ю.А.^{а,в}

^а НИТУ «МИСиС», Ленинский пр., 4, 119049, Москва, Россия, vasilina92@mail.ru

^б АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Б.Толмачевский пер., 5, стр. 1, 119017, Москва, Россия

^в Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Ленинский пр., 31, 119991, Москва, Россия

Экологические требования, предъявляемые к автомобилям, привели к массовому оснащению их катализаторами выхлопных газов, содержащими значительное количество (до 2 – 5 кг/т) платиновых металлов (Pt, Pd, Rh). В связи с наличием дорогостоящих компонентов для автокатализаторов необходим замкнутый цикл «производство-сбор-переработка». Помимо основной аналитической задачи – сопровождения процесса рентабельного извлечения платиновых металлов с целью вторичного их использования, актуальной представляется задача по контролю токсичных элементов в самих отработанных автомобильных катализаторах (ОАК). В связи со сложившейся ситуацией с «утечкой» на рециклинг большей части ОАК за рубеж (трансграничных перевозках) необходимо получать точную информацию о содержании токсичных элементов в них (As, Bi, Cd, Sb, Se и Te).

В комплекс методов контроля ОАК, входят такие методы анализа как атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. С целью получения достоверных аналитических результатов все эти методы необходимо сопровождать стадией отделения и концентрирования, включающих сорбцию, экстракцию, и ряд других. Наиболее эффективным подходом к решению этой проблемы является применение новых серо-азот содержащих гетероцепных сорбентов, обладающих уникальными свойствами по групповому выделению токсичных элементов в пробах техногенного сырья.

Целью настоящей работы является разработка способа подготовки проб ОАК, с последующим определением атомно-абсорбционным методом анализа высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра.

С этой целью был синтезирован новый полимерный гетероцепной серо-азот-содержащий сорбент. Изучены кинетические особенности сорбции токсичных элементов, свойства сорбента в зависимости от кислотности раствора*. Так, синтезированный сорбент при кислотности раствора 0,1 М HCl позволил провести групповое концентрирование токсичных элементов As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в присутствии макрокомпонентов ОАК с максимальной степенью сорбции 80 % для их последующего определения в диапазоне $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-4}$ % масс. методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником спектра**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках Соглашения 16-13-10417 (в части*) и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках Соглашения 15-33-70037 (в части**).

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ ВОДА – АНИОННЫЙ ПАВ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА

Заболотных С.А.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, zabolotsveta@mail.ru

Исследовано влияние комплексообразующего органического реагента – бензотриазола (БТА), на фазовое состояние и экстракционные возможности водных расслаивающихся систем на основе анионных ПАВ: додецилсульфата натрия (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$) или алкилбензолсульфокислоты (АБСК, общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$), и неорганических кислот (серная или хлороводородная). Добавление БТА в системы расширяет интервал концентраций кислоты, в котором существует двухфазное жидкое равновесие. В системе на основе АБСК расслаивание наблюдается даже при отсутствии кислоты в смеси. По результатам физико-химического анализа выбраны оптимальные соотношения компонентов для исследования экстракционных возможностей систем (табл.).

Таблица

Концентрационные параметры проведения экстракции ($m_{БТА} = 0,4$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл)

№	Система	$m_{ПАВ}$, г	Интервал концентраций кислоты, моль/л	$V_{фазы\ ПАВ}$, мл
I	$H_2O - АБСК - HCl$	0,5	0,0–4,0	1,0
II	$H_2O - АБСК - H_2SO_4$	0,5	0,0–3,0	1,0
III	$H_2O - SDS - HCl$	0,6	0,5–6,0	2,0
IV	$H_2O - SDS - H_2SO_4$	0,6	0,5–4,0	2,0

Во всех системах фаза ПАВ мутная, вязкая, в отсутствие ионов металлов окрашена в светло-коричневый цвет; водная фаза прозрачная, бесцветная; между фазами наблюдается четкая граница раздела. До содержания кислоты 3,0 моль/л HCl и 1,5 моль/л H_2SO_4 в системах фаза ПАВ находится внизу. С увеличением концентрации кислоты наблюдается инверсия фаз. Смеси расслаиваются при комнатной температуре. В системах АБСК при концентрации кислоты более 2,0 моль/л HCl или 1,0 моль/л H_2SO_4 требовалось кратковременное (15 мин) нагревание до 75 °С. После расслаивания фазы разделяли и определяли содержание ионов металлов на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией.

В системе I количественное извлечение меди (II) (>90%) наблюдается в интервале концентраций кислоты от 0,0 до 0,75 моль/л. Кобальт (II), никель (II) и цинк (II) экстрагируются количественно в отсутствие и при минимальной концентрации кислоты. Максимальное извлечение железа (III) составило 73% при экстракции без кислоты.

Интервал концентраций кислоты в системе II, в котором наблюдается количественная (>90%) экстракция ионов меди (II), составил 0,0–0,2 моль/л. Никель (II), кобальт (II), цинк (II) и железо (III) извлекаются более чем на 90% в смесях без кислоты. Увеличение концентрации кислоты приводит к разрушению его комплексов металлов с реагентом и к резкому падению их степени извлечения.

В системе III количественная экстракция (>90%) наблюдается только для меди (II) при содержании кислоты 0,5 моль/л. Максимальное извлечение для кобальта (II) составило 53%, никеля (II) – 52%, железа (III) – 41%.

При замене кислоты на серную (система IV) извлечение ионов металлов снизилось: медь (II) – 87%, кобальт (II) – 62%, никель (II) – 49%, железо (III) – 35%.

Экстракция ионов металлов в двухфазных системах на основе солей четвертичного аммония с последующим спектрометрическим определением

Ильин Д.В., Смирнова С.В., Плетнев И.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический

факультет, Москва, e-mail: ilindv@analyt.chem.msu.ru

Жидкостная экстракция – важнейший метод разделения и концентрирования, часто являющийся неотъемлемым этапом подготовки образца к анализу. К его достоинствам относятся универсальность, доступность и простота выполнения. В то же время одной из важных тенденций развития современной аналитической химии является переход к «зеленой» химии, в частности, отказ от использования традиционных органических растворителей, имеющих ряд недостатков (горючесть, летучесть, токсичность и т.д.). В связи с этим перспективны новые экстракционные системы, позволяющие избежать применения традиционных органических растворителей. Актуально развитие и применение новых технических приемов проведения экстракции, обеспечивающих уменьшение анализируемых проб, расхода реагентов и т.д.

С этой точки зрения интересны двухфазные системы жидкость-жидкость, образующиеся в процессе экстракции *in situ* при добавлении к водному раствору органических солей. Образование новой, менее обводненной фазы обычно происходит под действием высаливающих агентов или при изменении температуры. Выбор органической соли, являющейся поставщиком катионов и анионов новой фазы, определяет свойства образующейся двухфазной водной системы (ДФВС), условия ее получения и возможность применения для экстракционного концентрирования.

В настоящей работе для получения ДФВС использовали галогениды четвертичного аммония: бромиды тетрабутиламмония (ТБАБ) и тетрагексиламмония (ТГАБ), хлорид бензетония (БХ). Разделение на две жидкие фазы в системе ТГАБ–вода не требует введения высаливающего агента и происходит в широком диапазоне температур; в случае ТБАБ и БХ необходим высаливатель.

ДФВС на основе солей четвертичного аммония использовали для экстракции ионов тяжелых металлов (Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Pb) в присутствии комплексообразующего реагента 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР). Для всех трех систем подобраны условия количественной экстракции (рН, концентрация ПАР, соотношение объемов водной и органической фаз), обеспечивающие групповое концентрирование металлов. Стоит отметить, что полученные с использованием высаливателя экстракты растворяются в воде, что облегчает последующее определение металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС).

Система ТГАБ – вода успешно применена для определения тяжелых металлов после концентрирования методом АЭС с микроволновой плазмой в пробах сточных и морских вод. Исследована возможность определения металлов после концентрирования в системах ТБАБ – вода – высаливатель и БХ – вода – высаливатель методами АЭС с индуктивно-связанной и микроволновой плазмой.

Двухфазная водная система на основе хлорида бензетония и N-лауроилсаркозината натрия для экстракционного концентрирования

Шаров А.В., Лысковцева К.А., Смирнова С.В., Ильин Д.В., Плетнев И.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, e-mail: ilindv@analyt.chem.msu.ru

Жидкость-жидкостная экстракция является одним из важнейших методов концентрирования и выделения веществ в аналитической химии. Значительное внимание в экстракции сейчас уделяется экологически «дружественным» подходам, исключающим использование традиционных органических растворителей с их хорошо известными недостатками.

Особый интерес представляют двухфазные жидкость-жидкостные системы на основе воды, ДФВС, образующиеся при добавлении к водным растворам аналитов органических солей (не обязательно ионных жидкостей). К достоинствам таких систем можно отнести возможность получения *in situ* в процессе экстракции, доступность, эффективность массопереноса. Поскольку даже менее обводненная из двух жидких фаз ДФВС – та, что отделяется от исходного раствора – содержит много воды, она является биосовместимой средой для биологически важных соединений и может использоваться для извлечения гидрофильных веществ, в том числе ионов металлов и их комплексов. Поскольку же объем этой возникающей фазы обычно намного меньше исходного, достигается существенное концентрирование. Можно ожидать, что удобные в обращении, эффективные, дешевые и безопасные ДФВС найдут широкое применение в аналитической химии.

В настоящей работе исследована ДФВС на основе N-лауроилсаркозината натрия и хлорида бензетония, служащих поставщиками относительно гидрофобных органических анионов и катионов, соответственно. Существенно, что оба исходных вещества легко доступны, они являются продуктами многотоннажного промышленного производства. ДФВС образуется при смешивании водных растворов исходных солей в молярном соотношении 1:1. Содержание воды в возникающей (менее обводненной) фазе составляет 68 мас.%. С использованием сольватохромного зонда – бетаинового красителя – по шкале Димрота–Райхардта оценена полярность этой фазы. Величина $E_T(30)$ составила $50.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для сравнения $E_T(30)$ этанола и воды составляет 52.4 и 63.1 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно).

Исследовано межфазное распределение разнообразных по природе и практически важных веществ – синтетических пищевых красителей (Тартразин, Желтый «солнечный закат», Азорубин, Красный 2Ж, Красный очаровательный АС, Зеленый прочный FCF); некоторых органических аналитических реагентов (нитрозо-Р соль, 8-гидроксихинолин, 4-(2-пиридилазо)резорцин) и их комплексов с металлами; белка гемоглобина. Изучено влияние pH, ионной силы, времени контакта фаз, соотношения компонентов ДФВС, объемов водной и органической фаз на экстракцию. Все исследуемые красители, а также нитрозо-Р соль, 4-(2-пиридилазо)резорцин и кобальт(II) в присутствии нитрозо-Р соли количественно переходят в возникающую фазу при pH 6.5-10.5. Степень извлечения гемоглобина не ниже 70% и не зависит от pH.

Метод пробоотбора органических пленок, находящихся на границе раздела фаз вода-воздух, с использованием полого цилиндрического пробоотборника

Казанцева^{1,2} И.В., Бабенко¹ И.С., Зувев^{1,2} Б.К.

¹ГБОУ ВО МО Государственный «Университет «Дубна», г. Дубна, МО, Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

KazantsevaIrinaVladimirovna@mail.ru

Одной из самых важных задач изучения воздействия антропогенного фактора на деятельность водных экосистем является индикация загрязнения, в том числе и нефтяного [1]. В работе предлагается принципиально новый метод пробоотбора нефтепродуктов, находящихся на границе раздела фаз вода-воздух, на основе зонда, выполненного из полого цилиндра [2]. Целью являлось изучение возможности применения зондов (пробоотборников) из различных материалов, с разными внутренними диаметрами, определяющими площадь поверхности воды, с которой отбирается органическая пленка. В работе использовались пробоотборники, имеющие диаметр 1,6 см, 0,7 см и 1,4 см, изготовленные из кварца и полипропилена.

Методика пробоотбора заключалась в погружении пробоотборника в воду, на которой находились органические вещества в виде пленки (в данной работе используется моторное масло 20W-20). Далее зонд медленно извлекался таким образом, чтобы уровень воды в пробоотборнике был выше уровня воды, с которой отбирается проба. При этом пленка осаждается на поверхности пробоотборника. Далее проводится смывание органики с внутренней поверхности зонда (растворитель тетрахлорметан). Анализ полученного раствора осуществляли методом окситермографии. Особенность заключается в том, что растворитель отгоняется за счет программируемого алгоритма введения лодочки в систему нагрева образца; тем самым аналитический сигнал формируется только органическим веществом пленки.

Для проведения количественного анализа был построен калибровочный график и обработаны полученные результаты. Градуировочная зависимость имеет линейный вид. При проверке адекватности калибровочной зависимости доказано, что данная модель может быть даже упрощена и пригодна для дальнейших расчетов.

При применении зондов из кварца для пробоотбора пленки моторного масла с водной поверхности полученные и рассчитанные значения концентраций различаются незначительно. Для полипропиленовых пробоотборников это различие существенно. Сделан вывод, что для качественного и количественного анализа нефтепродуктов в виде пленок на водной поверхности пригодны зонды из кварца.

Литература

1. Немировская И.А., Углеводороды в океане. М.: Научный мир. 2004. 14 с.
2. Патент на изобретение РФ. Способ для отбора пленок нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и устройство для его осуществления. № 2604843.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03-00854

**Сорбция и концентрирование азокрасителей на
магнитных наночастицах магнетита, модифицированных
хитозаном**

Казимирова К.О., Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет, имени
Н.Г.Чернышевского, г. Саратов kazimirova-ks@mail.ru*

В настоящее время синтетические азокрасители широко применяют для придания привлекательного товарного вида синтетическим, природным тканям и полимерным материалам, изделиям из кожи, косметическим препаратам, кондитерским изделиям и напиткам. Число разрешенных к применению синтетических красителей невелико, их часто фальсифицируют, поэтому необходим контроль содержания таких красителей в различных объектах. Другая проблема – удаление синтетических красителей из сточных вод предприятий, производящих указанные продукты. Одним из новых видов сорбции, применяемых для концентрирования органических соединений, является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основанная на использовании уникального квантового явления - суперпарамагнетизма ферритмагнитных наночастиц, если их размеры меньше размера магнитного домена. Магнитные свойства таких наночастиц возникают только при воздействии на них внешнего магнитного поля и исчезают при его удалении, что позволяет быстро отделять сорбент от матричного раствора. Нами в качестве такого наноматериала были выбраны магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита. Известно, что они необычайно реакционноспособны, поэтому быстро агрегируют и теряют свои уникальные квантово-химические свойства. Поэтому МНЧ стабилизируют модифицируя их поверхность, что одновременно улучшает сорбцию аналитов. Защиту и модификацию поверхности в нашем случае обеспечивали адсорбцией на поверхности наномагнетита катионного полиэлектролита – хитозана (CS). Выбор хитозана был обусловлен наличием в его структуре большого числа аминогрупп, которые способны взаимодействовать с азокрасителями как за счет образования Н-связи, так и электростатически с сульфогруппой красителя за счет протонирования аминогруппы в кислой среде. Выполнение работы включало синтез МНЧ, их модификацию хитозаном и сорбцию синтетических красителей. Количество сорбированного красителя определяли спектрофотометрически по его остаточному содержанию в маточном растворе методом градуировочного графика. В качестве синтетических красителей использовали анионные азокрасители Е-110, тропеолин 0, тропеолин 000. Синтез МНЧ Fe_3O_4 проводили методом соосаждения солей железа (II) и (III) в соотношении 1:2, соответственно, в щелочной среде (рН 9-14) в атмосфере азота на автоматизированной оригинальной установке. Использовали МНЧ как со свободными молекулами хитозана, так молекулами, сшитыми глутаровым альдегидом. Размер и дзета-потенциал МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}$ получали методом динамического рассеяния света на наносайзере Zetasizer Nano-Z. Размер также контролировали методом ПЭМ (7 ± 2 нм с толщиной оболочки 3.0 ± 1.0 нм). Модификацию поверхности МНЧ подтверждали также методом ИК-спектроскопии. В статических условиях изучена зависимость степени сорбции красителей от нескольких параметров (рН, времени контакта, концентрации красителя, массы сорбента). Установлено, что степень сорбции при рН 4-5, в зависимости от природы азокрасителя, варьирует в интервале 88-94%. Полученные результаты будут использованы для разработки методики количественного определения азокрасителей в пищевых продуктах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704)

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАМИ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Капитанова Е.И., Черненко Ю.А., Лопунова К.Я., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, Мира, 19 e-mail: bagazeeva.e@gmail.com*

Для решения проблемы определения микроколичеств ионов металлов в различных объектах широко применяется разделение и концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов. Важным требованием, предъявляемым к таким материалам, является высокая селективность. Ранее показано¹, что материалы на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана позволяют избирательно извлекать ионы меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава. Целью настоящей работы являлось изучение сорбции хлоридных комплексов золота (III) N-2-сульфоэтилхитозанами с различными степенями замещения атомов водорода аминогрупп (СЭХ 0.3, 0.5, 0.7, 1.0) при совместном присутствии.

Эксперимент выполнен в статических условиях методом ограниченного объема в интервале pH 0.5-5.0 и в динамических условиях путем пропускания раствора через концентрирующий патрон с сорбентом. Концентрации золота (III) и сопутствующих ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), кадмия (II) и цинка (II) в исходных растворах составляли $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Содержание иона металла в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6.

В результате статического эксперимента получены зависимости степени извлечения от кислотности среды. Установлено, что извлечение золота (III) сорбентами на основе N-2-сульфоэтилхитозана является максимальным при pH исходного раствора, равном 4.0. В этих условиях достигается степень извлечения золота (III), равная 98 % (СЭХ 1.0). Наибольшим мешающим влиянием при сорбции золота (III) обладают ионы цинка (II) и меди (II), однако степень извлечения во всем исследуемом диапазоне pH не превышает 6 %. Соответствующие значения коэффициентов селективности $K_{Au/Zn}$ с увеличением степени сульфотиоэтирования от 0.3 до 1.0 возрастают от 930 до 1203.

Установлено, что в динамических условиях тенденция к селективному отделению золота (III) от сопутствующих ионов металлов усиливается. В частности при pH 2.0 реализуется динамическая обменная емкость по золоту (III), равная 0.14 ммоль/г, в то время как ионы меди(II), кобальта(II), никеля (II) и цинка(II) в условиях эксперимента не извлекаются. Проведена математическая обработка полученных динамических выходных кривых сорбции золота (III) СЭХ моделями Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона. Определены модели, наилучшим образом описывающие полученные зависимости. В результате математической обработки рассчитаны практически значимые параметры, такие как константа скорости сорбции, время, необходимое для выхода 50 % сорбата и значения динамической емкости СЭХ.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что N-2-сульфоэтилхитозаны являются перспективными материалами для разработки методики селективного концентрирования золота (III) из объектов сложного состава.

Литература:

1. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al.
// *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**, 696.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00110 мол_а.

ПРОБОПОДГОТОВКА БИОМАССЫ ДЛЯ АНАЛИЗА РЯДА МЕТАБОЛИТОВ ЦИАНОБАКТЕРИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛ-АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*О.А. Кельцьева*¹, *Е.Н. Чернова*², *Я.В. Русских*², *Н.В. Краснов*¹, *В.А. Островский*^{2,3}, *Е.П. Подольская*^{1,2}, *З.А. Жаковская*²

¹ФГБУН Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург. ² Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург. ³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург. E-mail: keltcieva@gmail.com

При хромато-масс-спектрометрическом анализе метаболитов цианобактерий, в том числе микроцистинов (МС), из биомассы фитопланктона возникает необходимость специальной подготовки пробы, поскольку твердые образцы не могут быть напрямую исследованы хроматографическими методами. Для извлечения МС из биомассы в жидкую фазу широко используется ультразвуковая экстракция с применением, в основном, водно-спиртовых смесей. Однако в этом случае наряду с извлечением определяемых веществ в экстракт также могут переходить и матричные соединения, в том числе тяжелые молекулы белковой природы. При хромато-масс-спектрометрическом анализе наличие таких соединений в образцах приводит к загрязнению оборудования и значительному снижению чувствительности метода, а при соэлюировании с аналитами может негативно влиять на процесс их ионизации.

В данной работе нами была подобрана процедура пробоподготовки не только для предварительной очистки образца фитопланктона, но и для максимального концентрирования исследуемых метаболитов по выбранным группам соединений, а так же проведено фракционирование образцов экстрактов (аналитов) с применением металл-аффинных сорбентов, представляющих собой коллапсированные монослои стеарата меди (II), полученные по методу Ленгмюра-Блоджетт.

В результате работы было показано:

- предварительная обработка сухой лиофилизированной биомассы 100% ацетонитрилом позволяет избавиться от значительного количества примесных соединений с высокими массами в последующих экстрактах;
- использование при экстракции водно-ацетонитрильных смесей вместо водно-метанольных дает возможность значительно повысить суммарное количество извлекаемых МС (до 25% от обычно используемой методики). При этом в экстрактах практически отсутствуют соединения высоких масс. Варьирование количества органического растворителя в смеси позволяет целенаправленно влиять на соотношение извлекаемых вариантов микроцистинов;
- фракционирование экстрактов методом металл-аффинной хроматографии на сорбенте содержащим Cu(II) позволяет отделять метаболиты цианотоксинов от ранее соэкстрагированных органических веществ, в том числе маскирующих соединений. В ходе последовательной элюции 5% водным аммиаком, 5% аммиаком в 70 % водном ацетонитриле, 0,5% водным пиперидином, 70% водным ацетонитрилом получали разделение МС и соединений близких масс по фракциям, что было подтверждено MALDI-MS-MS анализом (Axima Performance, Shimadzu).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00737 мол_а

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Крылов В. А.

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, k658995@mail.ru*

Наукометрические исследования показывают, что микроэкстракционное (МЭ) концентрирование является одной из наиболее развиваемых областей аналитической химии [1]. Последние годы отмечены появлением новых разновидностей МЭ- концентрирования. В твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) – это применение наносорбентов и их комбинация с магнитными носителями. Появилась проточная ТФМЭ концентрирование с игольчатым концентратором. Весьма перспективным является оригинальный метод лазерной десорбции концентрата, примененный в масс-спектрометрическом определении токсикантов. В ЖФМЭ появились новые методы эмульгирования экстрагентов, основанные на температурном пересыщении, применении поверхностно-активных веществ и использовании газового диспергирования. Расширилось число применяемых экстрагентов. Для концентрирования полярных веществ и металлов нашли применение ионные жидкости. С разработкой оригинальных методов пробоотбора стало возможным применение «легких» экстрагентов. Расширился круг объектов, анализируемых с применением микроэкстракции. Кроме воды (59%) это пищевые продукты (21%), биологические жидкости (8%), объекты окружающей среды (4%), технические образцы (4%), фармацевтические препараты (3%). ЖФМЭ по темпам роста превосходит ТМФЭ. За десятилетие его доля увеличилась с 18% до 60%. По эффективности извлечения примесей летучих веществ ТФМЭ опережает жидкофазную микроэкстракцию. Возможности концентрирования труднолетучих веществ близки. Достигнутые пределы обнаружения находятся на уровне 0.0002–0.005 мкг/л. Диспергирование экстрагентов является основным методом повышения экспрессности концентрирования (59,4%), и опережает мембранное (20,8%), капельное (12%) и трехфазное (7,8%) концентрирование. ЖФМЭ предпочтительнее при концентрировании полярных и лабильных соединений. В ТФМЭ эти задачи решаются с использованием дериватизации аналитов. Дальнейшее совершенствование обоих методов связано с применением новых селективных экстрагентов и сорбционных покрытий, например, хирально активных фаз, новых ионообменников, иммуноаффинных и полимерных сорбентов, получаемых с применением иммерсионной печати. Решение проблемы микроэкстракции примесей из образцов биологического характера связано с разработкой новых биосовместимых экстрагентов и сорбентов для прямого определения аналитов, минуя стадию очистки проб. Безусловным требованием развития ТФМЭ и ЖФМЭ является полная автоматизация концентрирования примесей от их извлечения до введения в аналитический прибор. Наиболее информативный анализ веществ возможен сочетанием обоих методов концентрирования.

Библиографические ссылки

1. Мильман Б., Журкович И. Аналитика и биоаналитика на картах науки // Аналитика. 2013. № 2. С. 34–41.

Синтез и сорбционная способность мезопористых полимерных пленок на примере цветных органических аналитических реагентов

Мазильников А.И.¹, Михайлова А.В.², Давлетбаева И.М.¹

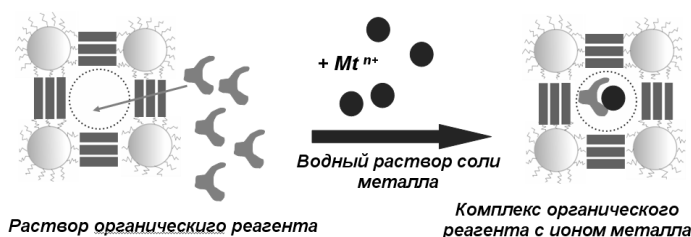
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, mazillove001@gmail.com

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

В последние годы широкое распространение в качестве твердой матрицы для сорбции неорганических и органических веществ нашли непрозрачные полимерные материалы, в состав которых входит ионообменники, закрепляющие адсорбат на поверхности. С применением этих материалов создаются и сенсорные оптические элементы (датчики) – основа для тест-методов, которые стали активно использоваться в экологических анализах. На практике перспективным подходом является применение прозрачных полимеров, позволяющих регистрировать аналитический сигнал как фотометрическими методами, так и спектрометрией диффузного отражения. В работе предложены оптически прозрачные мезопористые полимеры в качестве твердой фазы для равномерной сорбции и воспроизводимого определения органических веществ на примере окрашенных реагентов (красителей).

Синтез мезопористых полимеров основан на полиприсоединении 2,4-толуилنديизоцианата (ТДИ) к макроинициаторам анионной природы, представляющим собой блок-сополимеры оксида пропилена и оксида этилена, часть гидроксильных групп которого замещена на калий-алкоголятные. Было установлено, что на химическое строение полиизоцианатной составляющей и надмолекулярную организацию полимеров значительное влияние оказывают создаваемые реакционные условия. Определены способы осуществления полиприсоединения ТДИ по механизму, сопровождающемуся раскрытием изоцианатных групп по карбонильной составляющей с последующим образованием полиизоцианатных блоков ацетальной природы в компланарной *транс*-конфигурации (*O*-полиизоцианаты). Благодаря ячеистой геометрии надмолекулярной структуры в полимере формируются поры переходных размеров.

Полученные оптически прозрачные мезопористые полимерные материалы пластичны, устойчивы в различных химических средах, обладают комплексом уникальных свойств (при малом объеме имеют большую активную поверхность), эффективны для массовых химических анализов с приемлемыми экономическими затратами. Ниже представлена схема формирования пустот благодаря надмолекулярной ячеистой структуре и реакция комплексообразования органического хромофора с катионами металлов.



Поскольку в пищевой и фармацевтической промышленности применяются моноазокрасители, для изучения сорбционной способности полимеров выбраны модельные растворы с аналогичными реагентами-азокрасителями: групп арсеназо и оксихинолинов. Из природных красителей выбраны гумины. Предварительные опыты в статическом режиме сорбции показали, что полимеры обладают практически 100% сорбционной способностью в широком интервале pH.

Твердофазная экстракция нетканым материалом для тест-определения некоторых приоритетных загрязнителей вод

Данчук А.И., Махова Т.М., Грунова Ю.В., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии.

410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I, Alexandra-danchuk@yandex.ru

Загрязнение объектов окружающей среды приоритетными экотоксикантами органической и неорганической природы напрямую связано с состоянием здоровья человека. Низкие значения ПДК_{р-х}. (СанПиН 2.1.5.980-00) на металлы, (например для Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} – 0,01 ppm), или органические токсиканты (например, для фенолов – 1 ppb) требуют, с одной стороны надежного их определения, что сопряжено с высокой чувствительностью метода, с другой стороны, поиска новых подходов быстрого, экспрессного тест-определения таких аналитов.

Первая из указанных задач может быть решена для определения металлов применением селективного и высокочувствительного атомно-абсорбционного метода анализа с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА). Однако и в этом случае не для всех металлов возможно их определение с низкой погрешностью без предварительного концентрирования (ПДК_{р-х}: 1 ppb (Cu^{2+}), 6 ppb (Pb^{2+})).

Проблема концентрирования приоритетных загрязнителей также актуальна и для извлечения органических токсикантов, к которым относятся, в частности, *о*- и *п*-нитрофенолы. Для решения этой задачи в последние годы разрабатываются сорбенты на основе наноматериалов с высокой удельной поверхностью, например, нановолокна, полученные методом электроформования. Этот способ обладает рядом преимуществ, в частности, он прост в применении, дешев и позволяет, варьируя параметры формования, получать нановолокна с заданными характеристиками.

Решение второй из указанных задач заключается в создании тест-средств на основе наноматериалов с иммобилизованными селективными органическими красителями для колориметрического детектирования аналитов, образующих окрашенные соединения в результате реакций комплексообразования.

В настоящей работе реализован подход, заключающийся в сочетании предварительной твердофазной экстракции металлов (Pb(II), Cu(II)) наноматериалом (полиакрилонитрил, (ПАН), ацетат целлюлозы; получены на установке бескапиллярного электроформования «Elmarco™», Чехия) с последующим тест-определением аналитов непосредственно в фазе сорбента. Подобраны оптимальные условия электроформования нановолокон ПАН (межэлектродное расстояние – 18 см, скорость вращения формовочного электрода 4-5 об/мин, подаваемое напряжение – 70 кВ). Средний диаметр ПАН-нановолокон составил (140 ± 30) нм. Проведено предварительное модифицирование ПАН-нановолокна раствором NH_2OH в присутствии безводного Na_2CO_3 для генерации амидоксимных групп, способных вступать в реакцию комплексообразования с ионами свинца и меди, что подтверждается классическим Ленгмюровским видом полученных изотерм сорбции. Сорбционная емкость нановолокна ПАН-оксима для Cu(II) и Pb(II) составила соответственно (120 ± 3) и (115 ± 2) мг/г. Контроль за содержанием металлов на уровне ppb осуществляли методом ААС-ЭТА (Shimadzu AA-7000). Модифицированные дитизоном и цинконом нановолокна применены для разработки тест-методов определения ионов свинца (II) и меди (II), основанных на математической обработке цифровых изображений окрашенных нетканых сорбентов.

Сорбционное концентрирование нитрофенолов нановолокном на основе полиамида

Махова Т.М., Банна Д., Доронин С.Ю., Махов С.В., Сальковский Ю.Е.

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии,
410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I., tatianaahrimova@mail.ru*

Нитрофенолы (НФ) широко применяются в нефтехимической, фармацевтической отраслях промышленности, при производстве красителей, пестицидов, кожи и др. Они токсичны (ПДК в питьевой воде - 0,02 мг/л) и канцерогены, обладают биоаккумулятивностью и устойчивостью в окружающей среде (ОС). Европейское агентство по охране ОС относит *o*- и *n*-нитрофенолы к приоритетным загрязнителям объектов ОС, в частности вод.

Актуальной аналитической задачей является определение НФ в различных водах на уровне долей ПДК. Для решения указанной задачи могут быть применены различные по природе сорбенты с целью предварительного сорбционного концентрирования НФ, например, глинистые минералы (бентонит, монтморрилонит), углеродные сорбенты, полимерные матрицы и др.

Одним из современных и перспективных видов сорбентов являются нановолокна, которые получают методом электроформования. По сравнению с типичными сорбентами нетканые материалы (НМ) на основе нановолокон обладают рядом преимуществ: сверхвысоким соотношением площади поверхности к объему; улучшенными механическими свойствами; высокой пористостью и др. Вышесказанное делает НМ перспективными для сорбционного концентрирования различных по природе аналитов, в том числе и НФ.

В настоящем исследовании получен НМ на основе полиамида-6 (ПА-6) методом бескапиллярного электроформования (установка Elmarco "Nanospider NS Lab 200"). Варьировали различные параметры электроформования для получения однородных по размерам нановолокон, плотности, пористости и т.п. Установлены следующие оптимальные условия электроформования: напряжение – 70 кВ, расстояние между электродами – 16 см, скорость вращения формовочного электрода – 4,5 оборотов в минуту. Температура и влажность составили 25°C и 14% соответственно. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что средний диаметр получаемых нановолокон ПА-6 составил (80 ± 20) нм, структура поверхности волокон однородна и не содержит дефектов.

На примере *o*- и *n*-НФ исследована сорбционная способность нановолокон ПА-6. Контроль содержания сорбатов осуществляли спектрофотометрически и высокоэффективной жидкостной хроматографией с УФ-детектором ($\lambda=254$ нм). Исследованы и оптимизированы параметры, влияющие на эффективность сорбционного концентрирования *o*- и *n*-НФ нановолокном на основе ПА-6, такие как масса сорбента, время сорбции, ионная сила растворов и рН. Получены соответствующие изотермы сорбции, дана их интерпретация. Показано, что сорбционная способность НМ по отношению как к *o*-НФ, так и *n*-НФ достигает максимальных значений в диапазоне рН 2 - 5. Рассчитаны соответствующие величины степеней извлечения исследуемых сорбатов.

Таким образом, показана возможность применения НМ на основе нановолокон ПА-6 в качестве твердофазного сорбента для извлечения и концентрирования полярных органических токсикантов, на примере *o*- и *n*-НФ, с последующей разработкой методик их определения на уровне долей ПДК.

Стабильность вещественного состояния некоторых БАВ лекарственных растений как показатель их качества

*Милевская В.В., Темердашев З.А., Бутыльская Т.С., Шилько Е.А., Рябоконь Л.П.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, milevskaya_victoriya@mail.ru*

Биологически активные соединения, присущие компонентному составу лекарственного растительного сырья (ЛРС), являются фармактивными и имеют природное происхождение. Некоторые из них, например, гиперфорин в представителях семейства Зверобойные или карнозоловая кислота в травах семейства Яснотковые, неустойчивы под воздействием кислорода воздуха, света и других факторов и трансформируются с образованием их производных.

Для определения БАВ в образцах ЛРС проводили хроматографические исследования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными вариантами детектирования. Предварительно осуществляли экстракцию компонентов из ЛРС различными способами, отличающимися действием температуры, давления или излучения (микроволнового или ультразвукового).

В процессе исследования процессов извлечения БАВ во времени обнаружено, что для неустойчивых соединений протекают одновременно два процесса: экстракция БАВ из растительной матрицы и их разрушение с образованием более стабильных дериватов. На основе кинетических кривых экстракции БАВ установлено, что концентрация карнозоловой кислоты снижается в процессе извлечения, а введение стабилизатора в систему в виде аскорбиновой кислоты приводит к подавлению окислительных процессов. Данный факт позволяет рассчитать константу скорости извлечения данного соединения. Процедура деградации карнозоловой кислоты наблюдается и в случаях спиртовой экстракции компонентов лекарственного сырья, при нагревании и под воздействием ультразвука. При субкритической экстракции БАВ из сырья при нагревании и под давлением необходимость введения стабилизатора устраняется в силу замкнутости экстракционной ячейки, обеспечивающей снижение поступления воздуха и света в систему.

Соотношения содержаний биологически активных компонентов и их производных в образцах ЛРС меняется при различных способах экстракции для образцов разного происхождения (принадлежность растения к определенному роду или виду, территория произрастания и др.). Использование стабилизатора позволяет в определенной степени нивелировать процессы, влияющие на содержание БАВ при получении экстракта, и рассматривать полученные соотношения как показатели качества исходного сырья. Процессы трансформации некоторых веществ растительного происхождения также могут свидетельствовать о фармактивности препаратов на основе ЛРС.

*Исследования проводились при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-02453-а)
с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр”.*

Блочно-пористые сорбционные материалы

Платонов И.А., Новикова Е.А., Колесниченко И.Н., Тупикова Е.Н.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»,

Самара, Россия

E-mail: pia@ssau.ru

Разработка сорбционных материалов с заданными свойствами остается актуальной задачей аналитической химии, поскольку большинство анализов, проводимых в целях охраны окружающей среды и здоровья человека, невозможны без проведения концентрирования. На сегодняшний день для концентрирования органических микропримесей из газовых сред широко используются сорбенты различной природы, но их использование характеризуется высоким газодинамическим сопротивлением слоя сорбента, что является немаловажным сдерживающим фактором при необходимости пропускания больших объемов воздуха. Также стоит отметить трудности десорбции при концентрировании высококипящих соединений.

В рамках работы проводилось изучение возможности использования материала «Металлорезина» в качестве сорбционного материала для концентрирования микропримесей высококипящих органических соединений на примере пластификатора диоктилфталата (ДОФ).

«Металлорезина» представляет собой блочный материал с варьируемой порозностью, изготовленный путем холодного прессования определенным образом уложенной и дозированной по весу металлической проволоочной спирали (материал – сталь марки Х18Н10). Формирование адсорбционного слоя проводили путем оксидирования при температурах 350-700°C с предварительной обработкой поверхности 20%-ным раствором соляной кислоты.

Экспериментально установлено, что наименьшее количество ДОФ десорбировано с необработанной металлорезины, что объясняется отсутствием высокоразвитого адсорбционного слоя. Количество ДОФ, десорбированного с остальных образцов, отличается незначительно и превышает аналогичное значение у необработанного образца в 7,5-10 раз.

При сравнении различных способов пробоподготовки установлено, что стандартизированная методика определения ДОФ с абсорбционным концентрированием с использованием изопропанола дает явно заниженные результаты по сравнению с адсорбционным концентрированием: определенная концентрация в первом случае составляла 0,4 мг/м³, во втором – 1,2-1,6 мг/м³. Это может быть связано как с неполным улавливанием ДОФ из газового потока, так и внесением дополнительных погрешностей в анализ за счет упаривания экстракта.

Концентрирование азокрасителей на методом магнитной твердофазной экстракции на наночастицах магнетита, модифицированных ЦТАБ

*Казимирова К.О., Хабибуллин В.Р., Решетникова И.С., Егунова О.Р., Штыков С.Н.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет,
имени Н.Г.Чернышевского, г. Саратов kazimirova-ks@mail.ru*

Пищевые азокрасители, такие как тартразин (E102), желтый солнечно-закатный (E110), азорубин (E122), понсо 4R (E124) и другие широко применяют для окрашивания кондитерских изделий и напитков. Число разрешенных к применению синтетических красителей невелико, их часто фальсифицируют, поэтому необходим контроль как качественного состава, так и количественного содержания таких красителей в различных объектах. Кроме того, такие красители попадают в сточные воды текстильных производств, использующих их для окрашивания тканей и кожи. В связи с этим важнейшее значение приобретает разработка новых методов сорбции и концентрирования веществ, позволяющих наиболее полно удалять красители из сточных вод, а также определять их микроколичества в различных объектах, в том числе пищевых.

Цель настоящей работы состояла в синтезе, модификации магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита катионами цетилтриметиламмония (ЦТА⁺) и применении МНЧ для сорбции методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) двух часто применяемых пищевых азокрасителей E110 и E124. Выбор катионного модификатора магнетита связан с тем, что оба исследуемых азокрасителя содержали отрицательно заряженные сульфогруппы. Для синтеза наночастиц Fe₃O₄ использовали дистиллированную воду, соли железа FeCl₂·4H₂O, FeCl₃·6H₂O и NaOH. Магнетит получали и модифицировали по описанной ранее методике [1] Кислотность растворов регулировали добавлением ацетатно-аммиачных буферных растворов в диапазоне pH 3-11. Количество сорбированного красителя определяли спектрофотометрически по его остаточному содержанию в маточном растворе методом градуировочного графика. Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd-Fe-B магнит с (BH)_{макс} = 40 МГсЭ. Значения дзета-потенциала при различных pH растворов получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z. Размеры наночастиц магнетита определяли методом ПЭМ на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 120 (Германия). Средний размер МНЧ магнетита, покрытых ЦТАБ, по данным ПЭМ, составил 8±2 нм с толщиной оболочки 1.0±0.1 нм.

Изучено влияние на степень извлечения азокрасителей величины pH, времени контакта при механическом и ультразвуковом перемешивании, массы магнетита, концентрации красителей. Показано, что в оптимальных условиях (pH 5), времени контакта фаз 30 мин, при массе сорбента 3.6 мг извлекается 99% красителя E124 и 97% E110 при их содержании в растворе 10⁻⁷ - 10⁻⁵ М.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704)

1. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В., Казимирова К.О., Хабибуллин В.Р., Желобицкая Е.А., Штыков С.Н. Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т.16. № 1. С. 48-52.

Сравнительная характеристика сорбции кверцетина и рутина на модифицированных наночастицах магнетита

Решетникова И.С., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет, имени Н.Г.Чернышевского, г. Саратов, Irkasar@ya.ru

Кверцетин (КВ) (3,3',4',5,7 – пентагидроксифлавоон) и рутин (РУ) (кверцетин-3-О-рутинозид) – являются представителями природных флавоноидов. Они присутствуют во многих растениях, растительных пищевых продуктах, входят в состав фармацевтических препаратов. Их химическая структура во многом подобна, а полифенольный характер обуславливает антиоксидантные свойства, помогающие бороться со старением клеток, а также оказывать противовоспалительное, кардиозащитное, антираковое, антигистаминное, антихолестериновое, иммунное, противоопухолевое действия. Такая разносторонняя биологическая активность и разнообразие объектов анализа требуют разработки простых и высокочувствительных методов концентрирования и определения флавоноидов в разных объектах.

На сегодняшний день перспективным методом сорбции является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ) с использованием магнитных наночастиц (МНЧ) в качестве сорбента. Преимуществом этого метода является простота отделения МНЧ с сорбированным аналитом от жидкой матрицы с помощью внешнего магнитного поля. В связи с легкостью агрегации наночастиц и их низкой сорбционной емкостью поверхность МНЧ модифицируют, что позволяет изменять их зарядовое состояние, морфологические и сорбционные характеристики, уменьшает агрегацию в растворе.

Цель настоящей работы состояла в сравнении характеристик сорбции КВ и РУ, методом МТФЭ на МНЧ магнетита, модифицированных полиэтиленгликолем (ПЭГ), относящимся к группе катионных полиэлектролитов; и МНЧ, предварительно покрытых оксидом кремния, т.е. МНЧ@SiO₂@ПЭГ из водно-спиртовых растворов.

Сорбцию кверцетина и рутина на модифицированных наночастицах магнетита проводили в статических условиях в течение получаса. Концентрацию флавоноидов до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800.

При сорбции КВ и РУ изучали влияние следующих параметров: pH среды в интервале 3-11, концентрации КВ и РУ в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ М, концентрации наночастиц магнетита в интервале 0.02 – 0.12 мг/мл, времени сорбции и обработки раствора ультразвуком. Эффективность сорбции сравнивали по степени извлечения КВ и РУ, которая изменялась в интервале 70-98%. Сорбцию изучали в пробирках на 5 мл, в которые добавляли расчетное количество наночастиц модифицированного магнетита, расчетный объем спиртового раствора КВ и РУ и устанавливали требуемое pH добавлением до 4 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора. Установлено, что степень сорбции РУ значительно меньше, чем КВ. Во всех случаях обработка ультразвуком, по сравнению с перемешиванием на шейкере, обеспечивает максимальную сорбцию флавоноидов. Оптимальное время обработки УЗ составляет 30 мин. Наилучшая сорбция во всех случаях наблюдается при pH 8-10. Существенное значение имеет соотношение концентрации КВ, РУ и массы сорбента.

Все экспериментальные данные табулированы, закономерности отражены графически. Полученные данные будут использованы для определения указанных флавоноидов в фармацевтических препаратах и биообъектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704).

Извлечение металлов и серы из нефти в проточном режиме

Савонина Е.Ю., Марютина Т.А., Катасонова О.Н.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
savonina@geokhi.ru*

Присутствие металлсодержащих и серасодержащих соединений в нефти осложняет технологию переработки, снижает срок службы катализаторов, ухудшает эксплуатационные характеристики получаемых продуктов. С другой стороны, содержание металлов в нефти может быть сопоставимо с их концентрацией в рудах, а иногда даже превосходить это количество. Концентрация серы в нефти достигает в ряде случаев 14%. Органические соединения металлов и серы можно извлечь из нефти в виде концентратов для дальнейшего использования в различных отраслях народного хозяйства. Способы извлечения микроэлементов из нефти, в том числе серы основанные на экстракции, известны уже многие годы и продолжают активно развиваться не только в направлении создания новых наиболее эффективных экстракционных систем, но и в направлении оптимизации условий проведения экстракционных процессов для повышения эффективности извлечения микроэлементов. Преимуществом экстракционных процессов перед другими способами извлечения микроэлементов из нефти (окисление, адсорбция, кислотное разложение и т.д.) является минимальное воздействие на исходное сырье, проведение процесса при комнатной температуре и давлении.

Изучена эффективность экстракционных систем различной природы для извлечения соединений металлов и серы из образцов нефтей Башкирии и Татарстана в проточном режиме. Для реализации процесса экстракции применяли планетарную центрифугу, оснащенную вращающейся спиральной колонкой и центробежный экстрактор. Степень извлечения элементов-примесей из нефти зависит от компонентного состава нефти, состава экстракционной системы и формы нахождения элементов в образце.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-04796-а.

Микроэкстракционное концентрирование стероидных гормонов для их ВЭЖХ определения в водных средах

Свиридов И.И.¹, Шишов А.Ю.², Тимофеева И.И.², Чибисова Н.В.¹, Москвин Л.Н.², Булатов А.В.²

¹Институт живых систем, Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, isviridov@kantiana.ru

²Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,

Разработан новый микроэкстракционный метод, обеспечивающий высокие коэффициенты концентрирования. Сущность метода заключается в выделении аналитов из водной фазы в органическую фазу, которая образуется в процессе химической реакции в водной фазе пробы при введении в нее сухой смеси соли высшей карбоновой кислоты, карбоната натрия и водорастворимой органической кислоты. В процессе растворения сухой смеси в водной фазе происходит протонирование соли высшей карбоновой кислоты с образованием дисперсной фазы высшей карбоновой кислоты. Процесс выделения углекислого газа способствует перемешиванию фаз, экстракции с последующим разделением фаз. Для подтверждения эффективности микроэкстракционного метода разработана методика ВЭЖХ определения стероидных гормонов в воде. Предлагаемая схема пробоподготовки исключает необходимость доставки проб воды в лабораторию, т.к. выделение аналитов в органическую фазу осуществляется на месте сразу после пробоотбора.

Новые подходы для групповой идентификации и определения сапонинов лекарственных растений и продуктов на их основе

Стекольников Е.А., Турова П.Н., Ставрианиди А.Н., Родин И.А., Шнигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д.1 стр.3, Россия, 119991, E-mail: stekolschikova_elena@mail.ru

Сапонины представляют собой структурно разнообразный класс соединений, встречающийся у многих видов растений и характеризующийся скелетом, полученным из 30-углеродного предшественника оксидосквалена, к которому присоединены гликозидные остатки. Они подразделяются на тритерпеноидные и стероидные гликозиды, или на тритерпеноидные, спиростановые и фураностановые сапонины [1]. Традиционно для определения таких компонентов в растительном сырье и лекарственных средствах используют ВЭЖХ в сочетании УФ детектированием, однако при этом необходимо учитывать возможные наложения хроматографических пиков сапонинов, отличающихся одним сахаридным заместителем, а также неселективность поглощения аналитов при 190-220 нм. Идентификацию компонентов проводят по совпадению времен удерживания наблюдаемых хроматографических пиков с временами удерживания на хроматограмме стандартной смеси определяемых компонентов. Таким образом, наибольшие затруднения возникают при анализе лекарственных составов из нескольких растений, содержащих смесь сапонинов и других компонентов. Кроме того, стандартные образцы большинства сапонинов получают препаративным хроматографическим выделением из растительных экстрактов, что обуславливает их высокую стоимость и делает полный анализ сапониновой фракции неоправданным, а контроль качества растительного сырья и продуктов осуществляют путем определения нескольких наиболее значимых веществ – маркеров. На смену такому целевому подходу приходит применение более селективных и информативных подходов на основе масс-спектрометрического детектирования, которые позволяют проводить классификацию сапонинов на группы, используя характеристичные паттерны фрагментации, устанавливать состав цепей сахаридных заместителей для обнаруженных соединений и проводить количественный анализ по площадям пиков на хроматограммах, построенным по сигналам молекулярных и фрагментных ионов, без полного разделения всех компонентов исследуемого объекта.

В рамках проведенного исследования предложен комплексный подход определения качественного и количественного состава сапонинов в экстрактах из растительного сырья и продуктов на его основе. Применение паттернов фрагментации сапонина позволило правильно идентифицировать абрусозиды четочника молитвенного в чайном напитке – улуне. Для тритерпеновых сапонинов женьшеня и стероидных сапонинов якорцев стелющихся показана применимость способа количественного анализа многокомпонентной системы (КАМС) для уменьшения числа необходимых стандартных образцов. Разница концентраций, вычисленных по методу КАМС и внешнего стандарта, была менее 10%. Приемлемая межлабораторная воспроизводимость достигалась при использовании внутригрупповых референтных компонентов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (№ гранта: мол_a_дк 16-33-60007).

[1] Vincken J.P., Heng L., de Groot A., Gruppen H. Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. // *Phytochemistry*. 2007. Vol. 68. P. 275–297.

Сравнение способов экстракции для выделения стероидных сапонинов из растительного сырья

*Ставрианиди А.Н., Сарвин Б.А., Стекольников Е.А., Байгильдиев Т.М.,
Родин И.А., Шнигун О.А.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1
стр.3, 119991, Москва, Россия. E-mail: stavrianidi.andrey@gmail.com*

В течение тысяч лет травяные лекарства, изготовленные из наземных растений, использовались людьми для профилактики и лечения заболеваний. Одна из проблем, связанных с составом лекарственных препаратов на основе растений, заключается в том, что активные химические компоненты не всегда четко определены. Экстракция является первым и важным шагом в анализе медицинских растений. В качестве целевых компонентов при экстракции могут быть неполярные, полярные и термически лабильные соединения, поэтому необходимо учитывать пригодность разных методов экстракции. Для достижения комплексной экстракции таких полярных и среднеполярных сапонинов, как протодиосцин и диосцин из листьев *T. terrestris* применялось несколько методов экстракции. Для выделения стероидных сапонинов из листьев *T. terrestris* были предложены ультразвуковая экстракция (УЭ), экстракция кипящим растворителем (ЭКР), метод дефлегмации при пониженном давлении (ЭКРП) и экстракция в аппарате Сокслета (СЭ). Такие параметры экстрагирования, как в случае УЭ: растворитель (метанол, этанол, изопропанол и ацетонитрил), соотношение фаз при экстракции, концентрация изопропанола и ацетонитрила, время экстракции, в случае ЭКР: компонент растворителя (изопропанол и ацетонитрил), соотношение фаз при экстракции, концентрация растворителя и для СЭ – время экстракции, были оптимизированы в ходе однофакторного эксперимента. В ходе оптимизации методов ЭКР и СЭ была обнаружена термическая нестабильность протодиосцина, что приводит к его разложению в случае продолжительной экстракции. Время экстракции и температура были оптимизированы с помощью двухфакторного эксперимента для наиболее перспективных методов извлечения – ЭКР и ЭКРП. Сорбент Acclaim RSLC C18 использовался для ВЭЖХ разделения экстрактов с последующим масс-спектрометрическим детектированием определяемых соединений в режиме мониторинга выделенных ионов. Извлечение методом УЭ в водно-органическом растворителе сравнивали с ЭКР, ЭКРП и СЭ, для которых был установлен равный максимум выхода экстракции в оптимизированных условиях извлечения, и показано, что он был примерно в 1.2 раза лучше выхода последовательной УЭ. Также была продемонстрирована возможность полного извлечения протодиосцина и диосцина на первой стадии экстракции в ходе многоэтапного эксперимента для методов ЭКР и ЭКРП. Хорошие показатели открываемости были достигнуты для всех четырех методов экстракции в оптимизированных условиях, но термическое разложение протодиосцина наблюдалось после 90 минут ЭКР, поэтому рекомендуемое время экстракции составило 60 минут (при 92 °С, используя 50% раствор изопропанола в воде в качестве растворителя) в случае использования ЭКР вместо ЭКРП.

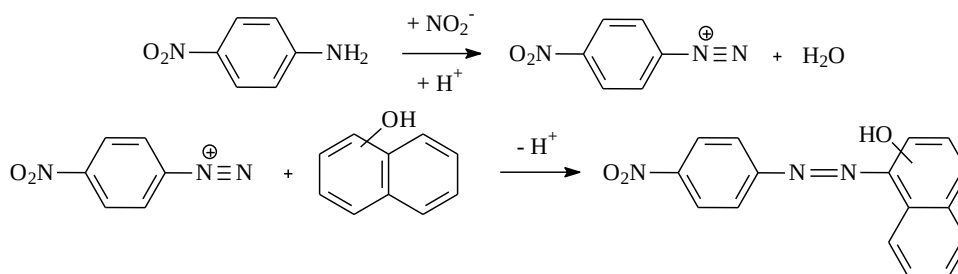
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01146) на Московский государственный университет.

Раздельное тест-определение α - и β -нафтолов*Такиаитова Э.И., Косырева И.В., Доронин С.Ю.**ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»**ул. Астраханская, 83, 1 корпус, г. Саратов, 410012. Россия.**Тел.: (88452)516960, E-mail: musja2525@mail.ru*

Нафтолы широко применяются в медицине, для изготовления лекарственных препаратов (фунгициды, дезинфицирующие и антисептические препараты). В косметике они используются для получения стойких красок для волос (бордовые и фиолетовые тона). Актуальна разработка простых и экспрессных, с одной стороны, и чувствительных, с другой, методик определения наиболее часто применяемых α - и β -нафтолов. Близкие свойства этих аналитов не позволяют спектрофотометрически определять их индивидуальное содержание в смесях, что также является актуальной как аналитической, так и технологической задачей.

В последнее время для разработки методик экспрессного и тест-определения различных аналитов, в том числе и токсикантов, к которым относятся и представители ароматических спиртов – α - и β -нафтолы (ПДК_{с.с.} = 0,003 мг/м³) все чаще применяются приемы обработки цифровых изображений (фотоаппараты, настольные сканеры), полученных непосредственно с тест-средств. Цифровые данные дают возможность получения аналитических сигналов в виде соответствующих параметров цвета, например, интенсивностей R, G, B-каналов и др. Такой подход для количественного определения веществ различной природы не требует применения специальных оптических приборов, достаточна обработка цифрового сигнала при помощи графических редакторов (Adobe Photoshop).

Нами предложен тест-метод раздельного и суммарного определения α - и β -нафтолов, основанный на реакции диазотирования 4-нитроанилина и последующего азосочетания с аналитами в среде неионного ПАВ – оксиэтилированного алкилфенола Тритона X-100:



Приведены результаты цветометрического определения α - и β -нафтолов в водных средах после предварительного их «cloud point» (CP) концентрирования в мицеллярную фазу Тритона X-100. Для исследованных систем проводили математическую обработку цифровых изображений окрашенных мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ с построением лепестковых диаграмм (ЛД) в координатах: параметр цветности – ρ c(нафтола). При этом для каждого из исследуемых аналитов удается получить индивидуальный профиль соответствующих ЛД.

Для количественной оценки содержания нафтолов применены геометрические параметры полученных ЛД: площадь (S) и периметр (P). Градуировочные зависимости в координатах $S(P)$ – ρ c линейны в интервале концентраций нафтолов $5 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М, что не приводит к изменению диапазона определяемых содержаний, однако позволяют уменьшить погрешность определения вследствие увеличения коэффициента регрессии r^2 соответствующих градуировочных зависимостей до 0,999.

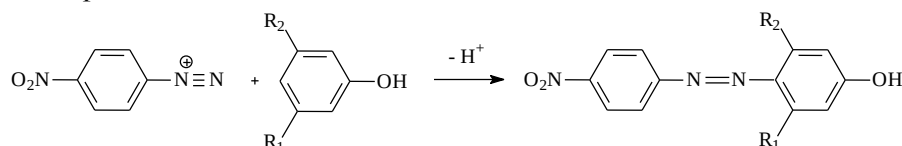
МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ

Доронин С.Ю., Жестовская Е.С., Тахиаитова Э.И., Соколова Т.А.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, I корпус, г. Саратов, 410012. Россия. Тел.: (88452)516960, E-mail: musja2525@mail.ru

Фенол и его производные токсичны (например, ПДК в воде фенола и резорцина составляет 0,001 мг/л) и присутствуют в окружающей среде на уровне долей ПДК. Для надежного их определения целесообразна стадия предварительного концентрирования. Для этой цели применяют жидкостно-жидкостную, твердофазную, сверхкритическую флюидную и паровую экстракцию, экстракционное вымораживание, а также сорбционные методы.

В настоящей работе приведены результаты цветометрического определения фенола, резорцина и флороглюцина в водных средах после предварительного их СР-концентрирования в мицеллярно-насыщенные фазы неионных ПАВ и их смесей с катионными (растворы ПАВ - недорогие, малотоксичные, нелетучие и негорючие, по сравнению с органическими растворителями, экстрагенты). Способ основан на дериватизации фенолов реакцией с диазотированным 4-нитроанилином, СР-экстрагировании образующегося азосоединения и последующей цифровой регистрации интенсивности окраски мицеллярно-насыщенной фазы ПАВ:



$R_1=R_2=H$ (фенол); $R_1=OH, R_2=H$ (резорцин); $R_1=R_2=OH$ (флороглюцин)

Изучено влияние индивидуальных представителей неионных ПАВ и их смесей с катионными (таблица) на величины степеней извлечения (R) фенольных дериватизатов. В качестве высаливателей применяли Na_2CO_3 (способ А, температура 70-90°C) и NaOH (способ Б, температура 20-25°C). Установлено, что цетилтриметиламмоний хлорид (ЦТМАХ) в интервале концентраций $4 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ М не увеличивает R, однако в его присутствии системы стабилизируются во времени (постоянство интенсивности окраски мицеллярных фаз). Наибольшие значения R достигаются применением Тритона X-114.

Представители ПАВ	Степень извлечения, %					
	Фенол		Резорцин		Флороглюцин	
	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б
ОП-10	-	90,1	88,6	89,7	82,7	74,8
ОП-10 + ЦТМАХ	-	84,7	73,7	83,9	74,9	67,9
Тритон X-114	-	92,5	89,8	90,0	83,9	76,1
Тритон X-114 + ЦТМАХ	-	89,1	74,1	84,3	79,1	69,3
Бридж-35	-	91,2	88,9	89,9	84,0	75,9
Бридж-35 + ЦТМАХ	-	87,6	75,2	84,5	78,6	69,8

Для количественной оценки содержания фенолов применяли цветометрические (R, G, B и др.) характеристики и геометрические (площадь S, периметр P) параметры полученных лепестковых диаграмм. Предложены методики определения фенола ($1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ М), резорцина и флороглюцина ($1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ М) на уровне долей ПДК. Контроль правильности результатов определения осуществляли методом «введено-найденно» и хроматографически (ВЭЖХ). Погрешность определения фенолов не превышала 5%.

Гидротермальный синтез и сорбционные свойства наномангнетита, модифицированного пористым углеродом

Хабибуллин В.Р., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет, имени Н.Г.Чернышевского, г. Саратов, vladhab1995@gmail.com

В связи с возрастающим загрязнением окружающей среды и пищевых продуктов различными ксенобиотиками, важнейшее значение приобретает разработка новых методов разделения и концентрирования веществ, позволяющих устранять влияние многочисленных примесей и снижать пределы их обнаружения на один-два порядка. Одним из наиболее перспективных в последние 20 лет стал метод *сорбционного* концентрирования и, в частности, твердофазная экстракция (ТФЭ). В настоящее время развивается его новый вариант - магнитная ТФЭ (МТФЭ), позволяющая реализовать принципиально новый подход к отделению твердого сорбента от жидкой матрицы в концентрировании, состоящий в использовании явления их *суперпарамагнетизма*. Магнитные свойства таких наночастиц (МНЧ) возникают только при воздействии на них внешнего магнитного поля и исчезают при его удалении, что позволяет отделить сорбент от матричного раствора за один-два десятка секунд. Поскольку МНЧ из-за развитой поверхности склонны к агрегации и плохо сорбируют вещества, их поверхность модифицируют молекулами ПАВ или полиэлектролитов.

Целью данной работы было совмещение высоких сорбционных свойств пористого углерода с эффективностью отделения от раствора магнитных наночастиц. В качестве магнитных наночастиц использовали частицы наномангнетита, которые синтезировали методом химического осаждения из солей железа (II) и (III). Покрытие их углеродом осуществляли гидротермальным методом с использованием олигосахаридов в качестве поставщиков углерода. Гидротермальный синтез проводили при высокой температуре (160-200°C), в связи с чем был сконструирован и изготовлен оригинальный автоклав со стальным корпусом и фторопластовым внутренним стаканчиком (фторопласт-4) и устройством, позволяющим задавать и контролировать нужную температуру.

В процессе получения пористого углеродного покрытия исследовали влияние различных параметров процесса синтеза: температуры, природы и концентрации раствора олигосахаридов (глюкоза, мальтоза), времени воздействия высокой температуры на размер, морфологию наночастиц, их дзета-потенциал и пористость поверхности углерода. Установлено, что увеличение температуры реакции приводит к увеличению выхода ГТК-угля и, как следствие, утолщению оболочки. Изучение поверхностного заряда на наносайзере показало, что при изменении pH раствора от 3 до 11 дзета-потенциал изменяется от -10 мВ до -40 мВ. Для оценки сорбционных свойств синтезированных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ в качестве модельного использовали водный раствор метиленового синего. Выявлены оптимальные условия количественного извлечения (98-99%) (pH = 11, $m_{\text{сорб}} > 5$ мг, $C_{\text{крас}} < 1 \times 10^{-5}$ М). Для увеличения пористости и удельной поверхности сорбенты подвергали также дополнительному обжигу при 650°C в атмосфере аргона. Изменение массы, как и следовало ожидать, было весомым (~50%). Интересно, что полученные сорбенты, в диапазоне pH от 3 до 11 изменяли дзета-потенциал от +45 до -40 мВ, соответственно. Таким образом появилась возможность сорбировать и красители анионного характера, в частности, в кислой среде степень извлечения Тропеолина 000 составила 90%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704)

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ НА ДИТИООКСАМИДИРОВАННОМ ПОЛИСИЛОКСАНЕ

*Холмогорова А.С.¹, Неудачина Л.К.¹, Галиева З.Р.¹, Черныш М.А.¹,
Шакирова Е.А.¹, Пузырев И.С.²*

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, kholmoghorovaa@mail.ru

²Институт органического синтеза УрО РАН имени И.Я. Постовского, Екатеринбург

Объекты, содержащие палладий, платину и серебро: отработанные катализаторы, полупроводниковые пасты, сплавы, порошки и т.д., в большинстве случаев неоднородные и многокомпонентные по своему составу, а потому являются весьма сложными объектами для анализа. Для разработки способа селективного извлечения и определения драгоценных металлов в различных объектах в настоящей работе использован новый сорбент, представляющий собой полисилоксановую матрицу с привитыми группами рубеоноводородной кислоты (ДТОАП).

В ходе изучения влияния различных факторов (рН, природа буферного раствора, концентрация привитых групп и т.д.) на сорбцию драгоценных металлов, мы выявили условия селективного извлечения серебра (I) и палладия (II) из сложных модельных растворов. Кроме того, определили условия разделения указанных ионов металлов: установлено, что главным критерием отделения серебра (I) от палладия (II) при их совместном присутствии в растворе является кислотность среды.

Апробацию применимости ДТОАПС для концентрирования драгоценных металлов проводили на примере модельных растворов, радиолампы 6НЗП, содержащей серебро (I) и платину (IV) на фоне 100-кратных избытков никеля (II), полупроводниковой пасты (ПП), в состав которой входят серебро (I) и палладий (II), а также на примере раствора активатора Palladium 600. Стадия пробоподготовки заключалась в растворении анализируемых образцов в "царской водке" и последующем создании необходимой кислотности среды. Готовый раствор пропускали через концентрирующий патрон, заполненный ДТОАП. После стадии десорбции определение содержания металлов в растворе элюата осуществляли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6.

Таблица – Результаты концентрирования драгоценных металлов на ДТОАП

Объект	Содержание серебра (I), мг		Содержание палладия (II), мг	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено
Модельный раствор	0.050±0.002	0.051±0.003	0.050±0.002	0.051±0.003
Радиолампа 6НЗП	0.037±0.003	0.036±0.004	–	–
ПП	0.221	0.233	0.078	0.079
Palladium 600	–	–	0.171	0.165

Результаты сорбционных экспериментов доказывают, что ДТОАП количественно извлекает ценные компоненты и позволяет "сбросить матрицу" раствора, что способствует получению на выходе концентратов ионов металлов.

Таким образом, на основании проведенных исследований предложены методики определения серебра (I) и палладия (II) на атомно-абсорбционном спектрометре с предварительным концентрированием на ДТОАП. Наряду с имеющимися способами извлечения и определения драгоценных металлов предлагаемый метод отличается простотой, экспрессностью, возможностью проведения большого числа циклов сорбции-десорбции и получения концентратов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00292 мол_а.

Мицеллярная экстракция синтетических красителей растворами нПАВ в изо- и политермических режимах

Шестопалова Н.Б. Чернова Р.К.***

**ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России, г. Саратов*

***Национальный Исследовательский Саратовский государственный университет*

им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

Мицеллярная экстракция с помощью неионных ПАВ является одним из перспективных направлений гомогенной экстракции, которое может успешно применяться для предварительного извлечения синтетических красителей (СК) из различных объектов. Изучение закономерностей перехода СК в мицеллярную фазу и нахождение условий максимального извлечения являются актуальной задачей для разработки методик их определения.

Исследованы экстракционные возможности систем (ОП-10) – H₂O и (ОП-10) – H₂O – Na₂SO₄ для извлечения 60 СК различных классов (трифенилметановые (ТФМ), сульфоталеиновые, ТФМ производные фенолкарбоновых кислот, азосоединения, ализариновые) из водных растворов в поли- и изотермическом режимах.

Водные растворы полиоксиэтилированного алкилфенола (ОП-10) (промышленный аналог Тритона X-100) расслаиваются на две фазы при повышении температуры до 93°C, в присутствии 0,2 М Na₂SO₄ – при 69°C, 0,6 М Na₂SO₄ – при 25°C. Эффективность перехода соединений в мицеллярную фазу зависит от заряда их ионных форм, степени гидрофобности, а также концентрации электролита.

В политермическом режиме в отсутствие Na₂SO₄ максимальное извлечение наблюдали для более гидрофобных и менее заряженных форм (HR⁻): эриохром сине-черный Р, бромтимоловый синий, бромфеноловый синий, бромкрезоловый пурпуровый, бромкрезоловый зеленый - 95- 98%. Добавление электролита существенно увеличивало степень извлечения для более заряженных форм (HR²⁻): азорубин (HR²⁻) – с 85 до 98 %, синий блестящий – с 64 до 98 %.

Установлено, что максимальное извлечение более заряженных гидрофильных соединений достигается в изотермическом режиме при 25°C: тартазин (R³⁻), желтый «солнечный закат» (HR²⁻), понсо 4R (HR³⁻) – 98-99%. Основным фактором, повышающим эффективность, является высаливающее действие электролита.

На основании установленных закономерностей мицеллярной экстракции СК разработана методология применения систем нПАВ-вода-электролиты для извлечения и спектрофотометрического определения СК в пищевых продуктах, содержащих сахарозу, крахмал и желатин. Для напитков выбор условий мицеллярной экстракции обусловлен природой СК, для белково-сахаристых изделий также матрицей пищевого продукта. Разработаны способы мицеллярной экстракции в поли- и изотермическом режимах с непосредственным фотометрическим определением в мицеллярной фазе красителей желтого «солнечнозакатного», синего блестящего и азорубина в безалкогольных напитках, тартазина, желтого «солнечнозакатного», понсо 4R в мармеладе, желе, киселях.

С помощью разработанных методик проанализированы продукты российского производства: безалкогольные напитки, мармелады, готовое желе, концентраты желе и киселей. Правильность определения контролировали методами ВЭЖХ и «введено-найденно». Относительная погрешность определения не превышала 5% для напитков, 6% - для мармеладов, готового желе, 9% - концентратов киселей и желе. Содержание красителей в экстрактах не превышало ОДК и варьировало от 2 до 49 мг/л.

Современные варианты спектрофотометрии для определения синтетических пищевых красителей при совместном присутствии

Шестопалова Н.Б. Чернова Р.К.***

**ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России, г. Саратов*

***Национальный Исследовательский Саратовский государственный университет*

им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

Спектрофотометрия широко применяется для определения синтетических пищевых красителей (СПК) при их содержании от 0,01 до 60 мг/л в напитках, конфетах, желе, сиропах, желатиновых десертах, джемах, концентратах напитков, жевательной резинке и других продуктах питания.

Проведенный анализ работ за последние 10 лет, посвященных определению СПК в продуктах питания (более 140 источников) показал, что наиболее часто применяют хроматографические (~35%) и спектрофотометрические (~34%) методы.

Технология производства пищевых продуктов предусматривает применение как индивидуальных СПК, так и их смесей, которые включают обычно 2-3 красителя, характеризующиеся широкими перекрывающимися полосами поглощения. Для идентификации и количественного определения успешно применяют производную спектрофотометрию (53% от общего количества работ, посвященных спектрофотометрическому определению СПК).

Для пищевых продуктов, содержащих 2 красителя, наиболее часто применяют первые производные спектров экстрактов или реэкстрактов, производные отношения спектров с измерением при «нулевом пересечении». При наличии 3-х красителей используют спектры как первой производной и первую производную отношения спектров с измерением при нулевом пересечении, так и вторые производные спектров и вторые производные отношения спектров, а также производные двойного отношения спектров. Погрешность определения для разных вариантов варьирует в диапазоне от 5% до 9%.

Нами оценена возможность применения «метода нулевого пересечения» для определения тартразина (E102) и желтого «солнечно-красного» (E110) при совместном присутствии в модельных растворах и газированных напитках. Первые производные спектров поглощения получали при помощи программного обеспечения UVProbe-2.31, оптимальные параметры: регистрация спектра с интервалом 0,2 нм; $\Delta\lambda = 8$ нм; масштабирование – 100.

Получены уравнения градуировочных характеристик для E102 по значениям его первых производных при 483 нм, для E110 - при 427 и 538 нм в диапазоне концентраций 1-15 мг/л.

Определено содержание индивидуальных красителей в модельных растворах при соотношениях E102:E110: 1:2,4 и 1,5:1.

Метод производной спектрофотометрии применен для определения содержания E102 и E110 в матрицах безалкогольных напитков «Mirinda» и «7up». Показано, что матрица напитков не оказывает влияния на результаты определения. Правильность определения составила 98-106%, погрешность не превышала 7 %.

ЭКСТРАКЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ СОРБЕНТОВ

*Шилько Е.А., Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Подстречная Е.К.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
e-mail: elenashilko94@gmail.com*

Рынок фармацевтической продукции на сегодняшний день наполнен большим количеством препаратов на основе лекарственного растительного сырья (ЛРС). Такой интерес к использованию ЛРС обусловлен присутствием в его составе различных фенольных соединений, проявляющих разнообразную физиологическую активность в организме человека. Также препараты на основе ЛРС минимизируют различный спектр возможных побочных эффектов, что немаловажно при лечении детских заболеваний.

Промышленное получение фенольных соединений достигается путем выделения их непосредственно из растительной матрицы. Эта задача решается очищением полученных экстрактов и концентрированием извлекаемых аналитов, что осуществимо с применением твердофазной экстракции (ТФЭ). Общепринятыми материалами для ТФЭ соединений фенольной природы из экстрактов лекарственного растительного сырья являются сорбенты на основе химически модифицированного силикагеля и сорбенты полимерной структуры. Однако в последние годы наблюдается тенденция к использованию для целей извлечения соединений фенольной природы графитированных сорбентов.

В данной работе был проведен сравнительный анализ сорбционных характеристик сорбента полимерной природы Strata X (Phenomenex, США) и графитированного сорбента HyperSep Hypercarb (Thermo Fisher Scientific, США) при извлечении фенолкарбоновых кислот и флавоноидов из ЛРС (зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.)). Были получены динамические кривые сорбции на обоих видах сорбентов, которые позволили рассчитать такие сорбционные характеристики, как «объем до проскока» и коэффициент концентрирования.

Полученные кривые сорбции фенольных соединений из водных экстрактов зверобоя на сорбенте полимерной природы Strata X показали, что «объемы до проскока» находятся в пределах, позволяющих сконцентрировать интересующие фенолкарбоновые кислоты и флавоноиды лишь до 5 раз. При использовании графитированного сорбента HyperSep Hypercarb было установлено, что «объемы до проскока» для фенолкарбоновых кислот и флавоноидов повышаются в несколько раз по сравнению с сорбентом полимерной структуры, а коэффициенты концентрирования для данных соединений увеличиваются до 10 раз. Это показывает, что графитированный сорбент является перспективным материалом для концентрирования фенольных соединений из экстрактов лекарственного растительного сырья и требует дальнейших исследований.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-02453-а) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр”.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ В ХРОМАТОМЕМБРАННОМ ВАРИАНТЕ PURGE@TRAP КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Бугайченко А.С., Родинков О.В., Якимова Н.М., Москвин Л.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

E-mail: yakimovanm@yandex.ru

Преимущества поверхностно-слойных сорбентов (ПСС) по сравнению с традиционными объемно-пористыми сорбентами в процессах динамического концентрирования были доказаны ранее [1]. Цель настоящей работы – выбор оптимальных сорбционно-активных материалов (САМ) для осуществления хроматомембранного варианта purge@trap концентрирования летучих органических соединений при анализе водных растворов.

Установлено преимущество суспензионного способа получения ПСС в случае углеродных САМ с точки зрения достижения максимальной емкости сорбентов (см. табл. 1). Наблюдаемый эффект можно объяснить действием капиллярного давления, которое втягивает суспензию микрочастиц углеродных САМ в этаноле практически во все поры носителя из политетрафторэтилена (ПТФЭ), в то время как в случае механического способа эти частицы попадают лишь в наиболее крупные поры носителя. Микрочастицы полимерных САМ значительно увеличиваются в размерах за счет набухания в органических растворителях, включая этанол, поэтому суспензионный способ не дает никаких преимуществ по сравнению с механическим, когда ПСС получают путем простого перемешивания микрочастиц САМ и ПТФЭ носителя.

Таблица 1. Максимальное содержание адсорбентов ($Q_{\max}$) в композиционных сорбентах на основе ПТФЭ носителя (0,5-1,0 мм), полученных различными способами.

Адсорбент	$Q_{\max}$, % от массы носителя	
	Способ получения	
	Механический	Суспензионный
Активный уголь БАУ	$10,2 \pm 0,5$	46 ± 2
Активный уголь СКТ	$13,4 \pm 0,6$	55 ± 2
Активный уголь ФАС	$10,9 \pm 0,4$	39 ± 2
Активный уголь ФАД	$9,3 \pm 0,4$	34 ± 2
Полисорб – 1	$8,8 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,3$
Порапак Q	$10,0 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,4$
Стиросорб MN – 270	$14,2 \pm 0,6$	$9,1 \pm 0,4$

В докладе сопоставлены аналитические возможности ПСС на основе различных углеродных материалов.

Авторы выражают благодарность РНФ (16-13-1-117) за поддержку настоящей работы.

[1] Rodinkov, O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A.Yu. Compositional surface-layered sorbents for pre-concentration of organic substances in the air analysis // Talanta. 2014. V.119. P. 407.

Сорбционное концентрирование катехоламинов на магнитном сверхсшитом полистироле

*Ярыкин Д.И., Толмачева В.В., Кочук Е.В., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва,
Ленинские горы, 1/3, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru*

В последние годы идет активный поиск наноразмерных сорбционных материалов и расширение областей их практического применения для разработки новых схем пробоподготовки различных объектов. К числу перспективных наноразмерных сорбентов относятся магнитные наночастицы оксидов железа, преимущественно Fe_3O_4 , и магнитные сорбенты на их основе, нашедшие применение в методе магнитной твердофазной экстракции. Среди полимерных магнитных сорбентов большой интерес представляют магнитные сверхсшитые полистиролы (ССПС), так как они сочетают уникальные сорбционные свойства ССПС с возможностью отделения сорбента от раствора при помощи магнитного поля.

В настоящей работе для одновременного сорбционного концентрирования катехоламинов предложено использовать магнитный сверхсшитый полистирол (ССПС/ Fe_3O_4). Цель работы состояла в изучении сорбции допамина, норадреналина и адреналина на магнитном сверхсшитом полистироле и оценке возможности его применения для группового концентрирования этих соединений перед их последующим определением методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Контроль за содержанием катехоламинов в биологических образцах – актуальная задача для клинической диагностики. Катехоламины содержатся в биологических образцах в очень низких концентрациях, поэтому стадии определения катехоламинов предшествует стадия концентрирования. Сорбционное концентрирование катехоламинов затруднено их высокой полярностью и способностью к окислению, поэтому важен поиск новых сорбентов, которые позволили бы количественно выделять катехоламины.

Магнитный сорбент на основе коммерчески доступного образца сверхсшитого полистирола получали в два этапа по методике, предложенной ранее [1]: сначала синтезировали наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4 , а затем полученные частицы сорбировали на ССПС. Оценены структурные и магнитные свойства синтезированного сорбента.

Сопоставлены сорбционные свойства ССПС и ССПС/ Fe_3O_4 и установлено, что нанокompозит сохраняет сорбционные свойства по отношению к катехоламинам и легко отделяется от раствора путем наложения магнитного поля. Путем варьирования времени контакта фаз, pH и объема растворов, массы магнитного сорбента, природы и концентрации аналитов оптимизированы условия группового сорбционного концентрирования катехоламинов. Найдены условия их десорбции. Выбраны условия разделения и определения катехоламинов методом ОФ ВЭЖХ с амперометрическим детектором. Правильность и воспроизводимость определения катехоламинов подтверждены методом “введено – найдено” на модельных растворах.

[1] Толмачева В.В., Аняри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe_3O_4 и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1149–1157.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00012-П)

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

В. К. Карандашев^{}, А.Ю. Лейкин^{**}*

^{}Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г.
Черноголовка, karan@iptm.ru*

*^{**}Московское представительство «Интертек Корпорейшн», Москва, leykin@intertech-corp.ru*

В докладе коротко изложена история создания, принципы, современное аппаратное оформление и аналитические возможности метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), который на сегодняшний день стал одним из ведущих методов многоэлементного анализа. Рассмотрены основные ограничения метода (матричный эффект, спектральные интерференции) и способы борьбы с ними. Приведены примеры анализа различных объектов - высокочистых материалов, вод, геологических образцов и т.д. Обсуждено современное состояние, метрологическое обеспечение и перспективы развития метода. Представлен анализ публикационной активности российских авторов в области МС-ИСП за последние несколько лет.

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.Т.Лебедев

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Говоря об отечественных разработках, стоит отметить значительные подвижки в области создания элементных и изотопных приборов для анализа легких элементов (Be, B), смесей водорода и гелия, трансурановых элементов, а также диагностики заболеваний по выдыхаемому воздуху. Работы ведутся под руководством Л.Н.Галль.

Российскими учеными выпущен новый квадрупольный хроматомасс-спектрометр Маэстро-2МС с чувствительностью менее 10 фемтограммов (SIM), диапазоном сканируемых масс до 1200 и линейностью динамического диапазона в 7 порядков. Дополнительным привлекательным моментом является цена прибора.

Практически ежегодно расширяются возможности орбитальных ловушек, разрабатываемых на фирме Термо под руководством А.А.Макарова. В этом году на рынке появляется прибор со скоростью сбора данных в 40 спектров в секунду. Такая скорость позволяет эффективно работать с образцами практически любой сложности при стыковке как с газовым, так и с жидкостным хроматографом. Модифицированный прибор Orbitrap Fusion Lumos демонстрирует разрешающую способность более миллиона, что расширяет его возможности в протеомных, метаболомных и петролеомных исследованиях. К уже существующим методам инициирования фрагментации в режиме МС/МС добавлена УФ-фотодиссоциация с использованием твердофазного лазера с длиной волны 213 нм.

Компания LECO продолжает расширять возможности времяпролетных масс-спектрометров на основе мультиотражательных технологий. Главными достижениями являются увеличение разрешающей способности и высочайшие скорости сбора данных, пригодные для работы с хроматографическими пиками шириной всего в десятки миллисекунд. Кодировка частотных импульсов с последующей деконволюцией позволила значительно улучшить чувствительность, а точность измерения массы достигла 1 ppm во всем диапазоне регистрируемых масс. Недавно LECO запустила новую ГХ-МС платформу, главной особенностью которой является сочетание источника ионов с электронной ионизацией не требующего периодической чистки, с времяпролетным масс-анализатором с высокой чувствительностью и скоростью сбора данных.

Фирма Waters, а также ряд других компаний, продолжает совершенствовать стыковку масс-спектрометрии и спектрометрии ионной подвижности. Дополнительный метод разделения ионов позволяет изучать структуры сложных, прежде всего биологически значимых, молекул. Приборы с техникой лазерного скальпеля и ионизации быстрым испарением продвинули масс-спектрометрию в область контроля хирургических операций в онлайн режиме.

В 2017 году планируется выпуск серийных миниатюрных масс-спектрометров с ионизацией на открытом воздухе. Эти методы практически не требуют пробоподготовки, а анализы могут проводиться в полевых условиях. Фактически речь идет о превращении масс-спектрометра в бытовой прибор.

ЭКСПЕРТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ: ЧЕМУ ОНИ НАУЧИЛИСЬ ЗА 50 ЛЕТ?

Эляшберг М.Е.

Advanced Chemistry Development, г. Москва, elyas@acd labs.ru

Исследования по созданию экспертных систем (ЭС) для определения структуры молекул начались 50 лет назад одновременно и независимо друг от друга четырьмя группами в СССР, США и Японии. Цель состояла в том, чтобы разработать компьютерные методы, которые позволяли бы моделировать способ рассуждения спектроскописта в процессе установления им структуры *нового* органического соединения. В докладе кратко излагаются основные идеи, на которых базируются ЭС, и на многочисленных примерах демонстрируются достижения в этой области [1-3]. Все результаты получены с помощью ЭС *ACD/Structure Elucidator* [2-5].

Исходя из аксиоматической теории молекулярного спектрального анализа [2], рассматриваются причины, приводящие к выводу химиками неправильных структур. Показано [6], что использование ЭС позволяет обнаруживать и исправлять ошибочные структуры, а главное - предотвращать получение неправильных структур. Приводятся примеры успешного применения ЭС для выявления структур, расшифровка которых традиционными методами была признана *невозможной* опытными спектроскопистами [7]. Показано [8], что использование атомно-силовой микроскопии в сочетании с ЭС и квантово-химическими расчетами позволяет определять структуру молекул в тех случаях, когда применение других методов оказывается невозможным. Изложена и проиллюстрирована рядом примеров методология синергетического сочетания эмпирических и квантовых методов расчета ЯМР спектров для выявления правильной структуры из набора структур, выданных ЭС [9]. Развитая методология может оказаться единственным способом определения структуры молекулы, если рентгеноструктурный анализ по тем или иным причинам выполнить невозможно.

Эффективность применения системы *ACD/Structure Elucidator* подтверждена установлением строения многих сотен сложных природных соединений. Следует ожидать, что в ближайшее десятилетие ЭС будут широко применяться в аналитических лабораториях, занимающихся спектроскопическим установлением структуры *новых* органических соединений, и для обучения студентов молекулярному спектральному анализу.

1. Elyashberg M.E. *Trends in Anal. Chem.*, 2015, **69**, 88-97.
2. Elyashberg M.E., Williams A.J., Blinov K.A. *Contemporary Computer-Assisted Approaches to Molecular Structure Elucidation*. RSC, Cambridge, 2012.
3. M.E. Elyashberg, A.J. Williams. *Computer-based Structure Elucidation from Spectral Data. The Art of Solving Problems*. Springer, Heidelberg, 2015.
4. Elyashberg M.E., Blinov K.A., Molodtsov, S.G et al. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, **44**, 771-792.
5. Elyashberg M.E., Williams A.J., Martin G.E. *Prog. NMR Spectrosc.*, 2008, **53**, 1-104
6. Elyashberg M., Williams A., Blinov K. *Nat. Prod. Rep.*, 2010, **27**, 1296-1328.
7. Elyashberg M.E., Blinov K.A., Molodtsov S.G. et al, *Magn. Reson. Chem.*, 2012, **50**, 22-27.
8. Hanssen K. Ø., ...Blinov K.,... Elyashberg M.,..., Isaksson J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 12238-12241.
9. Buevich A., Elyashberg M. *J. Nat. Prod.*, 2016, **79** (12), 3105-3116.

Развитие метода лазерной десорбции-ионизации, активируемой поверхностью для определения летучих соединений в биологических образцах

Бородков А.С.¹, Кочевалина М.Ю.², Пенто А.В.³, Гречников А.А.¹, Никифоров С.М.³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, e-mail: abors@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

В докладе рассматриваются новые подходы к определению летучих соединений в биологических образцах, основанные на методе лазерной десорбции-ионизации, активируемой поверхностью (SALDI). В рамках метода определяемые соединения адсорбируются из газовой фазы на поверхности специально приготовленной твердотельной подложки. Затем на поверхность воздействуют импульсным лазерным излучением, что приводит к ионизации и десорбции ионов, которые детектируются масс-анализатором.

Разработаны и реализованы два подхода к решению задачи практического применения метода SALDI для определения летучих соединений в биологических пробах. Первый из них основан на сочетании ионного источника SALDI с газовой хроматографией и времяпролетной масс-спектрометрией. Второй подход реализует способ ввода анализируемой пробы во времяпролетный масс-спектрометр эффузионным методом путем программируемой термодесорбции. Эффузионный ввод пробы может быть использован для анализа биологических проб (в том числе, твердых) без предварительной пробоподготовки. Хроматографический ввод предполагает использование стадии пробоподготовки для экстракции летучих органических соединений из биологических образцов.

В докладе рассматриваются различные варианты пробоподготовки при анализе летучих компонентов в крови и мочи с использованием хроматографического ввода пробы. Исследованы системы для жидкостной экстракции аналитов в органический растворитель. В качестве аналитов изучены биогенные амины и лекарственные препараты. Разработанный метод позволяет детектировать летучие соединения в биологических образцах с пределом обнаружения менее 100 пг/мл.

Близкие аналитические параметры получены и при анализе образцов с использованием программируемой термодесорбции. Показано, что образцы могут быть проанализированы без пробоподготовки, в то время как образцы крови требуют проведения экстракции.

Начаты исследования возможности применения метода SALDI для ранней диагностики заболеваний. В качестве объекта - источника летучих органических соединений, связанных с заболеванием, использована линейка генетически близких мышей, как жестко контролируруемую модель «унифицированных пациентов». В докладе приведены предварительные результаты сравнения летучих органических соединений в выделениях здоровых мышей и мышей с перерывной опухолью штамма H33 гепатокарциномы.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 "Химический анализ и исследование структуры веществ: фундаментальные основы и новые методы".

Определение благородных металлов в геологических образцах методом сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии*Васильева И.Е., Шабанова Е.В.**Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, E-mail: shev@igc.irk.ru*

Метод сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии САЭС является информативным, экспрессным и бюджетным для выполнения минералогического анализа по поиску редких фаз благородных металлов (БМ) и одновременного определения их валового содержания в порошковых пробах. Он использован для определения валового содержания Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh и Ru; элементного состава и размера частиц-носителей БМ; их гранулометрического распределения в порошковых пробах горных пород и рудкрупных золоторудных месторождений Северо-Востока России Наталка, Павлик, Ветренское и Дегдекан, а также материала государственных стандартных образцов СЧС-1 и СЛг-1, изготовленных в ИГХ СО РАН из черных сланцев месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия).

Методом САЭС найдены десятки и сотни частиц-носителей БМ, в том числе самородные металлы, интерметаллиды и твердые растворы, арсениды, антимониды, сульфоарсениды, теллуриды, селениды и др., в каждом образце. Число и разнообразие найденных элементных ассоциаций (соединений), содержащих БМ, существенно превышает список их минералов, установленных ранее методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА). Количество частиц, зарегистрированных методом САЭС, отражает соотношение средних (кларковых) содержаний БМ в земной коре. Общее число минеральных фаз, содержащих золото, серебро и платиноиды, увеличивается от породы к руде. Размеры найденных частиц подтверждены результатами метода СЭМ-РСМА. Однако информация об одном и том же золотосодержащем образце, полученная с использованием различных методов – СЭМ-РСМА и САЭС – существенно отличается, т.к. (1) природа оптических и рентгеновских спектров различна, поэтому пределы обнаружения методов отличаются на порядки; (2) методы исследуют разные объекты: САЭС – порошок исходной пробы, а РСМА – концентраты минеральных фаз, выделенные из порошка исходной пробы по определённым схемам.

Для получения надёжных результатов минералогического анализа методом САЭС необходим спектрометр, имеющий спектральное (не более 7 пм) и временное (не более 4 мс) разрешение, для записи в сцинтилляционном режиме аналитических сигналов на спектральных линиях не менее 25-30 элементов таблицы Д.И. Менделеева. Специализированное программное обеспечение САЭС должно включать опции корреляционного анализа данных для идентификации найденных минеральных фаз; расчета содержаний элементов по градуировочным графикам; расчёта размеров частиц, в том числе сложного состава, по измеренным амплитудам вспышек; графического представления аналитических результатов в виде таблиц и диаграмм.

В перспективе дополнительное исследование и аттестация форм присутствия БМ и размеров их частиц в веществе стандартных образцов черных сланцев СЧС-1 и СЛг-1 обеспечит их использование в качестве многопараметрических стандартных образцов при градуировании и контроле правильности результатов САЭС и других инструментальных методов для изучения природных золоторудных объектов.

Хромато-масс-спектрометрия с орбитальной ионной ловушкой: новые подходы к скринингу широкого круга запрещенных в спорте физиологически активных веществ

Вирюс Э.Д., Кубатиев А.А

ФГБУН “Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии”, Москва, Россия e-mail edwardvirus@yandex.ru

Употребление анаболических стероидов в спорте запрещено Всемирным Антидопинговым Агентством (ВАДА). Однако определение этих соединений является нетривиальной аналитической задачей, так как необходимо определять сверхмалые количества этих веществ в присутствии большого числа эндогенных стероидов. В настоящее время газовая хроматография/масс-спектрометрия (ГХ/МС) является основным методом скрининга биологических жидкостей на содержание анаболических стероидов. После экстракции из биологической матрицы анаболические стероиды дериватизируются с образованием триметилсилильных производных, которых определяют методом ГХ/МС с использованием квадрупольных масс-анализаторов в режиме селективной регистрации ионов.

При использовании данного подхода предел обнаружения составляет около 2-10 нг/мл в зависимости от соединения. Несмотря на достоинства ГХ/МС, в настоящее время растет интерес исследователей высокоэффективной жидкостной хроматографии/тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС/МС) при определении анаболических стероидов, β -агонистов и веществ с антиэстрогенной активностью. Интерес обусловлен тем, что с применением данного метода нет необходимости в стадии дериватизации. Кроме того, при использовании ВЭЖХ/МС/МС возможно определение термолабильных и проблемных допинговых средств. Основным ограничением широкого применения данного метода связано с трудоемкой процедурой выбора оптимальных условий столкновительной диссоциации для каждого определяемого соединения.

Возможной альтернативой ВЭЖХ/МС/МС может быть сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрией высокого разрешения с орбитальной ионной ловушкой (ВЭЖХ/МСВРОЛ). Применение ВЭЖХ/МСВРОЛ делает для нас достигаемыми преимущества масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения в режиме полного сканирования с определением точных масс. До наших работ [1,2], при изучении ее аналитических возможностей, аналитики ограничивались задачами протеомики и метаболомики.

В представленной работе представлена чувствительность, селективность и специфичность метода в задачах скрининга анаболических стероидов и других физиологически активных веществ в биологических жидкостях. Показано, что благодаря высокой точности определения масс и чувствительности предел обнаружения составляет несколько пикограмм в миллилитре в зависимости от вещества.

1. Virus, E.D., Sobolevsky, T.G., Rodchenkov, G.M. 'Wrong-way-round ionization' and screening for doping substances in human urine by high-performance liquid chromatography/orbitrap mass spectrometry. // J. Mass Spectrom. 2021: 47 (3), 381-391.

Применение масс-спектрометрии ЭРИАД для детектирования следовых количеств бериллия

Блашенко Н.М.¹, Самсонова Н.С.^{1,3}, А.А. Семенов А.А.², Галль Л.Н.³, Галль Н.Р.^{1,3},

1 - Физико-Технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург

2 - ОАО «ВНИИНМ», г. Москва

3 - Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, lnqall@ya.ru

Целью работы является определение возможности применения масс-спектрометрии с источником ионов ЭРИАД для экспрессного определения малых концентраций бериллия в воздухе. Бериллий является одним из наиболее токсичных элементов, и его производство связано со значительным риском для здоровья участников производственного процесса. Имеются значительные трудности в осуществлении инструментального контроля за соблюдением этих требований: принятые методики предполагают многостадийную пробоподготовку, включающую концентрирование пробы и химическое выделение бериллия. Обычно применяемые оптические методы анализа с возбуждением его атомов в индуктивно связанной плазме или искровым возбуждением неэффективны для обнаружения следовых количеств бериллия из-за малого числа его оптических линий и существенного перекрытия их с линиями воды. На практике в воздухе рабочей зоны содержание бериллия ниже 50 млн^{-1} этими методами не могут быть определены с требуемой достоверностью без предварительного концентрирования.

Масс-спектрометрия бериллия в сравнении с другими методами его обнаружения и количественного определения имеет преимущество, поскольку в масс-спектре на массе бериллия (9 а.е.м.) отсутствуют линии других химических элементов. При этом, использование масс-спектрометрии ЭРИАД позволяет создать высокочувствительный малогабаритный прибор с минимальной пробоподготовкой, не имеющий аналогов по своим технико-экономическим параметрам.

Чувствительность метода ЭРИАД по отношению к Ве была предварительно проверена на масс-спектрометре с двойной фокусировкой MX3303, оснащенном источником ионов ЭРИАД с электрораспылением пробы при атмосферном давлении. В качестве внутреннего стандарта использовали пик лития с массовым числом 7 а.е.м. Для анализа был приготовлен воднометанольный раствор (2:8) с концентрацией нитратов лития и бериллия 10^{-5} М каждый. Время записи масс-спектра в интервале массовых чисел 4 – 30 а.е.м. составило ~1 мин, скорость распыления раствора 1 мкл/мин.

На масс-спектре, полученном в сканирующем режиме при давлении в интерфейсе 400 Па и фрагментирующем напряжении $\Delta U = 90 \text{ В}$, наблюдали только интенсивные пики пробы с массовыми числами 7 (Li) и 9 (Ве), которые соответствуют их атомарным ионам Li и Ве⁺. Ион ВеО⁺ с массовым числом 25 а.е.м. в спектре практически не наблюдается – его интенсивность более чем в 250 раз ниже интенсивности основного пика. Соотношение сигнал–фон для данной области спектра составляет ~5000:1.

Для реализации данной методики в производстве Ве разрабатывается специализированный компактный масс-спектрометр с двойной фокусировкой по схеме типа Маттауха-Герцога, реализованный в технологии «МС-платформа» с координатно-чувствительным детектором для одновременной регистрации пиков Li и Ве. Проведенные оценки показывают, что полный анализ, включая пробоподготовку, будет занимать не более 30 мин при возможности регистрации Ве на уровне в десять раз ниже ПДК, причем один масс-спектрометр может обслуживать 10 -12 точек пробозабора.

Чистое рабочее место для спектрального определения следовых содержаний элементов

*Гринштейн И.Л., Коркина Д.А., Кузин А.И., Иванова А.Г.
ООО «Аналит Продактс», С-Петербург, grin@analit-spb.ru*

Для определения низких и следовых содержаний элементов (менее 10 мкг\л) наиболее часто используют три инструментальных метода химического анализа: оптическую эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией (ААА-ЭТА) и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Одной из наиболее распространенных причин серьезных ошибок при использовании всех перечисленных методов является загрязнение пробы и градуировочных растворов на предварительных стадиях анализа (хранение пробы и пробоподготовка, подготовка посуды и устройств ввода пробы, приготовление градуировочных растворов и т.п.). Источник загрязнений - фоновые содержания определяемых элементов в лаборатории, которые могут быть весьма велики, особенно в случае распространенных элементов: Al, Si, Ca, Mg, Na, Fe, Zn, Cu, P и др. [1].

Для минимизации риска загрязнений на всех предварительных стадиях определения низких и следовых содержаний элементов предложено простое решение, основанное на использовании разработанного авторами автономного мобильного чистого рабочего места (ЧРМ) [2]. ЧРМ представляет собой литой пластиковый бокс объемом 0.7 м³, не содержащий внутри никаких металлических элементов, имеет встроенную систему нагнетания и двухступенчатой очистки воздуха. Во время работы внутри ЧРМ создается зона повышенного давления. Заполненная обеспыленным воздухом. Бокс ЧРМ расположен на мобильном основании, что позволяет легко перемещать ЧРМ по лаборатории и располагать его непосредственно вблизи используемых для анализа приборов. ЧРМ дополнительно может оснащаться рядом оригинальных приспособлений для проведения предварительных процедур следового анализа: встроенными устройствами очистки кислот и лабораторной посуды, и устройством для концентрирования определяемых примесей.

Проведение в ЧРМ пробоподготовки, приготовления градуировочных растворов и других предварительных процедур обеспечивает практически полное устранение риска загрязнений на этих стадиях следового спектрального анализа. Кроме того, за счет улучшения воспроизводимости результатов пределы обнаружения различных элементов снижаются в 2-5 раз, а время, затрачиваемое на всю процедуру анализа существенно сокращается.

[1] – И.Л.Гринштейн, В.А.Копейкин, Л.А.Васильева, Ю.А.Вильпан, Н.В.Розен, Л.П.Полякова. Оптимизация условий атомно-абсорбционного анализа с графитовыми электротермическими атомизаторами. Заводская лаб. 4 (1997), 14

[2] – И.Л.Гринштейн, А.И.Кузин, Шкаф вытяжной для работы с чистыми веществами, Патент №100177, 13.09.2016г.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ УЗЛОВ ТРЕНИЯ, ОМЫВАЕМЫХ СМАЗОЧНЫМ МАСЛОМ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ (ДВС)

Дроков В.Г., Дроков В.Вл., Мурыщенко В.В.

Научно-исследовательский институт ФГБОУ ВО «Иркутский государственный
университет» г. Иркутск, dtech@api.isu.ru

Атомно-эмиссионный сцинтилляционный метод позволяет производить экспрессное комплексное измерение параметров металлических частиц изнашивания в смазочных маслах (содержание, количество частиц в навеске, размер, элементный состав) с пределом обнаружения 0.01-0.001 г/т. Ранее данный метод был успешно применен для диагностики маслосистемы авиационных газотурбинных двигателей. Достигнутая достоверность диагностирования составила порядка 90% с точностью до узла.

Учитывая положительный опыт применения сцинтилляционного метода в авиации и с целью расширения возможных областей поставлена работа по его использованию для диагностики ДВС. Ниже в таблице приведен фрагмент протокола сцинтилляционных измерений параметров частиц с двигателя автомобиля Лада Гранта.

Элемент	N, см3	N _{пр} , см3	C _p , г/т	C _ч , г/т	C, г/т	D, мкм
Al	8292	74,5	4,75	0,21	4,96	2,58
Cr	85	0,5	0,02	0	0,02	1,56
Ni	2934	15,5	1,07	0,04	1,11	1,38
Mg	41472	4779,5	3,5	1,63	5,13	3,5
Fe	49888	20181,5	31,72	29,06	60,78	5,21
Cu	20692	294,5	3,82	0,17	3,98	1,2
Mn	6408	79,5	1,82	0	1,82	0
Состав					Количество	
Mg-Fe					14166,5	
Mg-Fe-Cu					7787	
Mg-Cu					2389	
Al-Mg-Fe-Cu-Mn					1411	
Mg-Fe-Cu-Mn					1067	
Al-Ni-Mg-Fe-Cu-Mn					804,5	
Al-Mg-Cu-Mn					552	
Al-Ni-Mg-Cu-Mn					373	
Mg-Cu-Mn					363	

Где N – общее количество зарегистрированных частиц, N_{пр} – общее количество одноэлементных частиц, C_p – содержание элемента в металлоорганической форме либо в виде частиц размером менее 2 мкм, C_ч – содержание элемента в частицах износа размером более 2 мкм, D – средний размер частиц.

Результаты таблицы показывают, что повышенному износу, вероятнее всего, подверглись детали, выполненные из сплава с присутствием марганца. Под это подходит группа марганцовистых сталей 15Г, 20Г, 40Г, 35Г2. Несмотря на то, что по Fe, Cu, Mn получились достаточно высокие значения по количеству зарегистрированных частиц, величина содержания по этим элементам не превышает критических, поскольку C_{Fe}=60,78 г/т, C_{Cu}=3,98г/т. Значения содержаний для исправного двигателя по данным элементам C_{Fe}~50г/т, C_{Cu}~5г/т. Вероятнее всего в данном двигателе обнаружен дефект на ранней стадии развития.

Влияние природы азотсодержащего сорбента на эффективность групповой сорбции и десорбции хлорокомплексов благородных металлов

Дубенский А.С.¹, Якурнова Е.Д.¹, Серегина И.Ф.¹,

Павлова Л.А.², Даванков В.А.², Большов М.А.^{1,3}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

²ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

³Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва

E-mail: alexchem206@gmail.com

Благородные металлы (БМ: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au) – одни из преобладающих геохимических индикаторов, используемых в изучении глубинных тектонических и магматических процессов. Благодаря высокой каталитической активности БМ часто называют «витаминами современной промышленности» и широко используют в нефтехимической и автомобильной отраслях. Возрастающее мировое потребление БМ диктует необходимость разработки новых методик их определения в обедненном горнорудном сырье на уровне 10^{-8} – 10^{-6} масс. %.

Растворы, полученные после разложения геологических объектов, содержат БМ на уровне нг/л на фоне высокой концентрации компонентов матрицы. Для определения таких концентраций незаменимым и наиболее широко используемым методом является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Однако для устранения спектральных интерференций и достижения большей чувствительности при МС-ИСП определении БМ необходимы как стадия разделения, так и стадия концентрирования аналитов.

В последние десятилетия наиболее часто используется сорбционное концентрирование. Извлечение БМ на поверхности сорбентов обычно проводят из солянокислых растворов, поскольку в данной среде БМ существуют в виде сорбционно-активных хлоро- и аквахлорокомплексов. В таких агрессивных средах наиболее стабильны и селективны по отношению ко всей группе БМ сорбенты с развитой пространственной (трехмерной) структурой с привитыми азотсодержащими группами, а также гетероцепные полимеры на основе поливинилпиридина.

В данной работе для извлечения хлорокомплексов БМ были использованы азотсодержащие сорбенты: на основе матрицы сверхсшитого полистирола с привитыми диметилбензильными группами, а также гетероцепные поливинилпиридиновые сорбенты с четвертичными аммонийными группами. Наиболее эффективны для групповой сорбции БМ оказались сорбенты на основе поливинилпиридина. Количественное извлечение всей группы БМ достигнуто на сорбенте, содержащем одну пиридиновую группу в мономерном звене и обладающем более развитой пористой структурой, что делает более доступными сорбционные центры полимера.

Для десорбции БМ в рассматриваемых системах использовали водные и водно-спиртовые растворы различных комплексообразующих неорганических реагентов. Определение БМ проводили на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500с с использованием системы проточно-инжекционного ввода растворов с высоким содержанием углерода или солей, получаемых после десорбции.

Определение микроэлементного и изотопного состава стронция в археологических образцах костной и зубной ткани человека и животных из раскопов укрепленных поселений Южного Урала

Киселева Д.В.¹, Корякова Л.Н.², Зайцева М.В.¹, Стрелецкая М.В.¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, kiseleva@igg.uran.ru

²Институт истории и археологии УрО РАН, Екатеринбург

Изучение микроэлементного и изотопного состава твердых тканей (костей и зубов) человека и животных крайне важно в археологических, (палео)экологических, палеонтологических и тафономических исследованиях, по его особенностям можно судить о процессах миграции животных и человека ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), об особенностях палеодиеты ($\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

В настоящей работе исследована коллекция ископаемых костных и зубных фрагментов человека и животных (коровы, овцы, лошади) из археологических памятников Южного Урала эпохи бронзы - укрепленных поселений Каменный Амбар и Коноплянка (21-17 вв. до н.э.), могильника Неплюевский (19-16 вв. до н.э.), расположенных в бассейне р. Карагайлы-Аят (Челябинская область).

Пробоподготовка и измерение образцов проводились в помещениях с классами чистоты 6, 7 ИСО (ИГГ УрО РАН). Эмаль и дентин зубов отделялись механически и анализировались по отдельности. Предварительно образцы очищались в ультразвуковой ванне с использованием ультрачистой воды и 5%-ной уксусной кислоты для удаления карбонатов, почвенных загрязнений. Для перевода образцов в раствор использовалась процедура открытого вскрытия 14М HNO_3 при нагревании, при необходимости пробы обрабатывались смесью HCl и H_2O_2 для удаления органической составляющей.

Измерения микроэлементного состава проводились из 1%-ного азотнокислого раствора на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer) в режиме количественного анализа с использованием элемента внутреннего стандарта - индия. Для изотопного анализа проводилось хроматографическое выделение Sr на смоле SR (Triskem). Измерение изотопных отношений Sr в полученных чистых фракциях проводилось из 3%-го азотнокислого раствора на мультиколлекторном магнитосекторном ИСП-масс-спектрометре двойной фокусировки Neptune Plus (Thermo Fischer) методом бреккетинга (SSB, standard-sample-bracketing) с использованием стандартного образца изотопного состава Sr NIST NBS-987. Для проверки правильности определения микроэлементного и изотопного состава был проанализирован стандартный образец апатита Durango (Дуранго, Мексика). Полученные концентрации редких и рассеянных, а также РЗ элементов и изотопных отношений Sr согласуются с литературными данными.

Содержания микроэлементов в исследованных образцах сильно варьируют. Так, например, в костях людей зафиксировано повышенное содержание Mn, Zn, Pb, Cu, U и РЗЭ по сравнению с зубами животных. Изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в эмали и дентине животных значительно различаются, что может свидетельствовать о возможных миграциях в течение жизни индивида. Согласно полученным данным можно сделать вывод о пригодности методики исследования изотопного и микроэлементного состава для анализа археологических костных и зубных тканей человека и животных.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ № НШ-9723.2016.5.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ КВАДРУПОЛЬНОЙ МС-ИСП В СРЕДЕ РЕЛЯЦИОННОЙ БАЗЫ ДАННЫХ.

*Колотов В.П., Жилкина В.А., Торопченова Е.С., Громяк И.Н.,
Боженко Е.И., Гроздов Д.С.*

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

На текущем этапе развития, получение потенциально прорывных результатов в области геохимии, космохимии и др. дисциплинах в существенной мере зависит от наличия надежных высокочувствительных и прецизионных методов исследования вещества, в том числе и элементного анализа. Важным этапом является оценка неопределенности получаемых результатов.

Источники неопределенности результатов анализа при использовании метода квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), известны. Это погрешности, связанные с пробоподготовкой, прежде всего с минерализацией образцов для анализа; разного типа интерференции при измерении масс-спектров на квадрупольном спектрометре; погрешность градуировки; погрешность измерения малых величин сигнала вблизи нижнего предела обнаружения; дрейф чувствительности спектрометра во времени и другие источники. Неопределенность результатов анализа, связанная с обработкой спектров может быть оценена как сумма неопределенностей, составляющих этапы обработки. Именно эта задача решена в проекте iPlasmaProQuad, представляющим собой систему обработки масс-спектрометрических данных. Для полного контроля над обработкой данных, масс-спектрометр используется только как детектор масс-спектра, а все последующие этапы обработки, от градуировки до расчета концентрации элементов, включая введение различных коррекций проводятся этой системой. Показано, что среда реляционной базы данных предоставляет эффективный инструмент для проведения практически любого рода вычислений над массивами однородных данных для задач анализа. Оценка полиатомных интерференций проводится вычислительным блоком.

На текущем этапе база данных содержит около 40 таблиц и более 50 запросов, включающих требуемые вычисления (часто громоздкие). В качестве примера, можно отметить, что градуировка проводится как в виде линейной регрессии МНК, соответствуя общепринятой математической модели, которая базируется на предположении гомоскедастичности наблюдаемых значений площадей пиков, так и используя пропорциональность отклика квадрату измеряемой величины. Градуировка может быть рассчитана по выбору для одного или нескольких блоков измерений.

Особенностью пакета является то, что вся выходная информация также хранится в реляционной БД, что обеспечивает целостность данных, автоматическую запись истории проведения различных корректирующих действий для повышения правильности результатов анализа, учет накопления погрешности на различных этапах обработки данных (оценку неопределенности результатов измерений и обработки аналитического сигнала) и др.

Разработана система кодификации образцов для обеспечения однозначности проведения математических операций при обработке партии образцов, включающих образцы неизвестного состава, различные градуировочные растворы, стандартные образцы и др. Параметры, управляющие обработкой также находятся в базе данных и могут быть легко переустановлены пользователем при необходимости изменения алгоритма обработки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-03-01079.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.

Окина О.И., Ляпунов С.М., Дубенский А.С., Шешуков В.С., Горбунов А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Геологический институт Российской академии наук, г. Москва,
okina@bk.ru, analytic@ginras.ru*

Одним из наиболее часто используемых методов при исследовании микроэлементного состава горных пород в настоящее время является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС). Ключевым фактором в получении достоверных данных методом ИСП МС является химическая подготовка горной породы к анализу. Неполное разложение пробы, образование осадка и гидролиз могут приводить к неправильным результатам определения элементов, важных для исследований в фундаментальных и прикладных геологических дисциплинах [1-6].

В настоящей работе изучено влияние условий химической подготовки горных пород на результаты определения Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, РЗЭ, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U методом ИСП МС. Исследованы стадии автоклавного разложения и последующей обработки образца кислотами для удаления избытка фтористоводородной кислоты. Исследования проводили с использованием российских и зарубежных стандартов и контрольных образцов программы Международной Ассоциации Геоаналитиков (IAG, GeoPT) профессионального тестирования аналитических геохимических лабораторий - базальта, долерита, габбро, андезита, трахиандезита, гранодиорита, риолита, гранита, тоналита, кварцевого латита, нефелинита, нефелинового сиенита, сиенита, сланца, слюдистого сланца, гранат-биотитового плагиогнейса.

В результате исследований нами обнаружены достоверные корреляции между степенью разложения и массовой концентрацией фтористоводородной кислоты в реакционной смеси, выявлены приоритетные факторы, контролирующие автоклавное разложение различных типов горных пород. Найдено существенное (более 30% отн.) занижение результатов определения Nb и Ta, связанное с условиями стадии удаления избытка фтористоводородной кислоты. Обнаружена достоверная ($R=0,924$, $p<0,01$) связь степеней отклонения (отн, %) от аттестованных значений между Ta и Nb. Занижение результатов определения Ta и Nb в анализируемых образцах связано с их валовым составом, наблюдается при общей концентрации остаточного фторид-иона в измеряемом растворе ниже 50 мкг/мл и, вероятно, обусловлено гидролизом их фторидных комплексов на стадии удаления избытка фтористоводородной кислоты и перевода образца в азотнокислую среду после его автоклавного разложения. Концентрация остаточного фторид-иона в растворе достоверно уменьшается при увеличении валовой концентрации Ca и при уменьшении валовой концентрации Al в исследуемом образце.

Литература

1. . Makishima A. et al. Analytical Sciences, 2009, v. 25, p. 1181–1187.
2. . Hu Z. et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2010, v. 25, p. 408-413.
3. . Zhang W. et al. Geostandards and Geoanalytical Research. 2012, v. 36, p. 271-289.
4. . Hu Z. et al. Chemical Geology, 2013, v. 355, p. 144-152.
5. . Potts P.J. et al. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015, 39, p. 315 – 327.
6. . Okina O. et al. Geostandards and Geoanalytical Research, 2016, v. 40, p. 583-597.

Изотопный анализ высокообогащенных стабильных изотопов кремния и германия методом МС-ИСП с использованием внутреннего стандарта

Потапов А.М., Отопкова П.А., Буланов А.Д.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, pot@ihps.nnov.ru*

Моноизотопные разновидности кремния и германия представляют значительный интерес для фундаментальных исследований. Получение высокочистых и высокообогащенных стабильных изотопов является многостадийным процессом, включающим разделение изотопов в виде летучего соединения, его глубокую очистку, и выделение из него высокообогащенного изотопа в элементарной форме и выращивание монокристалла. Поэтому контроль химической и изотопной чистоты на всех стадиях этого процесса является весьма актуальным, особенно для изотопов кремния. При изотопном обогащении более 99,9% содержание изотопов, наиболее удаленных по массе от основного, может снижаться до 10^{-3} - 10^{-5} % и ниже. На таком уровне концентраций существенным становится влияние спектральных интерференций, пренебрежимо малых при изотопном анализе элементов с природной изотопной распространенностью.

Надежное установление величины изотопных эффектов требует измерения изотопного состава с высокой точностью. Масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой является универсальным методом, позволяющим реализовать высокую чувствительность, селективность и точность определения изотопного состава обогащенных стабильных изотопов.

Стандартный прием повышения точности изотопного анализа – методом взятия в «вилку» стандартом оказывается неприменимым для изотопного анализа высокообогащенных изотопов вследствие большого различия в изотопном составе пробы и существующих стандартов. Прямое измерение изотопных отношений при высоких соотношениях изотопных концентраций ($R > 10^5$) затруднительно. Для регистрации «примесных» изотопов необходимо использовать растворы с высокой концентрацией матрицы, что приводит к значительному матричному влиянию и снижению трансмиссии интерфейса в процессе измерения.

Исследования выполнены на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 производства Thermo Electron (Bremen, Germany). В работе рассмотрена возможность использования внешнего и внутреннего стандарта для определения поправок на дрейф чувствительности детектора и уровня фона, а также изменении трансмиссии интерфейса во время анализа. Изучено влияние атомной массы и первых потенциалов ионизации элементов - кандидатов в качестве внутреннего стандарта на стабильность сигнала в процессе анализа. Сделан вывод, что матричный эффект в большей мере определяется атомной массой элемента внутреннего стандарта, чем первым потенциалом ионизации.

Коэффициенты дискриминации по массам определяли методом обратного изотопного разбавления - к исследуемому обогащенному изотопу добавляли элемент с природной изотопной распространенностью.

Анализ элементоорганических соединений – от гравиметрии до атомно-эмиссионной спектроскопии

*Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н., Дерябина Ю.М., Баженов М.А.,
Ластовка А.В.*

*ФБГУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского
отделения РАН, г. Новосибирск, tikhova@nioch.nsc.ru*

В течение многих лет со времени возникновения органической химии элементный анализ синтезируемых соединений был единственным достоверным источником знаний о составе вещества. Возникновение в середине 20 века различных инструментальных методов и их совершенствование существенно изменило значимость классического органического элементного анализа для химиков-органиков. Однако, эти методы по-прежнему важны для определения степени чистоты соединения, а в ряде случаев и для их идентификации.

Предложены надежные, унифицированные методики определения углерода, водорода, азота, кислорода, галогенов (Cl, Br, I, F), серы в полифторароматических (до 70% F), полициклических, гетероциклических (до 50% N), металлоорганических соединениях, в том числе координационных и полиметаллических кластерных, содержащих Hal, S, P, K, Li, Se, Mn, Co, Ni, W, Mo, Cd, Pb, Os, V, Hf, Sm, Ti, и т.д. Для этого были разработаны окисдно-каталитические композиции, которые обеспечивают как полное окисление вещества, так и поглощение мешающих определению продуктов. В интервале концентраций углерода от 0,3 до 90%, водорода от 0,3 до 12%, азота от 0,3 до 60% погрешность определения составляет $\pm 0,3\%$ абс., причем для получения градуировочных коэффициентов не требуется приближение количественного элементного состава анализируемого и стандартного образца. Использование анализатора последнего поколения EURO EA3000 дало возможность успешно определять четыре элемента C,H,N,S из одной навески (0.5 мг) исследуемого вещества; определена сера в присутствии селена и теллура.

Для определения халькогенов (Te и Se) и бора в природных и неорганических объектах используются разнообразные методы (гравиметрические, титриметрические, электрохимические, фотометрические, спектральные и т. д.), однако их применимость для анализа органических веществ исследована недостаточно и в ряде случаев ограничена недостаточной селективностью и точностью. Предложены способы определения этих элементов, сочетающие разложение органического вещества различными способами (в колбе с кислородом (по Шёнигеру), в микроволновой системе, в нагревательном блоке) со спектрофотометрией (Cary-60) или атомно-эмиссионной спектроскопией микроволновой плазмы (Agilent 4100).

Было показано, что разработанные микрометоды пригодны:

- для определения бора в алифатических и ароматических трифторборатах (в т.ч. перфторированных), эфирах, борорганических соединениях, содержащих диоксобооролановые фрагменты, пиридиновые и пиразоловые ядра, тройные связи.
- для определения халькогенов в различных производных халькогенодиазолов с различным содержанием галогенов, в том числе фтора.
- для определения селена и теллура в элементоорганических комплексах при совместном присутствии.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ПРОБООТБОРА ПРИ АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Хвостиков В.А.¹, Бурмий Ж.П.¹, Черкасова Т.А.², Мизиев М.А.²

¹*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
г. Черноголовка, khvos@iptm.ru*

²*Московский технологический университет, г. Москва*

В работе рассмотрены примеры использования лазерного пробоотбора для анализа различных образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Лазерный пробоотбор не получил широкого распространения из-за матричных эффектов, фракционирования элементов, а также малого выбора доступных стандартных образцов для градуировки. Тем не менее, имеется ряд приложений, в которых лазерный пробоотбор является незаменимым: это анализ труднорастворимых образцов, включая чистые синтетические материалы, анализ мелких образцов, в том числе геологических, и микроскопических включений, изучение профилей распределения элементов по поверхности или по глубине образца.

Анализ геологических образцов. В случае если представляющие для геохимика интерес минералы имеют массу не более 1-2 мг, они непригодны для традиционного анализа с растворением в кислоте. Поэтому для определения их состава обычно используется электронно-зондовый микроанализ. Однако, обладая высокой локальностью и точностью определения, этот метод имеет высокие пределы обнаружения (на уровне 0,01%). Определение примесного состава образцов пироксенов, оливинов, рутилов и др. проводилось с использованием лазерного пробоотбора, при этом для компенсации матричного эффекта и эффекта фракционирования осуществлялась коррекция по результатам электронно-зондового микроанализа. Пределы определения элементов составили до $n \times 1 \text{ ppb}$.

Анализ образцов смальты, изготовленных в мастерских М.В. Ломоносова. Оптическими методами установлено наличие в образцах как отдельных включений размером от единиц до сотен микрон, так и целых полос вдоль границ зерен. Поэтому наряду с объемным анализом образцов был проведен анализ этих включений, при этом для каждого включения дополнительно проводился анализ в соседней "чистой" точке для устранения возможного влияния неоднородности распределения элементов по объему образцов. Правильность результатов объемного анализа проверялась растворением образцов в кислотах с последующим эмиссионным и масс-спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой. Установлено увеличение содержания ряда элементов В, Со, Сu, Sr, In, Sn, Au, Pb во включениях до одного порядка величины, а по Ag и Au до двух порядков по сравнению с объемным содержанием.

Изучено распределение элементов в твердофазных цветных индикаторах, используемых для экспрессного определения ионов тяжелых металлов в воде различной природы, которые быстрым изменением цвета реагируют на различное содержание в воде ионов металлов. Индикаторы выполнены в виде шариков размером 0,5-1 мм. Определение профилей распределения элементов по глубине проводилось двумя способами: при последовательных измерениях в одной и той же точке с увеличением глубины по мере углубления кратера, а также измерением профиля по поверхности раздела при раскалывании каждого шарика на две половинки. Оба способа продемонстрировали хорошее соответствие друг другу. Результаты проведенных измерений показали преимущественно поверхностную адсорбцию ионов тяжелых металлов.

Применение методов хромато-масс-спектрометрии для определения некоторых эндогенных стероидов и кортикостероидов в биологических жидкостях человека

Темердашев А.З., Азарян А.А., Дмитриева Е.В., Гашимова Э.М.

^aФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», 350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149;

e-mail: TemerdashevAZ@gmail.com

Эндогенные стероиды являются одним из наиболее значимых факторов биологического паспорта здоровья профессиональных спортсменов. В тоже время они играют важную роль в установлении клинической практике, поскольку могут служить индикаторами как наследственных, так и приобретенных заболеваний.

На сегодняшний день основным способом их определения является газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектированием, требующий проведение предварительной очистки, концентрирования и дериватизации пробы.

Нами изучена возможность применения ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС для проведения анализа и подтверждения полученных данных. Использование двух методов существенно повышает точность и надежность проводимого исследования, и, в ряде случаев, позволяет расширить круг определяемых веществ.

Установлено, что после оптимизации состава подвижной фазы, а также условий разделения и детектирования (для ВЭЖХ-МС/МС) возможно определение тестостерона в моче при его концентрации менее 1 нМ. Унификация пробоподготовки для ВЭЖХ и ГХ позволила не только снизить вероятность ошибки в ходе выполнения разных процедур пробоподготовки, но и обеспечить возможность сопоставления получаемых результатов с использованием методов ВЭЖХ и ГХ.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/К) и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

Применение метода СВЭЖХ-МС/МС в целях количественного анализа селективных модуляторов андрогенных рецепторов (SARM) в моче

Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М.

*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
e-mail: catherine_dmitrieva@outlook.com*

В последние годы селективные модуляторы андрогенных рецепторов (**SARM**) получили широкое распространение как среди профессиональных спортсменов, так и в любительском спорте. Во-многом, это объясняется тем, что их воздействие может быть сопоставимо с эффектом от употребления анаболических стероидов, что и послужило причиной их внесения в запрещенный список ВАДА. Несмотря на то, что большинство этих соединений не проходили клинические испытания, уже несколько лет возможно их незаконное приобретение через Интернет, что обуславливает необходимость разработки методик их контроля в биологических жидкостях.

На основе разработанное ранее методики определения некоторых селективных модуляторов андрогенных рецепторов в моче, включавшей подготовку проб к анализу и определением аналитов методом ВЭЖХ с tandemным масс-спектрометрическим детектированием с нагреваемой электрораспылительной ионизацией был разработан расширенный метод, позволяющий определять большинство известных SARM, получивших распространение на рынке, и некоторых ноотропов в моче. Пробоподготовка осуществлялась с использованием метода “Dilute-and-shoot”. Нижняя граница определяемых концентраций лежит в диапазоне от 2.0 до 5.0 нг/мл для различных соединений, предел обнаружения составляет от 0.5 до 2.5 нг/мл, градуировочные графики линейны в диапазоне 2(5) – 250 нг/мл. Изучена стабильность исследуемых образцов как в исходных образцах, так и в виде конечных проб. Предложенная методика апробирована на реальных образцах, показана возможность её применения.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/К) и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

Одновременное определение антрахинона и бисфенола А в целлюлозно-бумажной продукции методом жидкостной хроматографии/тандемной масс-спектрометрии

Амосов А.С., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск,
a.amosov@narfu.ru*

Широко известным способом повышения эффективности технологий делигнификации древесины в щелочной среде и повышения выхода технической целлюлозы является введение в варочный раствор 9,10-антрахинона. Учитывая токсические свойства этого соединения, содержание антрахинона в готовой бумаге не должно превышать 0,6 мг/кг из-за возможности попадания его на кожу человека, а также в пищевые продукты, контактирующие с упаковкой. Другим важным загрязнителем продукции целлюлозно-бумажной промышленности является 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (бисфенол А), используемый в качестве отвердителя пластмасс, а также входящий в состав термобумаг. Бисфенол А крайне опасен даже в следовых количествах, он служит причиной ряда онкологических заболеваний.

Нами предложен подход к одновременному определению антрахинона и бисфенола А в бумаге и картоне методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Установлено, что наилучшие результаты достигаются с использованием химической ионизации при атмосферном давлении. Оптимизированы условия ионизации. Изучены МС/МС-спектры антрахинона и бисфенола А, выбраны аналитические и подтверждающие ионные переходы. С использованием октадецильной неподвижной фазы и элюирования в изократическом режиме подвижной фазой «метанол-вода» (3:2) достигнуто разделение аналитов и их полное отделение от матрицы за 13 минут. Определены пределы обнаружения, составившие 1-10 мкг/л. Градуировочные зависимости площадей хроматографических пиков от концентраций являются линейными в диапазоне 2,0-0,02 мг/л ($r^2=0,97-0,98$). Дана метрологическая характеристика разработанного подхода, погрешность определения аналитов не превышает 10-15 % ($n=11$, $P=0,95$) на уровне концентраций, близких к НПОК.

Проведена апробация разработанных методик на экстрактах бумаги и картона (методом добавок). Показана возможность снижения пределов обнаружения для антрахинона на два порядка с применением концентрирования экстрактов и изотопно меченого внутреннего стандарта.

Установлено, что наиболее эффективным методом предварительного извлечения антрахинона и бисфенола А является экстракция под давлением (ASE) метанолом при температуре 100°C. Применение ASE позволяет сократить продолжительность пробоподготовки по сравнению с традиционной экстракцией по Сокслету в 20 раз и обеспечить общую продолжительность аналитического цикла на уровне 45 мин.

Проведено сравнение содержания антрахинона и бисфенола А в бумагах и картоне различных стран-производителей. Установлено, что в продукции целлюлозно-бумажной промышленности, изготовленной с применением вторичного сырья, содержание антрахинона во многих случаях превышает уровень ПДК.

Работа выполнена в ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова

Электротермическое атомно-абсорбционное определение Cu, Hg и Pd в природных и питьевых водах после концентрирования модифицированными силикагелями и дозирования их в виде суспензий

*Бурылин М.Ю., Анашкин Р.А., Галай Е.Ф., Кокарев Р.К., Ткачева Е.Н.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар,
anashkin.rom@mail.ru*

Интенсивное промышленное производство ежегодно генерирует огромное количество отходов и загрязнителей, в частности ртути, меди и палладия, которые выносятся в окружающую среду. Поэтому на сегодняшний день важной задачей экоаналитических лабораторий является отслеживание и правильная оценка тенденции изменения концентрации ртути, меди и палладия в природных и питьевых водах.

В работе предложено электротермическое атомно-абсорбционное определение меди, ртути и палладия в природных и питьевых водах после концентрирования модифицированными силикагелями и дозирования их в виде суспензий. Предварительное сорбционное концентрирование осуществляли на модифицированных силикагелях с ковалентно иммобилизованными тиосемирабазидными и азогидразонными группами [1, 2]. Установлены температурные режимы программы электротермической атомизации меди, которые позволяют достичь устранения влияния матрицы силикагеля для систем на основе растворов элемента и суспензий модифицированного силикагеля. Определен оптимальный состав дозируемой суспензии. Обоснована возможность использования градуировочной зависимости, построенной по стандартным растворам определяемого элемента для определения палладия и меди в сорбенте на основе модифицированного силикагеля. При определении ртути использовалась градуировочная зависимость, построенная по навескам сорбента, содержащего определяемый элемент. Диапазон линейных градуировочных зависимостей (мкг/дм^3): 2 – 120 для меди, 20 – 120 для ртути, 10 – 220 для палладия.

Апробация предложенной схемы проведена определением палладия и ртути в водопроводной и морской воде, меди в талой воде марки «Пилигрим» и в минеральной воде марки «Боржоми» по методу «введено-найденно». Найденные содержания соответствуют введенным. Относительная погрешность анализа во всех случаях не превысила 15%. Предел обнаружения и предел определения методики (нг/дм^3): для меди составил 1,5 и 5 соответственно при факторе концентрирования равном 400, для палладия – 5 и 16 соответственно при факторе концентрирования равном 600, для ртути 17,5 и 50 соответственно при факторе концентрирования 400.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 16-03-00146).

Библиографические ссылки

1. Konshina, D.N., Open'ko, V.V., Temerdashev, Z.A., Gurinov, A.A., Konshin, V.V. Synthesis of novel silica-gel-supported thiosemicarbazide and its properties for solid phase extraction of mercury // Separation Science and Technology, 2016. V.51. №7. P. 1103-1111.
2. Konshina, D.N., Furina, A.V., Temerdashev, Z.A., Gurinov, A.A., Konshin, V.V Immobilization of Guanazyl Functional Groups on Silica for Solid-Phase Extraction of Metal Ions // Analytical Letters, 2014. V.47. №16. P. 2665-2681.

Электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца в суспензиях почв

*Бурылин М.Ю., Анашкин Р.А., Галай Е.Ф., Кокарев Р.К.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар,
anashkin.rom@mail.ru*

В практике электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии успешно применяется техника анализа твердых проб: введение навески пробы в графитовую печь и анализ суспензий. Такой подход характеризуется рядом преимуществ. Это уменьшение времени пробоподготовки, погрешностей, риска загрязнения анализируемого раствора, потерь определяемого элемента; улучшение метрологических характеристик результатов определений. При анализе суспензий возможно их разбавление и дозирование с использованием стандартного оборудования для жидкостей, а также определение градуировочной зависимости по водным стандартным растворам.

Определение легколетучих элементов в природных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии практически всегда требует применение химических модификаторов (ХМ). Они предназначены для повышения термической стабильности аналитов для более полного удаления матричных компонентов, что существенно улучшает качество анализа.

В работе исследована возможность электротермического атомно-абсорбционного определения свинца в почвах с малым содержанием органических веществ без использования каких-либо ХМ, используя подход разделения по времени аналитического сигнала атомизации легколетучего элемента свинца и фонового от испарения основы проб – оксидов кремния и алюминия. Оптимизированы температуры стадий предварительной термической обработки и атомизации, показана возможность применения стандартных растворов свинца для построения градуировочной зависимости и по навескам аттестованного образца почвы.

Разработанная аналитическая схема определения свинца в суспензиях почв апробирована на стандартных образцах серий СДПС и СКР (Россия). Результаты удовлетворительно совпадают с аттестованными значениями. Относительное стандартное отклонение не более 0,2. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составил 0,1 мг/кг. Диапазоны определяемых содержаний (мг/кг) находятся в пределах от 0,3 до 40 при градуировке по стандартным растворам элемента и от 0,3 до 100 для градуировки по навескам стандартного образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 16-03-00146).

**Определение теллура в теллурсодержащих органических соединениях
методом атомно-эмиссионной спектроскопии
с микроволновой плазмой (МП-АЭС)**

Ластовка А. В.^{1,2}, Фадеева В. П.^{1,2}, Баженов М. А.¹, Тихова В. Д.¹

¹ *ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
факультет естественных наук, г. Новосибирск*

¹E-mail: bajenoff@nioch.nsc.ru

Химия теллурсодержащих органических соединений (ТОС) в течение последних десятилетий интенсивно развивается. При этом определению теллура в синтетических органических теллурсодержащих веществах посвящено немного работ, хотя при синтезе и исследовании состава новых ТОС требуется количественно определять не только содержание основных элементов (С, Н, N), но и теллура.

Целью работы было создание методики определения теллура в многоэлементных синтетических ТОС методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС).

Разработанный способ определения теллура заключается в сжигании ТОС в колбе, наполненной кислородом, или кислотном разложении с последующим измерением Те методом МП-АЭС. Такие элементы, как азот, бром, сера, калий, селен, входящие в состав ТОС, не оказывают мешающего влияния при количественном определении теллура.

Проведен анализ производных теллурадиазола и некоторых других ТОС с содержанием Те от 20 до 58%. Статистическую обработку проводили по результатам, полученным при разложении 5—6 навесок каждого вещества. Относительная погрешность лежит в диапазоне 1—5%.

Определение компонентов лекарственных препаратов на основе лектинов методом ВЭЖХ-МС-МС

Белякова Я.Н., Сейчук А.И., Аксенов А.В., Таранченко В.Ф.

ФГУП «Научный центр «Сигнал» ФСТЭК России, г. Москва, belyakovayn@me.com

В настоящее время усиленно развиваются направления по разработке лекарственных препаратов на основе лектинов для лечения онкологических заболеваний. Пришивка дополнительных функциональных групп или фрагментов белковых молекул к лектинам позволяет достичь необходимых свойств, таких как биодоступность, воздействие на конкретную клетку-мишень и других.

В качестве объектов исследования выбраны: субъединица А вискумина (из листьев *Viscum album*) и субъединица А вискумина с пришитым полипептидным фрагментом. Вискумин представляет собой высокотоксичное белковое соединение, его каталитическая субъединица А блокирует синтеза белка на рибосоме, связывающая субъединица В обеспечивает взаимодействие токсина с рецепторами клеточной поверхности.

Существующие методы анализа белковых соединений, такие как электрофорез в полиакриламидном геле в присутствии додецилсульфата натрия (ДСН-ПААГ), не всегда позволяют определить изменения белковой молекулы. Одним из самых достоверных способов установления аминокислотной последовательности молекулы является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС-МС).

Для идентификации субъединицы А вискумина с пришитым фрагментом разработан способ, состоящий из следующих этапов: концентрирование и очистка препарата от низкомолекулярных компонентов с помощью мембранного спин-фильтра с отсечкой по массам 3 кДа; выделение целевого компонента с помощью ДСН-ПААГ (визуальная оценка) и определение наличия молекул или ее фрагментов; извлечение идентифицированных белковых полос из ДСН-ПААГ и ферментативное расщепление трипсином для получения характеристичных пептидов; подтверждение наличия целевого компонента и пришитого фрагмента по характеристичным пептидам, полученных при ферментативном расщеплении, с помощью метода пептидного картирования с применением хромато-масс-спектрометрии; установление аминокислотной последовательности лектина.

В ходе ВЭЖХ-МС-МС анализа использовали аналитический комплекс фирмы «Thermo Scientific», состоящий из нанопотокового жидкостного хроматографа Dionex UltiMate 3500 RS и гибридного масс-спектрометрического детектора высокого разрешения QExactive HF с источником ионизации наноэлектроспреем, аналитическая колонка Acclaim PepMap RSLC nanoViper C-18 (100Å) длиной 150 мм, внутренним диаметром 75 мкм, размером сорбента 2,0 мкм. Для обработки данных использовали программный комплекс «PEAKS Studio 7.5», для установления аминокислотной последовательности применяли алгоритм «секвенирования *de-novo*».

В результате проведенных исследований установлено, что предложенный способ позволяет определить модификацию молекулы, в том числе привитие полипептидного фрагмента. Данный способ может использоваться в качестве метода контроля качества лекарственных препаратов на основе лектинов.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МС-ИСП И АЭС-ИСП С ГЕНЕРАЦИЕЙ ГИДРИДОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ AS, SE, TE В СУЛЬФИДНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Огнев В.Е.¹, Громяк И.Н.¹, Седых Э.М.¹, Серегина И.Ф.², Колотов В.П.¹, Большов М.А.^{2,3}

¹ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

³Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва E-mail: mbolshov@mail.ru

Мышьяк, селен и теллур относятся к редким элементам, их среднее содержание в литосфере относительно мало ($5 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $10^{-7}\%$ соответственно). Селен и теллур, как правило, замещают серу в горных породах, связываясь с такими элементами, как Fe, Cu, Au, Re, платиновые металлы. Определение этих элементов в горных породах и рудах необходимо при исследовании процессов магматогенного рудообразования, а также при поиске новых месторождений ПМ (например, Норильских PGE-Cu-Ni; J-M Reef, шт. Монтана, США).

В настоящей работе определяли As, Se, Te в образцах габбро и сульфидных рудах Норильска методами АЭС-ИСП с генерацией гидридов и МС-ИСП на квадрупольном масс-спектрометре. Гидридная система, использующаяся в тандеме с эмиссионным спектрометром ICAP 6500, состоит из реакционной ячейки и сепаратора «газ-жидкость», газовый выход из которого присоединен непосредственно к плазменной горелке. Выбраны аналитические линии для определения мышьяка, селена, теллура; соотношение реагентов (NaBH_4 , HCL), а также скорость их потоков; оптимизированы параметры плазмы при работе с гидридной приставкой.

Кроме As, Se, Te в подготовленных растворах измеряли содержание еще 60 геохимически значимых элементов. Образцы переводили в раствор тремя способами – 1) выщелачивание с HNO_3 , 2) выщелачивание смесью $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ и 3) разложение с HF в автоклавах. Найдено, что Li, Be, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Mo, Ag, Cd, Sb, Te, Cs, Tl, Pb, Bi, Th, U количественно выщелачиваются с HNO_3 . Для Sc, V, Cr, Zn, Sr, Y, Nb, Ba, PЗЭ, Hf, W необходимо полное разложение с HF.

Изучен вклад полиатомных и изобарных ионов на соответствующие ионы аналитов: $^{75}\text{As} - ^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$; $^{82}\text{Se} - ^{66}\text{Zn}^{16}\text{O}$; $^{126}\text{Te} - ^{63}\text{Cu}^{63}\text{Cu}$, $^{128}\text{Te} - ^{64}\text{Cu}^{64}\text{Cu}$, $^{64}\text{Zn}^{64}\text{Zn}$, $^{88}\text{SrAr}$, $^{130}\text{Te} - ^{90}\text{ZrAr}$, $^{65}\text{Cu}^{65}\text{Cu}$, $^{65}\text{Zn}^{65}\text{Zn}$, ^{130}Ba .

Показано, что для МС-ИСП определения Se и Te следует использовать одноэлементные градуировочные растворы.

**Комплекс спектральных методов для анализа
редкоземельно-ниобиевой руды**

И.Ф. Серёгина¹, А.И. Волков², К.Б. Осипов², Я.А.Березин¹, М.А. Большов^{1,3}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

²ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Москва

³Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва

E-mail: mbolshov@mail.ru

В настоящее время наблюдается значительное увеличение производства редкоземельных металлов (РЗМ) в США, Австралии, Китае и других странах мира. Это связано с расширяющимися потребностями в РЗМ в связи с ростом производства высокотехнологичной продукции. Высокий рост потребления сопровождается поиском новых сырьевых источников РЗМ по всему миру. Сегодня Россия ввозит из-за рубежа практически все РЗМ, хотя в нашей стране находятся самые большие запасы редкометального сырья. Томторское месторождение является одним из крупнейших в мире с прогнозными ресурсами в 154 млн. тонн руды с уникально высоким содержанием ценных компонентов: Nb_2O_5 от 0,6 до 24%, Y_2O_3 – от 0,1 до 4,0%, Sc_2O_3 от 0,01 до 0,30 %, CeO_2 от 0,5 до 20,0%, P_2O_5 от 3 до 24% и т.д. Томторская руда характеризуется сложным минеральным составом. В ней содержатся следующие минералы: крандаллит, пирохлор, ксенотим, монацит, сидерит, магнетит, рутил, полевошпат, каолинит, кварц, апатит, тортвейтит, колумбит, сульфиды свинца, цинка и железа и др. В настоящее время разрабатываются новые технологии переработки руды Томтора с целью извлечения РЗЭ.

Для установления химического состава редкоземельно-ниобиевой руды и технологических растворов ее переработки использован комплекс спектральных методов - РФА, АЭС-МВП, АЭС-ИСП, МС-ИСП. При определении макрокомпонентов в твёрдых пробах, содержащих большие количества ниобия, фосфора и РЗЭ, следует предварительно пробу сплавлять с флюсами, содержащими окислитель, и проводить их анализ методом РФА. При определении содержания элементов в технологических растворах, а также в твёрдых образцах на уровне $\times 10^{-3}$ % и ниже следует проводить их анализ методами МС-ИСП, АЭС-МВП, АЭС-ИСП. При определении концентрации элементов выше 10^{-3} % следует использовать более экономичный метод АЭС-МВП. Установлено, что в методе АЭС-МВП более существенно проявляется матричный эффект. В азотнокислых растворах выщелачивания определяли содержание 38 элементов. Установлено, что в методе МС-ИСП основными мешающими элементами, оказывающими спектральные помехи на As, Ga, Gd и Hf, являются элементы Ba, Nd, La, Ce, Er. Оценен количественный вклад полиатомных ионов и составлены коррекционные уравнения для учета спектральных помех.

АНАЛИЗ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ MALDI-MS И ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

*А.А.Быкова¹, А.А.Селютин¹, Н.Г.Суходолов^{1,4}, К.А.Краснов², А.М.Гзззян³,
Е.П.Подольская^{2,4}*

¹ СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26

² Институт Токсикологии ФМБА России, Санкт-Петербург, 192019, Бехтерева, 1

³ НИИ АГур им. Д.О.Отта, Санкт-Петербург, 199034, Менделеевская лин., 3

⁴ ИАП РАН, Санкт-Петербург, 190103, Рижский, 26

st033402@student.spbu.com

На сегодняшний день технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяющие получать нерастворимые в воде мономолекулярные слои (ММС) органических амфифильных молекул нашли широкое применение в различных областях науки и техники [1,2], в том числе в медицинских исследованиях. Так, например, было показано, что с помощью коллапсированных ММС солей трехвалентных металлов (Fe, La) из биологических образцов могут быть выделены аддукты фосфорорганических соединений с белками крови, что имеет большое значение при диагностировании интоксикации ФОС, особенно в ретроспективном анализе [3]. Однако стоит отметить, что в настоящее время в практических целях используют уже сформированные монослои: либо коллапсированные, либо перенесенные на твердую подложку. В то же время, сама процедура получения таких структур вызывает большой интерес для аналитической химии. Образование ММС происходит на границе раздела фаз: водной, содержащей ионы металла, и органической, содержащей амфифильное соединение. К амфифильным соединениям относятся жирные кислоты (ЖК), которые являются структурными компонентами различных липидов и присутствуют в биологических объектах, как в свободном, так и связанном виде. Анализ свободных ЖК в липидных фракциях имеет большое диагностическое значение для выявления различных патологий в клинических исследованиях [4,5]. Сейчас ЖК чаще всего идентифицируют методом ГХ-МС в виде летучих дериватов [6,7]. При этом дериватизации не всегда желательны, так как они усложняют анализ, а главное, не всегда позволяют дифференцировать свободные ЖК от связанных. ММС способны образовывать исключительно свободные жирные кислоты, а при условии использования в качестве водной фазы раствора соли бария, ММС будет состоять преимущественно из монокарбоксилатов бария [8], способных к ионизации методом MALDI [9].

Мы предлагаем новую процедуру идентификации жирных кислот с применением технологии ЛБ, которая включает в себя следующие стадии: экстракция липидной фракции из образца гексаном; получение ММС на основе карбоксилатов бария; растворение ММС ацетонитриле; MALDI-MS анализ. Процедура отличается простотой, экспрессностью, воспроизводимостью и высокой чувствительностью анализа.

Литература

- [1] Outka D.A., Stöhr J., Rabe J.P., Swalen J.D. J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N6. P. 4076
- [2] Hansma H.G., Gould S.A.C., Hansma P.K. et al. Langmuir. 1991. V. 7, N6. P. 1051–1054.
- [3] Гладилов В.Д., Шрейнер Е.В., Дубровский Я.А., и др. Науч. приборостроение 2013. Т. 23. №1. С. 106-114
- [4] Крымцева Т.А., Осипов Г.А., Бойко Н.Б. и др. Журн. Микроб. Эпидем. Иммуно. 2003, №2: 92-101.
- [5] Хабиб О.Н., Белобородова Н.В., Осипов Г.А. Журн. Микроб. Эпидем. Иммуно., 2004, Т.7, №3: 62-68
- [6] Wei G., Zeng E.Y. Trends in Analytical Chemistry. 2011, V. 30, No 9. P. 60-68.
- [7] Осипов Г.А. Демина А.М. Вестник РАМН, 1996, Т.13, №2, с. 52-59.
- [8] Н.Г.Суходолов Л.Г.Левашова, А.И.Янкович, С.Ю.Павлов, Биол. мембраны, 1990 Т. 7, №12, с.52-56.
- [9] Рожкова Е.А., Краснов И.А., Суходолов Н.Г. и др. Науч. приборостроение. 2008. Т 18, №4. с. 54–61.

ЭКСПЕРТИЗА КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В ОТСУТСТВИЕ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДАРТ И СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Калабин Г., Васильев В., Чернецова Е., Прокопьев А., Абрамович Р., Ивлев В., Матео И.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», г. Москва, kalabinga@mail.ru

Успешность оказания медицинской помощи зависит не только от профессионализма врачей, но и во многом определяется адекватной диагностикой заболевания, эффективной технологией лечения, наличием и качеством необходимых лекарственных средств. В последние годы в России массово внедряются передовое зарубежное диагностическое оборудование и персонифицированный подход, который учитывает факторы сопутствующих заболеваний и противопоказаний. Открытой остается проблема контроля качества ЛС. В 2015 г. опубликовано очередное 13-е издание Государственной фармакопеи РФ, которое содержит ряд новых общих фармакопейных статей по методам контроля лекарственных средств. Однако приведенные там методики обладают недостатками при доказательстве подлинности лекарственных средств. В частности, проведение экспертизы включает большое число операций и затратно по времени. Значительные ограничения сопутствуют применению ИК-спектроскопии, которую ГФ рекомендует как унифицированный способ идентификации лекарственных субстанций.

В представленной работе представлен подход к совершенствованию доказательного фармацевтического анализа на основе сочетания масс-спектрометрии ДАРТ с количественной спектроскопией ЯМР. Рассмотрены возможности новой универсальной технологии качественного и количественного анализа лекарственных средств и биологически активных добавок, основанной на совокупности методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии ДАРТ высокого разрешения.

Работа выполнена в рамках программы стратегического развития РУДН на 2012-2016 гг.

НОВЫЙ ПОДХОД К ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФЛАВОНОГЛИКОЗИДОВ В ОБЪЕКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^1H

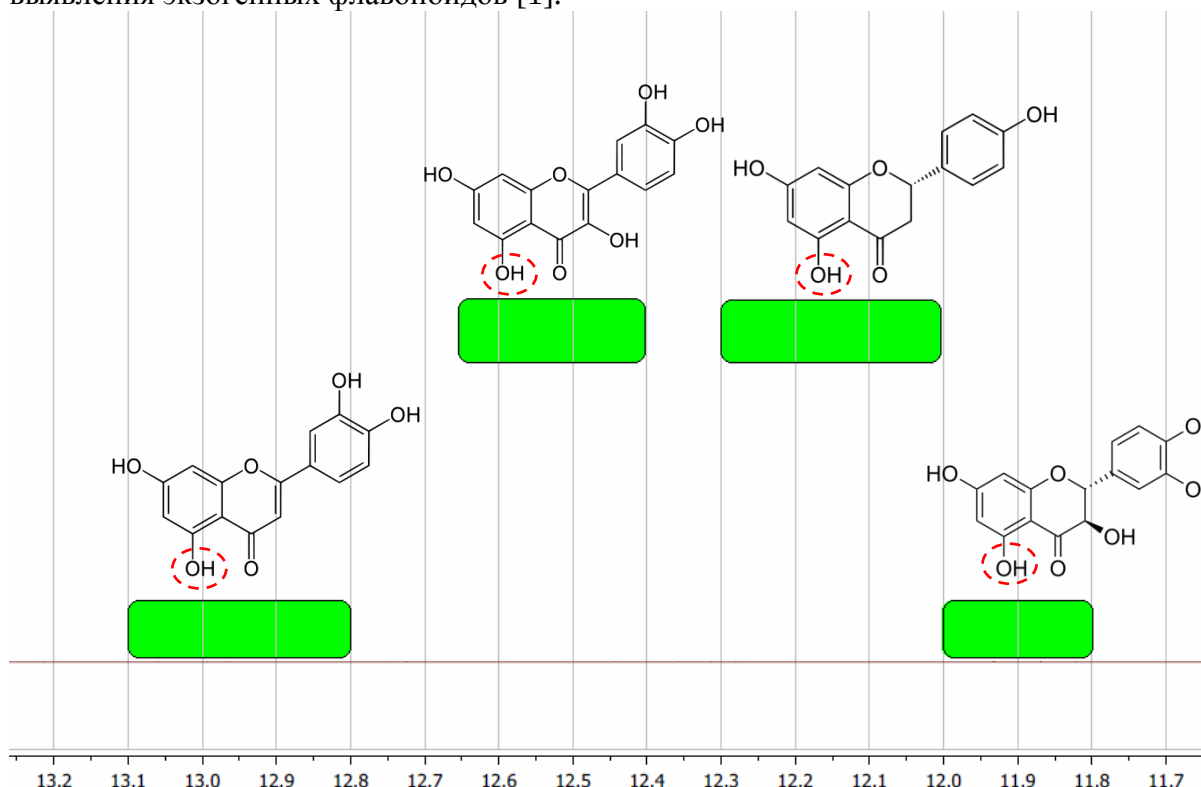
Васильев В.Г., Чернецова Е.С., Калабин Г.А.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва

E-mail: vasyavasilyev@mail.ru

Идентификация и количественное определение флавоноидов и их гликозидов во многих фармакопеех мира осуществляется с помощью методов ВЭЖХ и спектрофотометрии, которые требуют наличия стандартных образцов, а последние для некоторых флавоногликозидов практически отсутствуют. Задача данной работы – разработать метод не требующий стандартных образцов.

Предлагается новый подход к идентификации и количественному определению флавоногликозидов и их агликонов в растительных объектах методом спектроскопии ЯМР ^1H по интегральной интенсивности сигналов протонов гидроксильной группы в положении 5, образующих сильную внутримолекулярную водородную связь с кислородом соседней карбонильной группы. Сигналы этих протоны наименее экранированы и для разных групп флавоногликозидов проявляются в определенном диапазоне химических сдвигов в области от 11.8 до 13.1 м.д.. Преимущества предлагаемой методики: простая пробоподготовка (растворение в DMSO-d_6), отсутствие необходимости в стандартных образцах, быстрота, эффективность выявления экзогенных флавоноидов [1].



Список литературы.

В.Г. Васильев, А.С. Прокопьев, Г.А. Калабин. Идентификация терпеновых лактонов и флавоногликозидов в препаратах на основе экстракта гинкго билоба и новый способ полуколичественной оценки содержания флавоногликозидов методом спектроскопии ЯМР ^1H // Химия растительного сырья, № 3, 2016, с. 85-93.

Определение мышьяка методом приближенно-количественного спектрального анализа на атомно-эмиссионном спектрометре «СПАС-01»

Воронкова Е.А., Томина А.А.

АО «СНИИГГиМС», Новосибирск, alena.voronkova@mail.ru

Эмиссионный спектральный анализ позволяет одновременно определять в горных породах различного состава большой перечень элементов, как элементы-примеси, так и породообразующие. Экспрессность и производительность обеспечивают его эффективное применение, так как условием успешного проведения поисков является своевременная и правильная оценка выявляемых аномалий. При благоприятной геолого-геохимической оценке в зоне этих аномалий закладываются работы с целью вскрытия оруденения и оценки его масштаба. Мышьяк входит в элементный состав многих первичных ореолов различных месторождений: оловорудных, золоторудных, медных, медно-порфировых, полиметаллических, сурьмяно-ртутных и т.д.

Разработанная в лаборатории АО «СНИИГГиМС» методика (НСАМ №552-С) аттестована экспертной организацией ФГУП «ВИМС» по результатам метрологической экспертизы в 2017 году. Методика предназначена для одновременного определения массовых долей 27 микро- и 3 макроэлементов в горных породах методом приближенно-количественного спектрального анализа на эмиссионном спектрометре «СПАС-01» с фотоэлектрической регистрацией спектра (производитель ООО «ИВС», г. Санкт-Петербург). В связи с необходимостью определения содержаний мышьяка была поставлена задача расширить линейку определяемых элементов.

В процессе реализации данной задачи была выбрана аналитическая линия (234,984 нм), подобраны стандартные образцы для построения единых градуировочных характеристик для различного типа пород, установлен интервал достоверно определяемых содержаний (от 0,01% до 1%), в соответствии с отраслевыми инструкциями рассчитаны метрологические характеристики методики (повторяемость, прецизионность, точность и категория анализа). Выполнено сравнение результатов определения мышьяка с данными, полученными методами рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Получена удовлетворительная корреляция результатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ В КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Вячеславов А.В.¹, Ермолаева Т.Н.²

¹ НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, avyacheslavov@icloud.com

² Липецкий государственный технический университет, г. Липецк

Титановые сплавы, характеризующиеся высокой прочностью и коррозионной стойкостью, находят применение в авиации, ракетной технике, химическом машиностроении, нефтехимии, судостроении, энергомашиностроении и во многих других отраслях. Несмотря на устойчивость к коррозии титановых сплавов в природных и в большинстве промышленных сред, новые области применения, в частности при изготовлении оборудования для добычи нефти и газа на морском шельфе, теплообменного оборудования энергетических установок, в том числе атомных, для химического машиностроения предъявляют более высокие требования к коррозионной стойкости. Повысить коррозионную стойкость титановых сплавов можно катодным легированием, путем введения небольших количеств

(до 0,05-0,15 % масс.) благородных металлов (палладий, рутений, платина и др.). Рутений является наиболее важным легирующим элементом. Практическая целесообразность его использования обуславливается удачным сочетанием относительно низкой стоимости с высоким эффектом воздействия на коррозионную стойкость сплавов титана.

Разработана методика определения рутения в титановых сплавах (на примере сплавов марок ПТ-3В, ПТ-7М, 5В, ВТ-22, 37 легированных рутением) методом АЭС-ИСП после разложения проб в автоклавах с нагревом в микроволновом поле при повышенном давлении. Растворение проб проводили в автоклавной микроволновой системе «SpeedWave four» (Berghof, Германия).

Оптимизирован качественный и количественный состав реакционной смеси, температурно-временные режимы пробоподготовки. Установлено, что полное переведение пробы в раствор, без потери рутения в виде летучих оксидов, достигается в два этапа. На первом этапе пробоподготовки производится растворение сплава в концентрированной HCl при трех ступенчатом нагреве до 210 °С (со скоростью 47 °С/мин до 140 °С, 10 °С/мин до 170 °С и 13 °С/мин до 210 °С), для стабилизации давления в автоклаве пробы выдерживали при фиксированной промежуточной температуре в течение 3 мин. На втором этапе, после охлаждения автоклава до комнатной температуры и разгерметизации, в систему вводили HNO₃ и перемешивали пробу. Показаны преимущества ступенчатого нагрева, позволяющего сократить время пробоподготовки до 30 мин.

Атомно-эмиссионный анализ титановых сплавов выполняли на АЭС-ИСП спектрометре «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США). Определение рутения осуществляли методом внутреннего стандарта (аналитическая линия

Ru II – 240,272 нм, свободная от спектральных наложений, и линия внутреннего стандарта Sc II – 228,803 нм). Градуировочный график линейен в диапазоне концентраций 0,01 – 1,0 % масс, при разбавлении пробы 1:1000. Правильность определения рутения подтверждена методами варьирования навески, анализом стандартных образцов титановых сплавов с добавками рутения. Статистическая обработка результатов подтвердила отсутствие систематической погрешности методики. Методика апробирована на опытных образцах сплавов на основе титана и характеризуется высокой воспроизводимостью ($s_r \leq 0,03$).

ДИЭЛЬКОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ВОДЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль И.Р.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Ingall@yandex.ru

В настоящее время исследования, посвященные изучению структуры воды и водных растворов, эффективно развиваются, поскольку их результаты позволяют существенно влиять на трактовку процессов, протекающих в водосодержащих средах. Однако объем знаний об этих структурах по-прежнему весьма мал, что связано с высокой сложностью процессов в водных растворах, и с отсутствием экспериментальных методов, позволяющих их надежно интерпретировать.

Наиболее информативным методом изучения водных растворов до последнего времени оставалась ИК-спектроскопия, дающая информацию о колебательно-усредненной структуре воды, в достаточно высокочастотной области электромагнитного поля. Информация в низкочастотной области может быть получена методом индуктивной [1] диэлькометрии, основанной на измерении резонансных параметров колебательного контура при помещении в катушку индуктивности образцов изучаемых растворов.

Установка, реализующая метод, и особенности обработки параметров контура в резонансе описаны в [2]. Измеряемые диэлектрические жидкости помещаются в слабое вихревое электрическое поле соленоидальной катушки индуктивности (L-ячейки), входящей в последовательный колебательный LC-контур измерителя добротности (Q-метра), вторым элементом которого является образцовый конденсатор переменной ёмкости, обеспечивающий настройку контура в резонанс на частоте питающего напряжения. Ввод пробирки с жидкостью внутрь L-ячейки контура приводит к изменению активного и реактивного сопротивления ячейки. Чтобы избежать проблем абсолютной калибровки измерений, по параметрам контура в резонансе вычисляется тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta = \square \epsilon''/\epsilon'$. При величинах $Q \geq 20$ и значениях собственной емкости катушек $C_0 \ll C_{1,2}$ ошибка в определении $\operatorname{tg}\delta$ не превышает 5%.

Измерительная установка собрана на базе Q-метра ВМ-560 фирмы «Тесла» (Чехословакия), дополнена тремя специальными катушками индуктивности на каркасе из фторопласта-4 с индуктивностями L, соответственно, равными 110, 15 и 1.2 Гн, что позволяет перекрыть диапазон измерений 50–1000 КГц. Пробирки имеют диаметр 26 мм и длину 220 мм. Объем пробы 70 ml. Для приготовления растворов электролитов использовали бидистиллированную воду, ХЧ соли и щелочи металлов I группы. Чистота бидистиллята контролировалось на той же установке.

Использование метода низкочастотной L-диэлькометрии позволило впервые наблюдать в эксперименте в виде спектра величины $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ от резонансной частоты контура изменения в характере искажений сетки водородных связей между молекулами воды при изменении концентраций растворов электролитов, а также несомненную специфичность структурирования воды ионами электролитов с различными координационными числами. Зависимость $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ превращается в спектральную зависимость при концентрациях электролитов ниже $5 \cdot 10^{-4}$ М и перестает измеряться при концентрациях ниже чем 10^{-7} М. В докладе представлены результаты концентрационных измерений для солей LiCl, NaCl, KCl и CsCl⁺, а также NaOH и HCl.

Литература

1. Семихина Л.П. Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях. Тюмень. ТГУ. 2006. 164с.
2. Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль И.Р. // Научное приборостроение. 2016; 26(1):19-24.

Методика обработки результатов масс-спектрометрического анализа изотопного состава газовых смесей

Деньщиков Д.С., Куприянов М.Ю.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, dmsdens@gmail.com

В настоящее время в различных сферах деятельности широко используются редкие газы и их смеси, также всё большую востребованность на рынке приобретают смеси определенного изотопного состава. Следствием этого является необходимость развития существующих и создания новых подходов к анализу состава газовых смесей, с целью улучшения точности, повышения уровня автоматизации, сокращения времени, и, как следствие, снижения себестоимости анализа.

Наиболее оптимальным методом качественного и количественного определения изотопного состава газовых смесей является масс-спектрометрический анализ. В настоящей работе проведено исследование зависимости выходного сигнала времяпролетного масс-спектрометра с пучковой плазмой от содержания компонентов в бинарных газовых смесях (He, Ne, N₂, Ar, Kr, Xe). Собрана база результатов анализа различных бинарных смесей вышеуказанных газов во всем диапазоне молярных концентраций с шагом порядка 5%. Смешивание проводилось в откакумированном замкнутом объеме пьезоэлектрического натекателя, концентрации газов оценивались в соответствии с их парциальными давлениями при условиях близких к нормальным. При напуске величина реального расхода смеси вычислялась по показаниям мановакууметра с учетом физического объема системы напуска.

В работе была исследована зависимость сигнала одного газа определенной концентрации в смеси от рода газа в паре с ним. Установлена нелинейность показаний для большинства смесей, проведена оценка вносимой этим эффектом погрешности в количественный анализ состава на основе поверочных газовых смесей (ПГС), а также предложены возможные решения данной проблемы.

С использованием собранной в ходе работы базы данных была проведена оценка эффективности различных алгоритмов машинного обучения для анализа состава процентных газовых смесей без использования ПГС. Основная проблема получаемых данных состоит в их высокой разреженности, что приводит к переобучению математических моделей. В работе найдены методы, комбинация которых позволяет достичь коэффициентов детерминации более 0,9 на кросс-валидации, при отсутствии явного переобучения. В настоящее время разрабатывается ПО на языке Python, позволяющее дополнять базу результатов, обучать математические модели, производить на их основе вычисления и оценивать точность получаемых результатов.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДДУКТОВ КСЕНОБИОТИКОВ С БЕЛКАМИ КРОВИ

Дубровский Я.А., Чуприна О.И., Пушкарева Т.И., Горбунов А.Ю., Бабаков В.Н.

ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, Санкт-Петербург, Россия

В живом организме ксенобиотики могут претерпевать различные биотрансформации, в результате окислительно- восстановительных реакций формировать аддукты с низко- и высокомолекулярными соединениями (такими как белки и ДНК). Химический канцерогенез в существенной мере инициируется модификацией ДНК генотоксическими карциногенами. Однако помимо ДНК, мишенями реакционноспособных нуклео- и электрофильных соединений являются белки и пептиды. Белковые аддукты с ксенобиотиками активно исследуются и рассматриваются как биомаркеры карциногенной или токсической дозы. Самые доступные белки крови – сывороточный альбумин и гемоглобин – являются и наиболее исследуемыми белками на способность к взаимодействию с ксенобиотиками. Аддукты с альбумином могут быть обнаружены вплоть до нескольких недель после контакта с ксенобиотиками, а с гемоглобином или другими белками эритроцитов – все время жизни эритроцитов – до 4 месяцев. Другие белки крови, специфически взаимодействующие с ксенобиотиками, также могут приобретать долгоживущие нестандартные посттрансляционные модификации, сохраняющиеся все время жизни белка. Модифицированные аминокислоты в белковой последовательности – стабильный индикатор взаимодействия белка с ксенобиотиком, который зависит от третичной и четвертичной структуры белка; и этот показатель является важным признаком для дальнейшей диагностики. Разработаны процедуры целевого и обзорного масс-спектрометрического анализа с помощью методов ВЭЖХ-МС/МС и МАЛДИ–МС/МС аддуктов сывороточного альбумина и гемоглобина человека с ксенобиотиками различной химической природы. Предложены подходы к получению стандартов аддуктов белков с ксенобиотиками для дальнейшего использования в целевом анализе. Предлагаются подходы к аффинному концентрированию белков, специфически взаимодействующих с ксенобиотиками, на примере холинэстераз плазмы крови и эритроцитов. По масс- спектрометрическому анализу пептида активного центра холинэстераз, возможна детекция ингибитора фермента даже при уровне ингибирования менее 1%. Масс-спектрометрическое определение аддуктов ксенобиотиков с белками крови и разработанные подходы к их определению могут применяться различных областях биомедицины, токсикологии, фармакологии и судебной медицине.

Возможности высокоточного определения макрокомпонентов в оптических материалах методом АЭС-ИСП

Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
Нижний Новгород, iliya@citydom.ru*

В настоящее время актуальна разработка новых экспрессных методов высокоточного определения матричных химических элементов в оптических материалах и их прекурсорах. Обычно для этих целей применяют рентгеновские методы анализа. Химические методы применяются реже из-за длительности, трудоёмкости и вредности. Следует отметить, что рентгеновские методы требуют наборы образцов сравнения, соответствующих анализируемым пробам по химическому составу, морфологическому строению, геометрической форме и качеству поверхности. Приготовление таких образцов сравнения в случае анализа новых материалов – отдельная сложная и трудоёмкая задача.

Целью настоящей работы является исследование возможностей атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для высокоточного определения матричных элементов в некоторых типах оксидной керамики и халькогенидных стекол, включая прекурсоры этих материалов.

Метод АЭС-ИСП был выбран ввиду таких его достоинств, как: 1) высокая прецизионность измерения аналитического сигнала ($S_f \approx 0.001\text{--}0.01$); 2) сравнительно слабые взаимные влияния элементов; 3) возможность использования образцов сравнения в виде растворов (не нужно готовить адекватные анализируемым пробам твёрдые образцы сравнения); 4) возможность анализировать малые аналитические навески (1–100 мг), что важно при анализе волоконных световодов и дорогостоящих проб, например, с изменённым изотопным составом элементов; 5) доступность и широкая распространенность АЭС-ИСП.

Показано, что при правильном выборе условий анализа и при использовании элемента сравнения возможно снижение относительного стандартного отклонения аналитического сигнала до 0.003–0.01 и достижение необходимых характеристик градуировочных функций в широком диапазоне матричного состава анализируемых проб.

Показано, что наборы градуировочных растворов (образцов сравнения) возможно экспрессно готовить на основе доступных простых веществ чистотой 3N–4N. Достигаемая относительная погрешность отношения концентраций определяемых элементов в таких растворах составляет <0.001 и практически не ограничивает возможности АЭС-ИСП.

Продemonстрировано, что АЭС-ИСП с успехом может применяться для определения матричных элементов в неорганических материалах с точностью, характеризуемой расширенной неопределенностью 0.05–0.3% мол. Сопоставлены результаты анализа реальных проб методами АЭС-ИСП, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и гравиметрии. По достигнутым метрологическим характеристикам результатов анализа АЭС-ИСП не уступает рентгеновским методам, не требуя при этом наборов твердых адекватных образцов сравнения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХВВ РАН и Программы фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук (темы плана научно-исследовательской работы № 0095-2016-0002 и № 0095-2015-0030).

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ- НОВЫЙ ВЗГЛЯД И РЕШЕНИЯ

Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Торопченкова Е.С., Громяк И.Н.

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

Очевидно, что заметным вкладом в общую неопределенность результатов анализа методом МС-ИСП и АЭС-ИСП вносят операции пробоподготовки, включая минерализацию проб. Существует несколько способов кислотной минерализации проб, пригодных для МС-ИСП. Высокотемпературное автоклавное разложение и разложение в микроволновых системах, как ни странно на первый взгляд, не вытеснило из лабораторной практики кислотное разложение в открытых системах. Более того, минерализация в открытых системах широко используется в лабораториях как у нас в стране, так и за рубежом. Метод отличается универсальностью и пригоден для разложения силикатов различной природы, в процессе минерализации происходит удаление кремния, метод отличается производительностью. Хотя, автоклавное разложение в ряде случаев бывает безальтернативным вариантом, например, при вскрытии проб особого минералогического состава.

Как нам видится, для обеспечения задач прецизионного анализа необходимо максимально формализовать описание процедуры минерализации. Формализация описания подразумевает, что процедура разложения может относиться к силикатному веществу состав, которого (элементный, минералогический) находится в определенных границах, а проведение всех последующих операций процедуры минерализации подразумевает жестко определенные (контролируемые) температурные условия во времени, заданную геометрию сосуда (включая материал и толщину стенок), геометрию его нагрева, скорость и температуру воздушного потока над сосуда и ряд других параметров.

Разработана и изготовлена система разложения для открытой минерализации проб. Сосудом разложения является широкая фторопластовая пробирка ($d=43$ мм; $h=60$ мм; $v=60$ мл.) с шарообразным дном. Пробирка может быть закрыта толстостенной фиксируемой крышкой, в которую может быть вставлен обратный воздушный холодильник (конденсатор паров). Блок нагрева изготовлен из коррозионностойкого дюрала, экранированного от окружающей среды пластинами и вставками из фторопласта различной толщины. В блок нагрева встроены датчики термопар, соединенные с регистрирующим многоканальным прибором (2ТРМ0-Щ2.У, «ОВЕН»). Блоки устанавливаются на нагревательную лабораторную плиту с двумя независимыми секциями нагрева и с возможностью программирования режимов нагрева (ПЛП-03, «Томьяналит»). Блок нагрева вмещает 9 проб, а так как плита имеет два независимых нагревательных блока, то одновременно можно разлагать до 18 проб. Температура образца внутри пробирки отличается от номинальной температуры, устанавливаемой программатором нагревательной плиты. Для приведения данных в соответствие была проведена градуировка (данные программатора плиты-данные термопары). Программатор плиты обеспечивает при необходимости и задание профиля температуры во времени. Это способствует разработке регламента разложения во времени, минимизируя участие химика и способствуя улучшению метрологических параметров анализа.

Система разложения была апробирована на различных типах стандартных образцов: основных и ультраосновных. Для тестирования методики использованы следующие стандартные образцы горных пород: BHVO-2, BIR-1, BCR-2 (USGS), UB-N (ANTR) и др. Показано, что методика разложения для большинства элементов обеспечивает высокие метрологические характеристики.

В фокусе наших исследований находились ультраосновные породы-коматииты, (работа проводится совместно с лаб. геохимии магматических и метаморфических пород ГЕОХИ РАН). Интерес к коматиитам обусловлен рядом причин: эти породы являются индикатором состава и состояния магмогенерирующих зон верхней мантии, их исследование позволяет охарактеризовать тепловой режим Земли, оценить эволюцию в архее и протерозое. Основная проблема при анализе

коматиитов- высокое содержание магния, сложность разложения, низкие концентрации редкоземельных элементов и др.

Сравнение результатов определения РЗЭ в анализируемых образцах с данными анализа, полученными в Университете Гренобля (МС-ИСП, автоклавное разложение) показало, что результаты вполне сопоставимы. Различия по результатам анализа РЗЭ не превышают 10%, при этом для более, чем половины РЗЭ оно ниже 5 %.

Таблица 1. Пример формализованного описания процедуры кислотной минерализации для образцов базальтов. (использованы большие пробирки). Указанная температура относится к температуре блока нагрева пробирок.

Предварительно, блок нагрева накрывают пластинами из фторопласта и разогревают до начальной температуры (50°C) в течение 1 часа.

№	Описание процедуры кислотной минерализации	Температура, °C	Продолжительность операции
1	К навеске образца массой 100 (50*) мг добавляют 4 мл HF(к) и 1 мл HNO ₃ (к). Закрывают крышками и вставляют в блок нагрева.	50	3 дня (72 часа)
2	Снимают крышки со стаканов и упаривают содержимое стаканов до остаточного объема ~0,5 мл	140	65 минут
3	Добавляют 2 мл HF(к) и 0,5 мл HClO ₄ (к.), закрывают крышками с обратным воздушным холодильником.	140	12 часов
4	Снимают крышки и упаривают содержимое стаканов до появления белых паров.	140	65 минут
5	Добавляют 1 мл H ₂ O. Упаривают до остаточного объема ~0,5 мл.	140	40 минут
6	К охлажденному раствору добавляют 1,5 мл HNO ₃ (к) и 1 мл HCl. Упаривают до остаточного объема ~0,5 мл, операцию выполняют 2 раза.	140	2x100 минут
7	К охлажденному раствору добавляют 0,2 мл 0,1M H ₃ BO ₃ и 2 мл HCl, упаривают до остаточного объема ~0,5 мл	140	50 минут
8	Разбавляют пробу раствором 5% HNO ₃ до объема 50 (25*) мл.		

* для случая анализа ультраосновных пород.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 16-03-01079

АЛГОРИТМ ЧАСТИЧНОГО СОПОСТАВЛЕНИЯ КРИВЫХ С ПОМОЩЬЮ ОРДИНАТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ АТОМНОЙ ЭМИССИИ

Коротков А.С., Журков А.А., Ягов В.В.
ГЕОХИ РАН, Москва, vdomah@gmail.com

Настоящая работа предпринята в связи с созданием атомно-эмиссионного анализатора на основе капельно-искрового разряда (КИР) с регистрацией света с помощью спектрометра Maya 2000 Pro. Падение капли сопровождается регистрацией спектра пробы $y(\lambda)$, измерению пробы предшествует измерение спектра фонового раствора в тех же условиях. Фоновый сигнал имеет сложную форму из-за спектральных линий и полос компонентов воды, вспомогательного электролита и атмосферных газов (гидроксил, водород, азот). Простейший алгоритм коррекции фона состоит в вычитании среднего фонового спектра $f(\lambda)$ из спектра пробы.

Вследствие изменчивости пространственного положения факела и других неконтролируемых факторов яркость вспышки варьируется от разряда к разряду на уровне $\pm 10\%$, то есть стабильной является форма искажающего сигнала, но не его амплитуда. Для корректного исключения фоновых компонентов из исследуемого спектра надо определить амплитуду фонового сигнала именно в исследуемом спектре. Для этого используется алгоритм частичного сопоставления кривых с помощью ординатного распределения [1] (АЧСКПОР), определяющий не только амплитуду и смещение фонового сигнала, но выбирающий подмножество точек кривой, на котором исследуемый спектр совпадает по форме с фоновым сигналом. Спектр $y(\lambda)$ аппроксимируется формулой $Af(\lambda) + B$ по АЧСКПОР, где A и B – определяемые параметры, $f(\lambda)$ – средний фоновый спектр. Предположительно, параметр A соответствует относительной яркости исследуемого разряда. Разница $y(\lambda) - (Af(\lambda) + B)$ не содержит спектральных компонентов фонового раствора и может анализироваться традиционными спектральными методами. Достоинством АЧСКПОР в такой постановке задачи служит тот факт, что сколь угодно интенсивные узкие спектральные линии исследуемых компонентов не влияют на определяемые значения A и B . Основная версия АЧСКПОР предполагает применение ко всему спектральному диапазону. Однако он также может применяться для относительно узкого спектрального окна в окрестности интересующей линии, в таком случае он является автоматической реализацией процедуры «фон рядом с линией».

Некоторые компоненты исследуемых растворов могут иметь широкий спектр, что может внести искажения в работу АЧСКПОР и аналитические сигналы в узких спектральных окнах. Пусть $p(\lambda)$ – спектр такого компонента P . Тогда исследуемый спектр $y(\lambda)$ аппроксимируется формулой $Af(\lambda) + B + Cp(\lambda)$, определяются параметры A , B и C . Параметр C характеризует концентрацию компонента P , разность $y(\lambda) - (Af(\lambda) + B + Cp(\lambda))$ не содержит спектральных компонентов ни фонового раствора, ни компонентов P , при этом узкие спектральные линии любой мощности не влияют на определяемые значения A , B и C .

АЧСКПОР реализован в программе, которая входит пакет математической обработки спектров прибора КИР-Maya. Однако, поскольку задача определения высоты пика на сложном фоне встречается, по-видимому, во всех спектральных методах, область применения алгоритма не ограничивается этой частной задачей.

СРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО- И АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ БЕТОНА

*Лабутин Т.А.¹, Кабылда А.М.¹, Попов А.М.¹, Закусин А.С.¹, Зайцев С.М.¹, Зоров Н.Б.¹,
Кацалп К.Ю.², Бельков М.В.²*

¹Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва;

*² Институт физики им. Б.В.Степанова НАН Беларусь, г. Минск;
эл. почта: timurla@laser.chem.msu.ru*

Коррозия бетона практически во всех случаях начинается с коррозии цементного камня, стойкость которого в целом значительно меньше, чем стойкость заполнителей. Одной из основных причин, имевших место в практике аварийных разрушений, является локальная хлоридная коррозия. Поэтому для ранней диагностики деградации материалов необходимо экспрессное определение химического состава характеристик ответственных конструкций в период эксплуатации. Таким образом, это связано с безопасностью, долговечностью и целостностью бетонных конструкций.

Измерение концентрации хлора важно для оценки прочности железобетонных конструкций, особенно в прибрежных районах. До настоящего времени измерение концентрации хлора в бетоне проводились стандартными химическими методами с использованием образца диаметром около 100 мм, выделенного из бетонной конструкции. Тем не менее, химические методы требуют много времени и химическую лабораторию для количественного измерения.

В последние годы активно ведутся разработки методологии элементного анализа строительных конструкций с помощью лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Метод ЛИЭС основан на создании лазерного факела на поверхности или в объеме любого материала при фокусировке мощного импульсного лазерного излучения. При этом происходит абляция материала, образование звуковых волн и собственно плазмы, эмиссионный спектр которой регистрируется для качественного и количественного определения состава исходной пробы.

Обнаружение микроэлементов, таких как хлор и сера, с помощью ЛИЭС было продемонстрировано для материалов на основе цемента, таких как бетон. Однако измерение концентрации этих элементов в бетоне методом ЛИЭС затруднительно из-за его высоких потенциалов возбуждения (>10 эВ). Для увеличения чувствительности нами было реализовано варианты метода с дополнительным возбуждением плазмы – ортогональная и коллинеарная двухимпульсная ЛИЭС. Обе схемы позволяют достичь схожих результатов, однако коллинеарная схема предпочтительней по причине более простой реализации. В то же время в эмиссионном спектральном анализе хорошо известен прием по использованию излучения двухатомных молекул для измерения аналитического сигнала, при этом не требуется никаких аппаратных изменений измерительной системы. Молекулярные полосы CaCl в видимом диапазоне свободны от спектральных помех атомных линий основных компонентов и достаточно интенсивны для определения хлорида в бетонах на поздних временах существования плазмы (спустя 30 мс после лазерного импульса). Аналитический сигнал при использовании оранжевой системы CaCl линейно зависит от содержания хлора в бетоне. Влияние спектральных помех может быть уменьшено при использовании многомерных градуировочных моделей.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И СОЛЕОБРАЗУЮЩИХ КАТИОНОВ В РАСТЕНИЯХ
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Закускин А.С., Лабутин Т.А., Попов А.М., Зайцев С.М., Зоров Н.Б.
Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва;
эл. почта: ale-zakuskin@yandex.ru

В настоящее время актуальной задачей является определение содержания различных макро- и микроэлементов в растениях. В частности, общее содержание хлора и солеобразующих катионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), а также их распределение по различным частям растения представляют интерес с точки зрения изучения физиологических процессов, протекающих в растительном организме. Содержание хлора в некоторых сельскохозяйственных культурах необходимо знать для выбора оптимальных условий выращивания, подбора удобрений. Важное значение имеет и накопление солей в почве, вызывающее их аккумуляцию растительностью. Для решения этой задачи предпочтительно использование экспрессного прямого метода локального анализа твердых проб с возможностью выполнения измерений в полевых условиях. Одним из методов, удовлетворяющих данным требованиям, является лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС), в которой для отбора пробы используется лазерное излучение, а образующаяся плазма является как источником возбуждения, так и источником аналитического сигнала. В отличие от рентгенофлуоресцентного метода анализа ЛИЭС позволяет определять легкие и тяжелые элементы. Однако, несмотря на неоспоримые достоинства, в ЛИЭС чувствительность часто недостаточна для определения в природных объектах ряда элементов, а на аналитический сигнал влияет большое число факторов, связанных с составом и структурой анализируемых объектов. Следует отметить, что из-за матричных эффектов прямые методы анализа, как правило, требуют образцов сравнения. Целью данной работы являлось определение солеобразующих катионов в образцах растительного сырья и выбор оптимальной схемы для определения хлора методом ЛИЭС в рамках аттестации кандидата в ГСО.

Было выполнено определение содержания натрия (90 ppm), калия (0.39%), магния (0.2%) и кальция (0.19%) в образце хвои сосны сибирской (ХСС-1). Наибольшую сложность в эмиссионных спектральных методах представляет определение неметаллов, поэтому наибольшие усилия были направлены на увеличение аналитического сигнала хлора. Определению хлора также мешают интенсивные спектральные помехи вблизи аналитической линии $\text{Cl I } 837.59 \text{ нм}$, связанные, по-видимому, с излучением молекулярных форм на периферии лазерной плазмы. Для подавления этих помех и повышения правильности результатов нами было реализовано несколько вариантов метода ЛИЭС. Было установлено, что только в двухимпульсной ортогональной схеме возможно определение хлора в образцах растительного сырья. Правильность полученных результатов ($370 \pm 30 \text{ ppm}$) подтверждается данными нейтронного активационного анализа ($317 \pm 25 \text{ ppm}$), а также сопоставлением содержаний хлора и солеобразующих катионов, которые в растительных образцах являются коррелированными.

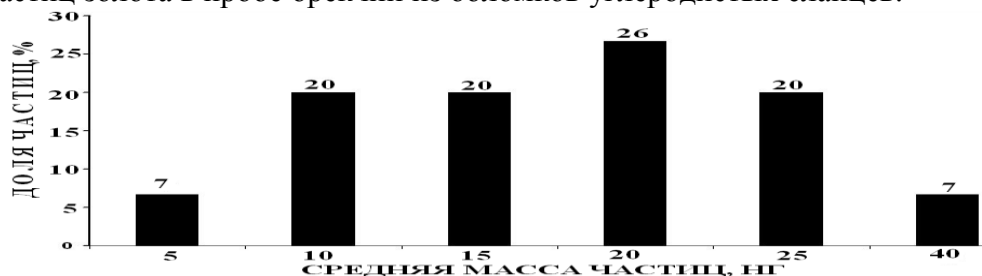
ПРИМЕНЕНИЕ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Заякина С.Б., Шавекин А.С.

Институт геологии и минералогии им. акад.В.С. Соболева СО РАН,
630090 Новосибирск, пр.Коптюга 3, zayak@igm.nsc.ru

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС)[1] является дальнейшим развитием сцинтилляционного метода[2] на основе применения современной системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования вещества. Метод позволяет проследить кинетику поступления микропримесей пробы в плазму и установить корреляцию отдельных групп сигналов с минеральным составом пробы. Установив зависимости интенсивности и длительности аналитического сигнала от концентрации исследуемого элемента, можно рассчитать массу частиц благородных металлов. Исследование проводили на двух различных установках для возбуждения спектра: на автоматизированной установке для анализа порошковых проб «Гранд-Поток» и установке с дуговым двухструйным плазмотроном [3]. Установки производятся компанией «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» предназначен для определения состава порошковых проб природного и промышленного происхождения методом просыпки-вдувания, состоит из источника возбуждения спектров и спектрометра «Гранд». Вторая установка состоит из дугового двухструйного плазмотрона и спектрометров ДФС-8 и ДФС 452-С. В дуговом двухструйном плазмотроне происходит возбуждение спектра, регистрируется излучение, возникшее в области слияния двух плазменных аргонных потоков.

В обоих случаях масса навески составляла 30мг, время полной экспозиции 15с, время базовой экспозиции в сцинтилляционном методе 4 мс. На рисунке приведено распределение по массе частиц золота в пробе брекчии из обломков углеродистых сланцев.



Литература

1. 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.// заявка №2007124240/28(026399) положительное решение от 27.11.2008, дата подачи заявки 27.06.2007
2. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / Отв. ред. Л. Л. Петров. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64с.
3. Шавекин А.С., Купцов А.В., Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел»//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. №1. Т.83.С.97-100.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ НА КОМПОЗИТАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Шилкина Н.Н, Редькин А.Н.

Федеральное Государственное Бюджетное учреждение Наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии Наук (ИПТМ РАН)

142432 г. Черноголовка Московской обл., E-mail: zol@iptm.ru

Последнее десятилетие демонстрирует возвращение исследователей к использованию в качестве сорбентов, но уже на новом наноуровне, магнитных частиц (МНЧ). Магнитные свойства таких наночастиц возникают только при воздействии на них внешнего магнитного поля и исчезают при его удалении. Этот приём позволяет за несколько секунд отделить жидкую матрицу от сорбента, что значительно ускоряет время разделения фаз по сравнению с фильтрованием и центрифугированием. В качестве магнитных частиц наиболее часто применяют наночастицы магнетита Fe_3O_4 , синтезированного простым смешением солей Fe(III) и Fe(II) в инертной атмосфере. Для предотвращения склонных к агрегации синтезированных частиц магнетита, а также увеличения эффективности сорбции, поверхность МНЧ модифицируют различными неорганическими и органическими соединениями, в том числе, перспективными углеродными нанотрубками (УНТ). В свою очередь УНТ, являющиеся эффективными сорбентами, также нуждаются в стабилизации путём ковалентной модификации с помощью различных соединений, например, МНЧ. В настоящее время актуальным является выявление вклада в общую величину сорбции составляющих компонентов композитов, на что в литературе имеются противоречивые сведения, а также изучение связи между природой наночастиц модификатора и сорбата.

В представленной работе на примере сорбции токсичных элементов из водных растворов на композитах УНТ/ МНЧ показана эффективность сорбции как с точки зрения её величины, так и удобства использования для разделения фаз. Полученные результаты свидетельствуют о возможности замены колоночных вариантов сорбции на статические, что существенно для возможности использования УНТ различного происхождения, не всегда подходящего для набивки хроматографических колонок. Найдены оптимальные условия синтеза композитов, зависимость сорбции от pH. Получены изотермы сорбции в зависимости от концентрации растворов. Кроме того, исследована возможность и получены обнадеживающие результаты многоэлементного атомно-эмиссионного определения элементов в элюатах после выпаривания их на графитовом порошке. Найдены оптимальные условия, при которых в растворах практически отсутствует железо, спектральные линии которого существенно затрудняют (и даже делают невозможным) атомно-эмиссионный анализ.

ПРОБОПОДГОТОВКА ПРИ АНАЛИЗЕ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУД МЕТОДАМИ АТОМНОЙ ЭМИССИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Зыбинский А.М.¹, Карандашев В.К.², Колотов В.П.³, Кордюков С.В.¹, Симаков В.А.¹

*1 ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им.
Н.М.Федоровского, 119017, Москва, Старомонетный пер., д.31, az89@inbox.ru*

*2 ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 6*

*3 ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991,
Москва, ул. Косыгина, 19*

Разработаны две методики разложения (кислотное разложение в автоклавах и сплавление с подходящим флюсом) образцов ниобий-редкоземельных руд, для определения основных и примесных элементов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Первая методика основана на разложении образцов в смеси HF и HNO₃ при температуре до 220°C и давлении до 160 атм. в системе автоклавного вскрытия с резистивным нагревом, разработанной в ИПТМ РАН (является развитием ранее разработанной В.А. Орловой системы МКП-05). Удаление F-ионов и кремния в виде SiF₄ после разложения осуществляют упариванием до сухих солей, которые затем снова растворяют в смеси HCl и H₂O₂ при температуре 160°C и повышенном давлении. Конечные растворы (10% HCl с добавкой H₂O₂) перед проведением измерений разбавляют. Фактор разбавления относительно исходного образца составляет 6600. Использование для анализа двух методов позволяет определять свыше 60 элементов с пределами определения от 10 мкг/г для распространенных элементов (Na, Mg, Al и др.) и до 0,01 мкг/г для примесных элементов (Tb ÷ Lu, Ta, Re, Ir, Pt, Tl, Th, U и др.). Контроль стадии растворения для каждого образца проводят с использованием стабильных высокообогащенных изотопов ⁹¹Zr, ¹⁰⁰Mo, ¹⁴⁹Sm и ¹⁷⁸Hf.

Вторая методика основана на сплавлении образцов со смесью Na₂CO₃ и Na₂B₄O₇ при 1050°С в муфельной печи и растворении полученного плава в смеси HCl и H₂O₂. Анализ полученных растворов методами АЭС-ИСП (фактор разбавления 4000) и МС-ИСП (фактор разбавления 80000) позволяет определять свыше 40 элементов с пределами определения от 100 мкг/г для распространенных элементов (Mg, Al, Si и др.) до 0,5 мкг/г для примесных (Tb ÷ Lu, U и др.).

Несмотря на худшие пределы определения и меньшее количество определяемых элементов, методика сплавления отличается высокой производительностью и может быть использована для массового анализа.

Апробация методик была проведена на международных стандартных образцах состава OREAS-462, 463, 464, 465 (ORE Research & Exploration, Австралия), а также на реальных образцах ниобий-редкоземельных руд. Результаты представлены в докладе.

БАЗА ДАННЫХ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ КОРРЕКЦИИ ИНТЕРФЕРЕНЦИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ

Зыбинский А.М.¹, Колотов В.П.², Карандашев В.К.³

¹ *ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского, 119017, Москва, Старомонетный пер., д.31, az89@inbox.ru*

² *ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

³ *ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 6*

При проведении атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой образцов сложного химического состава часто необходимо учитывать наложение аналитических линий. Эта задача возникает уже на этапе планирования проведения анализа. Для обеспечения предварительной оценки спектральных интерференций скомпилирована база данных эмиссионных линий в виде системы реляционно-связанных таблиц СУБД MS Access-2013. В качестве первичного материала использовали данные NIST и другие источники. Записи из разных источников были консолидированы через систему ключевых полей. Количество записей в базе данных более 150 тысяч, интервал волн от 100 до 5000 нм, что позволяет использовать БД как для плазменных, так и других источников возбуждения. Удобство использования MS Access обусловлено тем, что при проведении анализа интерференций можно обеспечить интеллектуальную выборку, опираясь на встроенные математические возможности этой СУБД. Выборка учитывает изменение ширины линии на полувысоте от длины волны, тип иона, относительную интенсивность линий и др. База данных позволяет выбрать критически важные интерференты (элементы/длины волн), что дает возможность спланировать проведение предварительных градуировочных измерений для последующего математического учета интерференций [1].

Кроме того, наличие подробной базы данных по атомной эмиссии позволяет идентифицировать линии-артефакты, возникающие из-за конструктивных особенностей системы регистрации спектрометра. Наличие таких линий нами было обнаружено при проведении измерений редкоземельных элементов различными спектрометрами.

База данных является основой для моделирования эмиссионных спектров и решения обратных задач по обработке измеренных спектров.

[1] Зыбинский А.М., Колотов В.П., Карандашев В.К., Кордюков С.В. Определение всех РЗЭ в ниобий- редкоземельных рудах методом АЭС-ИСП с использованием математической обработки данных измерений. Оценка неопределенности результатов анализа. Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России.

Применение мини-спектрофотометра "Eye-One Pro" для исследования сенсорных матриц, включающих фотонные кристаллы

Иванов А.В.¹, Аняри В.В.¹, Большаков Е.С.¹, Горбунова М.В.¹, Козлов А.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

E-mail: sandro-i@yandex.ru

²Московский технологический университет, МИТХТ, г. Москва

Разработка селективных и чувствительных, вместе с тем компактных, датчиков для экспрессного определения токсичных веществ – одна из важных задач химического анализа. С этой точки зрения перспективно применение в аналитических методах наноразмерных частиц или ансамблей таких частиц. Наноструктуры могут быть эффективным средством решения аналитических задач, позволяя повышать селективность и чувствительность, одновременно уменьшая объем пробы. Примеры таких наноразмерных структур – фотонные кристаллы (ФК) и голографические сенсорные пленки, характеризующиеся изменением показателя преломления в одном-трех направлениях с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света. Периодичность свойств ФК изменяется в результате химических воздействий, в результате происходит батохромный сдвиг максимума спектра отражения, что может служить аналитическим сигналом.

Аналитический сигнал сенсорных матриц на основе ФК детектируют визуально или с помощью спектрометров зеркального отражения, позволяющих получить достаточно узкие (полуширина 20-25 нм) максимумы. Однако, в случае анизотропной поликристаллической структуры, угол Брэгга может отличаться для разных фрагментов сенсорной матрицы, что приводит к невысокой воспроизводимости спектров зеркального отражения. Кроме того, изучение кинетики процессов, происходящих с ФК при взаимодействии с аналитом, при помощи таких спектрометров практически невозможно, поскольку снятие и обработка спектров зеркального отражения в большинстве случаев занимает не менее 5-10 мин. Метод спектроскопии диффузного отражения, позволяющий получать интегральные характеристики объектов с неоднородной отражающей поверхностью, мы предлагаем в качестве альтернативного варианта для изучения ФК как анизотропных сред. Особый интерес представляет применение мини-спектрофотометров (традиционно используемых для калибровки мониторов) для экспрессного исследования спектральных характеристик сенсорных матриц на основе массивов ФК – получение спектра диффузного отражения занимает не более 20 с, что наиболее существенно при изучении кинетики процессов.

С помощью спектроскопа диффузного отражения "Спектротон", сканирующего денситометра "CS-9001 PC Shimadzu" и мини-спектрофотометра "Eye-One Pro" исследованы сенсорные матрицы на основе ФК (ансамбль полистирольных микросфер 170-230 нм) и полимерного покрытия из полидиметилсилоксана, сформированные на поверхностях различной природы. Для одной и той же матрицы максимумы спектров диффузного отражения, полученных на всех приборах, совпадают, но интенсивность сигнала и информативность спектров выше в случае использования мини-спектрофотометра. Получены исходные спектры сенсорных матриц и спектры после воздействия на матрицу неполярных растворителей и их насыщенных паров.

Методом спектроскопии диффузного отражения изучена кинетика формирования отклика сенсорных матриц на основе ФК на пробы растворителей (бензол, толуол, *о*-ксилол). Показано, что батохромный сдвиг максимума спектра для сенсорной матрицы происходит за 3-4 мин в случае бензола и 6-8 мин в случае толуола и *о*-ксилола.

**Параметры спектрального аналитического сигнала сенсорных матриц
на основе фотонных кристаллов при взаимодействии
с неполярными растворителями**

Большаков Е.С.¹, Иванов А.В.¹, Козлов А.А.², Абдуллаев С.Д.²

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*

E-mail: sandro-i@yandex.ru

²*Московский технологический университет, МИТХТ, г. Москва*

За последние годы наноструктурные материалы нашли применение в различных областях науки и техники, аналитическая химия не оказалась исключением. Большой интерес представляет использование в качестве чувствительных датчиков фотонных кристаллов (ФК) – структур, имеющих периодический коэффициент преломления. Внутри такой структуры формируются разрешенные и запрещенные зоны для фотонов с различной энергией. В запрещенной зоне плотность фотонов в материале становится минимальной, что приводит к избирательному отражению света. Получение структур с коэффициентом преломления, изменяемым под действием различных аналитов, является важной аналитической задачей для разработки новых сенсоров.

Исследованы упорядоченные структуры частиц, сформированные на различных подложках и покрытые полимерной матрицей. Упорядоченные структуры получали из полистирольных частиц с диаметрами 170, 250, 280 нм методом самоорганизации из водно-изопропанольной суспензии. Полученные структуры представляют собой поликристаллы, состоящие из небольших фрагментов упорядоченных частиц, расположенных в узлах гранецентрированной кубической решетки. В качестве подложек использовали: стекло, поликарбонат и полиэтилентерефталат. Упаковка закрывалась матрицей из полидиметилсилоксана толщиной 350-400 мкм. Толщина пленки влияет на скорость отклика датчика за счет изменения времени диффузии аналита к фотонной структуре.

Методом спектроскопии диффузного отражения оценена скорость взаимодействия ФК с насыщенными парами ароматических неполярных растворителей в статических условиях. Выявлено закономерное увеличение времени отклика на кристаллах с диаметром частиц 170 и 280 нм на всех типах подложек для следующих растворителей: бензол, толуол и *o*-ксилол. Наибольшую практическую ценность представляют структуры с диаметром частиц 170 нм, так как после взаимодействия с растворителем расположение запрещенной зоны изменяется с 450 нм до 610 нм, что позволяет задействовать весь диапазон области видимого света. Предположительно, за механизм спектрального сдвига отвечают два фактора: изменение среднего коэффициента преломления периодической структуры и набухание полимерного кристаллического коллоидного массива, приводящие к изменению периода решетки. Показана возможность практического применения сенсоров на основе фотонных кристаллов для селективного определения растворителей по кинетическим характеристикам (т.н. "кинетическая селективность").

Обнаружено, что кратковременное воздействие неполярных растворителей на сенсорную матрицу полистирольных частиц приводит к значительному увеличению интенсивности отражаемого излучения, наибольшее увеличение наблюдали на подложке из поликарбоната. После продолжительного воздействия, наряду с батохромным сдвигом запрещенной зоны, наблюдалось расширение области максимума отражения. Обсуждены возможные причины изменения спектральных характеристик фотонной структуры. Процессы, протекающие при этом в полимерном массиве, нуждаются в более детальном исследовании в проточной системе.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование загрязнений произведений искусства

*Пожидает В. М., Камаев А.В., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б.
НИЦ «Курчатовский институт»*

Для проведения реставрационных работ произведений искусства большое значение имеет исследование состава загрязнений их поверхности. С этой целью, методом ГХ-МС исследованы смывы органических загрязнений с поверхности двух музейных экспонатов ГМИИ им. А.С. Пушкина: «Бичевание Христа» (мраморный барельеф) и «Мадонна с Младенцем на руках» (майолика). На первом этапе определения состава органических загрязнений была подобрана смесь растворителей для обработки поверхностей экспонатов -пропанола-2, циклогексана, метилхлорида, ацетонитрила. На втором этапе смывы загрязнений концентрировали, а экстракты анализировали методом ГХ-МС на капиллярных колонках DB-5ms и VF-1ms. На полученных хроматограммах методом масс-спектрометрии идентифицированы: мирициловый эфир пальмитиновой кислоты и мирициловый спирт, что указывает на присутствие пчелиного воска в составе загрязнений барельефа. Для подтверждения этих результатов экстракты прометиловали метиловым спиртом в присутствии хлористого ацетила и на полученных хроматограммах был идентифицирован также метиловый эфир пальмитиновой кислоты. Идентификацию соединений осуществляли сравнением масс-спектров соединений с библиотечными масс-спектрами из библиотеки NIST 11 2011/EPA/NIH. Сопоставление результатов идентификации с литературными данными позволили предположить, что в составе экстрактов органических загрязнений с поверхности барельефа присутствует пчелиный воск, который использовался в качестве покрытия мраморного барельефа для защиты от вредного атмосферного воздействия.

По результатам анализа и последующей идентификации соединений в полученных экстрактах смывов с поверхности барельефа показали, что в них присутствуют органические соединения различных классов, основными из которых являются: жирные спирты, жирные кислоты и их сложные эфиры такие как: 2-феноксиэтанол, три-, пента-, гекса- и гепта-деканолы, тетрадекановая, гексадекановая, пальмитиновая кислоты, этиловый эфир лино-левой кислоты и др.

ГХ-МС анализ образцов смывов с поверхности другого экспоната: «Мадонна с Младенцем на руках» (майолика) показал, что они имеют примерно идентичные составы загрязнений, которые обусловлены, в основном конденсацией продуктов пиролиза на его поверхности. При этом количество загрязнений меньше, чем на мраморном барельефе, поскольку майолика имеет более гладкую, не пористую поверхность и адсорбция загрязнений на ней не велика. К тому же, мрамор был обработан пчелиным воском, который может дополнительно сорбировать органические продукты пиролиза.

Таким образом, методом ГХ-МС исследованы смывы органических загрязнений с поверхности двух музейных экспонатов: «Бичевание Христа» и «Мадонна с Младенцем на руках». Идентифицированы около 20 органических соединений различных классов: жирные спирты, жирные кислоты и сложные эфиры, а также пчелиный воск.

Хромато-масс-спектрометрическое определение противотуберкулезных препаратов в плазме крови и получение характеристических профилей диагностических маркеров

С.А. Соловьёва, Л.А. Карцова, Е.А. Бессонова

Санкт-Петербургский государственный Университет, Институт химии

Санкт-Петербург

E-mail: bessonova.elena.a@gmail.com

Актуальным направлением современной клинической медицины становится экспресс-диагностика разнообразных заболеваний по характеристическим профилям биологически активных соединений. Исследования в этой области объединены в направление под названием «метабономика». Одно из применений метаболомных исследований – поиск биохимических маркеров различных заболеваний. Во второй половине XX века зарегистрирована мощная вспышка туберкулёза, которая с трудом поддается лечению из-за лекарственной устойчивости к применяемым препаратам. Для оптимизации комплексной терапии туберкулёза легких необходимо контролировать концентрацию противотуберкулезных препаратов, а также их токсичных метаболитов.

В работе предложен подход, сочетающий проведение хроматографического анализа с последующей хеометрической обработкой многомерных данных, который может оказаться полезным в качестве независимого диагностического критерия туберкулёза. Разработан высокочувствительный вариант одновременного определения четырёх противотуберкулезных препаратов ПТП (пиразинамид, изониазид, этамбутол и рифампицин) в плазме крови человека методом ОФ ВЭЖХ с tandemным масс-спектрометрическим детектированием с электроспрей ионизацией. Детектирование осуществляли в режиме положительной ионизации путём мониторинга множественных реакций (MRM) и оптимизированы условия фрагментации для каждого лекарственного вещества. Подготовка плазмы крови к ВЭЖХ/МС анализу включала осаждение белков плазмы крови ацетонитрилом (соотношение 3:1, объёмн.). Значения степеней извлечения определяемых аналитов ~ 85-90%. В специальной серии экспериментов проведена оценка влияния матрицы пробы на хроматографическое разделение и ионизацию ПТП. Показано, что разбавление экстракта плазмы крови в 10 раз достаточно для уменьшения матричного эффекта. Изучена стабильность ПТП в процессе анализа (автосамплер 1 и 12 ч.) и в условиях хранения (3 цикла заморозка-разморозка). Добавление в состав пробы в качестве антиоксиданта аскорбиновой кислоты (1 мг/мл) значительно увеличивает стабильность рифампицина. Пределы обнаружения с УФ детектированием составили от 2 до 20 мкг/мл, с МС детектированием в SIM-режиме 2 - 15 нг/мл и в MRM-режиме 0.5 - 10 нг/мл.

В найденных условиях проведены анализы образцов плазмы крови пациентов на разных этапах лечения. Получены характеристические профили диагностических маркеров (или плазмы крови больных ТБ и здоровых доноров) и проведена их хеометрическая, позволяющая делать заключения относительно эффективности проводимой лекарственной терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному центру Методы анализа состава вещества Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Определение микроэлементного и изотопного состава Sm-Nd в биогенном апатите верхнедевонских конодонтов (Южный Урал) методами квадрупольной и мультиколлекторной ИСП-МС

Киселева Д.В., Зайцева М.В., Стрелецкая М.В.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, kiseleva@igg.uran.ru

Элементный и изотопный состав ископаемых морских биоапатов (конодонтов и ихтиолитов) широко используется в палеоэкологии и палеоокеанографии для реконструкций составов (РЗЭ) и уровней вод (ϵ_{Nd}), окислительно-восстановительных условий (Ce, Eu-аномалии) палеоморей. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) традиционно применяется в анализе элементного и изотопного состава биоапатов. Для коррекции масс-фракционирования при определении изотопных отношений, а также для высокоточного определения концентраций Sm и Nd используется метод изотопного разбавления (ИР).

Конодонты - минерализованные остатки ротовых аппаратов вымерших морских хордовых животных, состоящие из карбонат-фторапатита с высоким содержанием кальция, фосфора и углерода. В настоящей работе исследованы конодонты, выделенные из карбонатных пород аскынского (верхний фран) и макаровского (нижний фамен) горизонтов верхнего девона западного склона Южного Урала (разрезы Лемезинский, Рязук и Куккараук, Республика Башкортостан).

Подготовку и измерение образцов проводили в помещениях с классами чистоты 6, 7 ИСО (ИГГ УрО РАН). Для перевода конодонтов в раствор использовали процедуру открытого вскрытия 14М HNO₃ при нагревании, при необходимости обрабатывали пробу смесью HCl и H₂O₂ для удаления органической составляющей.

Измерения микроэлементного состава проводились из 1%-ного азотнокислого раствора на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer) в режиме количественного анализа с использованием элемента внутреннего стандарта - индия. Для изотопного анализа к навескам образцов конодонтов перед растворением добавляли смешанный трасер ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd. После растворения выпаривали пробы до сухого остатка и проводили хроматографическое выделение Sm и Nd в две стадии: выделение группы РЗЭ на смоле TRU spec и выделение из группы РЗЭ Sm и Nd на смоле LN spec. Измерение изотопных отношений Sm и Nd в полученных чистых фракциях проводили из 3%-го азотнокислого раствора на мультиколлекторном магнитосекторном ИСП-масс-спектрометре двойной фокусировки Neptune Plus (Thermo Fischer). Уровень холостого опыта для Sm и Nd был пренебрежимо мал по сравнению с полученными результатами. Для проверки правильности определения микроэлементного и изотопного состава был использован стандартный образец апатита Durango (Дуранго, Мексика). Полученные концентрации редких и рассеянных, а также РЗ элементов и изотопных отношений ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd и ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd удовлетворительно согласуются с литературными данными.

Обогащенные средними РЗЭ PAAS-нормированные распределения, а также другие показатели (Y/No, La/Sm и La/Yb, U/Th) указывают на то, что РЗЭ-систематика исследованных конодонтов изменена позднедиагенетическими процессами и не может рассматриваться для реконструкции гидрогенного сигнала, а поступление РЗЭ в биоапатит обусловлено литогенным источником. Изотопные отношения Nd, выраженные в виде $\epsilon_{Nd(t)}$ (t=372 млн лет) составили от -2.08 до -4.0.

Авторы признательны О.В. Артюшковой и Р.Ч. Тагариевой (Институт геологии УНЦ РАН, г. Уфа) за предоставленные для анализа образцы конодонтов.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ № НШ-9723.2016.5.

Определение силденафила и его активного метаболита в плазме крови человека методом LC-MS/MS для оценки биоэквивалентности лекарственных препаратов

*Колобова Е.А., Светкина Е.В., Ушал И.Э., Родионов Г.Г., Шантырь И.И.
ФГБУ ВЦЭРМ им. А.М. Никифорова МЧС России, г. Санкт-Петербург,
ekatderyabina@mail.ru*

Силденафил цитрат – активно востребованное лекарственное средство для лечения импотенции и мужской эректильной дисфункции. Силденафил быстро абсорбируется после перорального введения с абсолютной биодоступностью около 40%. Он быстро и интенсивно метаболизируется в печени в активный метаболит N-десметилсилденафила. В стационарных условиях концентрации N-десметилсилденафила в плазме составляли примерно 40% от тех, которые были измерены для силденафила. Из-за его растущей популярности и возможных побочных эффектов потребность в определении концентрации как силденафила, так и N-десметилсилденафила в биологических образцах становится все более важной. Одновременное определение силденафила и активного метаболита N-десметилсилденафила также необходимо для фармакокинетических.

В данном исследовании разработана методика одновременного определения силденафила и его метаболита (N-десметилсилденафила) в плазме крови человека методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием.

Разделение проводили на обращенно-фазовой колонке C18. Условия: элюент: метанол - 0.1% раствор муравьиной кислоты, скорость потока – 0,4 мл/мин, градиентный режим элюирования, Варденафил был выбран в качестве внутреннего стандарта. Для обнаружения и определения использовали ионизацию электрораспылением в положительном режиме и множественный мониторинг реакции (MRM): 475.2→58.2 m/z для силденафила, 461.2 → 283.2 m/z для N-десметилсилденафила и 489.2 → 151.1 m/z для варденафила. Линейность методики наблюдалась в диапазоне концентраций 1.8-1067.8 нг / мл для силденафила; 2.5-400.0 нг/мл для N-десметилсилденафила, коэффициент регрессии > 0.99. Правильность составила 97.6 до 105.9%, а относительное стандартное отклонение варьировалось от 3 до 13% (n = 8).

Методика была опробирована в исследовании биоэквивалентности у 24 здоровых добровольцев после однократной пероральной дозы 100 мг (таблетка) натошак.

На основании полученных данных рассчитаны общие параметры фармакокинетики для силденафила и его метаболита: параметр AUC_{0-t} , $AUC_{0-\infty}$, K_{el} , $T_{1/2}$.

Определение мономерных и дигидроксилированных форм антоцианов в красных сухих винах

Кононенко Е.И., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар
len.kononenko@mail.ru*

Содержание антоцианов – один из наиболее часто используемых параметров в целях классификации и оценки качества красных вин. Антоцианы в винах представлены множеством различных агликонов и их производных; основные из них – мальвидин, цианидин, пеонидин, дельфинидин, петунидин и пеларгонидин. Для определения антоцианов наиболее часто применяется рН-дифференциальный метод, позволяющий определить суммарное содержание мономерных антоцианов. Однако, в ряде случаев, например, при идентификации вин, необходимо введение дополнительного параметра, которым может служить доля дигидроксилированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов. Установление этого параметра и связь его с другими спектральными и интегральными характеристиками являлось целью наших исследований.

Определение суммарного содержания мономерных антоцианов, проводили общепринятым методом рН-дифференциальной спектроскопии. Суммарное содержание дигидроксилированных форм антоцианов определяли по реакции комплексообразования с Al (III) в среде подкисленного соляной кислотой этилового спирта. Рассмотрены спектры индивидуальных антоцианов (цианидина, дельфинидина и пеларгонидина) и образцов красных сухих вин и их изменение при введении в реакционную смесь Al (III). Выбраны условия определения дигидроксилированных форм антоцианов в образцах – концентрация комплексообразователя, время развития и сохранения окраски, объем пробы, вводимый в реакцию. Проанализированы 10 образцов красных сухих вин и рассчитана доля дигидроксилированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов, которая составила $9,3 \div 19\%$. Показано, что между содержаниями изученных форм антоцианов наблюдается высокая степень корреляции ($r_{\text{расч}}=0,98$; $r_{\text{табл}}=0,63$ при $n=10$; $\alpha=0,05$).

Для исследуемых образцов вин также были определены цветовые характеристики – интенсивность окраски, оттенок и интегральный показатель – антиоксидантная активность, оценку которого проводили методом FRAP с использованием индикаторной системы Fe (III)/*o*-фенантролин. Анализ полученных результатов показал отсутствие корреляции между оттенком и содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов. Между величиной интенсивности окраски и суммарными содержаниями как мономерных ($r_{\text{расч}}=0,86$; $r_{\text{табл}}=0,63$ при $n=10$; $\alpha=0,05$), так и дигидроксилированных антоцианов ($r_{\text{расч}}=0,89$; $r_{\text{табл}}=0,63$ при $n=10$; $\alpha=0,05$) наблюдается высокая корреляция. Существенно ниже связь между величинами антиоксидантной активности и суммарным содержанием мономерных антоцианов, а также между суммарным содержанием дигидроксилированных форм антоцианов и антиоксидантной активностью ($r_{\text{расч}}=0,68$; $r_{\text{табл}}=0,63$ при $n=10$; $\alpha=0,05$).

Таким образом, проведенные исследования позволили предположить возможность использования содержания мономерных антоцианов и доли дигидроксилированных форм в них в качестве параметров при идентификации вин.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01254.

ВЛИЯНИЕ НОРМИРОВАНИЯ СИГНАЛА СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ НА ТОЧНОСТЬ ЕДИНИЧНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Симакина Я.И., Кузьмин И.И., Чыонг Т.Х., Фабелинский Ю.М.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, yana.igorevna@list.ru

Разработка методов внелабораторного анализа и аналитических приборов, имеющих метрологические характеристики, особенно точность определяемых концентраций, соответствующие современным стандартам, всегда была актуальной задачей. Наиболее часто используемым методом для таких целей до сих пор является фотометрия видимой области [1]. С использованием современных серийных электронных компонентов нами разработан светодиодный минифотометр диффузного отражения. Светодиоды с излучением на 400, 453, 503, 515, 520, 560, 574, 590, 627, 660 нм [2]. В качестве тестового объекта исследован комплекс марганца(II) с органическим аналитическим реагентом 2-(2-хинолиназо)-5-диэтиламинофенол (ХАДАФ). Комплекс сорбировали на поликапроамидные мембраны «Владипор» и регистрировали спектры диффузного отражения (КДО) на минифотометре. Для пяти параллельных измерений результаты представлены на рис. 1а. Из данного рисунка видно, что имеется значительный разброс по общей энергии рассеянного излучения при сохранении формы спектра.

Для уменьшения относительного среднеквадратичного отклонения в серии параллельных измерений предложено проводить нормирование значений коэффициента диффузного отражения по формуле: $NR = R / (\sum (R_i)^2)^{1/2}$, где R – КДО той длины волны, для которой выполняется нормирование, R_i – КДО i -ой длины волны в спектре. Такая обработка, что видно из рис. 1б, позволяет существенно уменьшить разброс результатов единичных измерений.

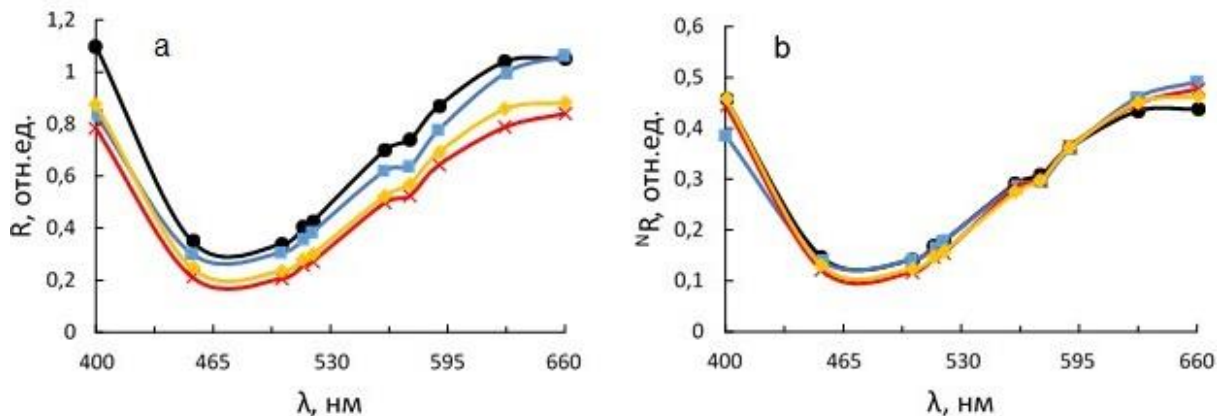


Рис. 1. Зависимость КДО (а) и нормированного КДО (б) комплекса Mn(II)-ХАДАФ, адсорбированного на мембраны, от длины волны. Статический режим сорбции, $C_{Mn} < 1$ мкг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01114.

Литература

1. Shi T., et al. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy – An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals // Journal of hazardous materials. 2014, vol. 265. pp. 166-176.
2. Щербакова Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. Фотометр диффузного отражения. Патент на полезную модель № 125337.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ДИСКАХ ПАНВ, НАПОЛНЕННОГО ИОНООБМЕННИКОМ

Швоева О.П., Дедкова В.П., Кузьмин И.И., Гречников А.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: DedVa@yandex.ru

Полиакрилонитрильное волокно (ПАНВ), наполненное катионо- или анионообменником, является весьма удобным недорогим и доступным, механически и химически стойким материалом в качестве твердой фазы в сорбционно-спектроскопических и тест-методах определения. Разработаны методики определения многих катионов элементов, сульфатов, арсенатов, фосфатов, тиосульфатов.

Изучены условия сорбции Fe(III) и образования тиоцианатных комплексов на ПАНВ-КУ-2 и сорбции SCN^- с последующим образованием комплексов с Fe(III) на ПАНВ-АВ-17. Разработаны методики сорбционно-спектроскопического определения 0,1–0,7 мкг/мл тиоцианат-ионов в водных растворах с pH 5 ± 1 на ПАНВ-АВ-17 и тест-определения 5–30 мкг SCN^- на ПАНВ-КУ-2 с переходом окраски от оранжевой к красной. Анализ 5-6 проб занимает не более 30 мин.

Цветная реакция V(V) с 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой (ГОС) и 8-гидроксихинолином (ГОХ) использована для определения ГОС, ГОХ и аскорбиновой кислоты. Производные ГОХ используются в медицине как противомикробные средства для лечения кишечных заболеваний (энтеросептол, НОК).

ГОС сорбируется на дисках ПАНВ-АВ-17; после обработки диска растворами NaVO_3 и 0,1 М HCl линейная зависимость аналитических сигналов наблюдается в интервале концентраций ГОС 1–10 мкг/мл.

ГОХ по собственной окраске определяется после сорбции на ПАНВ-КУ-2 методом диффузной отражательной спектроскопии при 410 нм в интервале концентраций ГОХ 5–100 мкг в 2-х каплях раствора.

При нанесении на диск с комплексом V(V)-ГОС-HCl аскорбиновой кислоты окраска изменяется из черной в зеленую, что позволило разработать тест-методику определения 0,1–0,5 мг/мл аскорбиновой кислоты при нанесении на диск 2-х капель анализируемого раствора. Возможно визуальное определение или методом диффузно-отражательной спектроскопии при 500 нм. При визуальном определении готовят цветовую шкалу в интервале 5–30 мкг аскорбиновой кислоты.

Методика капельного определения аскорбиновой кислоты. В стаканчики емкостью 50 мл помещают бумажные фильтры диаметром 4 см, на них диски ПАНВ-АВ-17 диаметром 20 мм и наносят на диски последовательно с интервалом ~30 сек по 1 капле 0,01 М раствора NaVO_3 , 2 капли 0,1%-ного раствора ГОС, 2 капли 0,1 М HCl и 2 капли (0,06 мл) анализируемого раствора. Коэффициенты диффузного отражения (R) анализируемого и контрольного раствора измеряют при 500 нм и рассчитывают содержание аскорбиновой кислоты по формуле: $C \text{ (мг/мл)} = (\Delta R - 0,03) / 0,32$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01114.

Аналитические возможности метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии на двухструйном дуговом плазмотроне

Купцов А.В.¹, Сапрыкин А.И.^{1,2}, Заякина С.Б.³

¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск. kuptsov@niic.nsc.ru г.

²ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск.

³ ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск. г.

Актуальность определения низких содержаний благородных металлов (БМ) в геологических, природных и промышленных объектах постоянно растет. Наиболее востребованы экспрессные методы, не требующие сложных процедур пробоподготовки, разделения и концентрирования, с пределами обнаружения на уровне кларковых содержаний БМ (10^{-6} - $10^{-7}\%$). Одним из таких методов является метод дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (ДПТ-САЭС) [1]. В нашей работе были оценены аналитические возможности спектрального комплекса, состоящего из спектрометра «Гранд» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника») и двухструйного дугового плазмотрона (ДДП) «Факел». Применение ДДП обеспечивает высокую мощность до 15 кВт, что дает возможность прямого анализа порошковых проб, позволяет снизить влияние матрицы на результаты количественного химического анализа (КХА) и снизить пределы обнаружения БМ.

В ходе работы были оптимизированы условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров БМ, предложены способы обработки полученной спектральной информации, изучено влияние компонентов матрицы на результаты ДДП-САЭС анализа. Разработана методика ДДП-САЭС анализа порошковых проб горных пород, руд, продуктов их переработки, вторичного сырья и других объектов для определения валовых содержаний золота, серебра, платины и палладия. Показана эффективность применения единого образца сравнения на основе графитового порошка и щелочного гранита для построения градуировочных графиков. Проверку правильности получаемых результатов выполняли с использованием стандартных образцов состава руд с различным матричным составом и содержанием БМ. Установлены нижние границы определяемых концентраций Ag, Au, Pd и Pt, которые составляют $n \cdot 10^{-3}$ г/т при прямом анализе, что сопоставимо с пределами обнаружения таких методов как ААС и АЭС с предварительным концентрированием БМ.

Показана эффективность применения метода ДДП-САЭС при определении Ag, Au, Pd и Pt в объектах различной природы (сорбенты, руды, горные породы и продукты их переработки, отходы металлообрабатывающей промышленности). При этом для выполнения анализа не требуется перевода проб в раствор, применения методов разделения и концентрирования, что позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки и получать первичные данные о содержании БМ в пробах различного минерального состава.

1. Шабанова Е.В., Бусько А.В., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, №1, ч. II, С 24-33. Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № II.2П/V.45-2 Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН.

Применение атомно-абсорбционного метода в анализе нанокompозитов на основе пористых стекол, импрегнированных солями Ag, Cu, Bi, Mn. Методические особенности пробоподготовки.

*Л.Н. Куриленко, М.А. Гирсова, О.А. Пшенко, Л.Ф. Дикая, Т. В. Антропова.
Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,
kurilenkoln@mail.ru*

С точки зрения атомной абсорбции анализ силикатных материалов имеет ряд трудностей общего порядка. Все они требуют специальных способов переведения анализируемых проб в раствор в зависимости от задач анализа и количества исследуемого материала [1]. Анализируемые нанокompозиты представляют собой натриевоборосиликатные пористые стекла, содержащие микропримеси импрегнированных элементов Ag, Cu, Bi, Mn. Для определения примесей, содержащихся в исследуемых стеклах, используется кислотное разложение с плавиковой кислотой с целью удаления матричных элементов кремния и бора [1]. Сложность анализа данных объектов состоит в необходимости определения микропримесей в ограниченной массе материала и обуславливается химическими свойствами соединений импрегнированных элементов. В связи с этим и была разработана методика пробоподготовки образцов нанокompозитов, содержащих галогениды серебра и меди, основанная на их растворимости в водных растворах аммиака с образованием аммиакатов серебра и меди типа $(\text{Ag NH}_3)\text{OH}$; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \text{OH}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$ [2]. В полученных растворах проводили атомно-абсорбционное определение серебра и меди по обычным стандартным образцам [3]. При анализе нанокompозитов, импрегнированных солями висмута, необходимо учитывать способность соединений висмута к гидролизу в слабокислых, нейтральных и щелочных средах. Поэтому в качестве аналитической формы для атомно-абсорбционного определения висмута были выбраны устойчивые азотнокислые растворы (2N HNO_3) [3]. Определение марганца в образцах выполнялось, по стандартной методике пробоподготовки силикатных материалов [3].

Работа выполняется при финансовой поддержке ПФИ Президиума РАН № 24 и Министерства образования и науки РФ, соглашение № 8427.

Литература:

1. В. Прайс. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Перевод с англ под редакцией д. физ.-мат. наук Львова Б. В. Изд-во «Мир». М. 1976. С. 355.
2. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. Т. 2. С-Петербург, 2003, Москва, Краснодар. Изд. четвертое, стереотипное.
3. И. А. Столярова, М. П. Филатова. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. Л. «Недра», 1981, 152 с.

Монолитные слои на основе органических сополимеров для ТСХ-МАЛДИ-МС: получение, свойства, особенности детектирования

Кучеренко Е.В.¹⁾, Пирогов А.В.¹⁾, Канатьева А.Ю.²⁾, Королев А.А.²⁾, Курганов А.А.²⁾

¹⁾ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, elizaveta.v.kucherenko@gmail.com*

²⁾ *ИНХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru*

При решении аналитических задач, связанных с определением органических и неорганических соединений в сложной многокомпонентной матрице, возникает необходимость в привлечении методов быстрой качественной или полуколичественной оценки состава образца. В этом отношении перспективным является метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), который обладает целым рядом достоинств: простотой, легкостью проведения хроматографического эксперимента и низкой стоимостью оборудования. Другой важной особенностью ТСХ является также то, что разделенные на пластинке отдельные зоны компонентов можно выделить и идентифицировать другими микроаналитическими методами: газовой, высокоэффективной жидкостной хроматографии, видимой, УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии, кроме того возможно прямое соединение с системой МАЛДИ-МС детектирования, чего не позволяет ни один другой хроматографический метод.

Как правило, для проведения хроматографического разделения в тонком слое используют монолитные тонкослойные сорбенты на основе силикагеля. Такой неорганический монолит обладает высокой сорбционной емкостью и бимодальным распределением пор и позволяет проводить высокоэффективные разделения при малом сопротивлении потоку. Альтернативой таким монолитным сорбентам являются монолитные ТСХ-пластины на основе органических полимеров, химическую природу которых можно легко регулировать и которые позволяют получить высокую эффективность за счет малого размера доменных частиц монолита.

В ходе данной работы были приготовлены монолитные сорбенты на основе сополимеров этиленгликольдиметакрилата (ДМЭГ) и глицидилметакрилата (ГМА) и стирола (СТ) и дивинилбензола (ДВБ) с использованием стекла в качестве подложки. На примере полимеризационной смеси ГМА-ДМЭГ было изучено влияние доли функционального мономера и химической природы порообразователя на структурные характеристики полученных монолитных сорбентов. Обнаружено, что отсутствие ГМА для смеси ГМА-ДМЭГ и стирола для смеси СТ-ДВБ приводит к невозможности использования таких пластин в режиме МАЛДИ-МС. Показано, что использование монолитных пластин на основе (со)полимеров ГМА и ДМЭГ с содержанием ГМА от 14 до 29 % от общего объема смеси позволяет получить ионизацию стандартов ПЭГ без нанесения внешней матрицы. Кроме того, особенно следует подчеркнуть тот факт, что синтезированные монолитные сорбенты не вносят помехи в области малых масс, что является весомым преимуществом по сравнению с традиционно используемыми матрицами для МАЛДИ-МС.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОРИЦЫ ЦЕЙЛОНСКОЙ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*И.В. Лапко, Ю.Б. Аксенова, О.В. Кузнецова, В.Ф. Таранченко, С.В. Василевский,
А.В. Аксенов*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Научный центр «Сигнал»,
г. Москва, i_lapko@mail.ru*

Корица является одной из наиболее популярных специй во всем мире. Существует сотни видов корицы, но только корица цейлонская считается «настоящей», все остальные классифицируются как кассия [1].

Кассия отличается от корицы цейлонской по внешнему виду цельного сырья и физико-химическим свойствам [2]. Палочки «настоящей» цейлонской корицы многослойные, хрупкие, светло-коричневого цвета с тонким ароматом, кассия же имеет коричневый цвет, более жгучий и резкий аромат и вкус, структура коричных палочек однослойная, плотная, шероховатая с неровной поверхностью. Однако в молотом виде различить корицу и кассию по внешним признакам не представляется возможным.

По сравнению с кассией цейлонская корица считается наиболее качественной, стоимость ее значительно выше, поэтому на современном рынке кассию часто выдают за «настоящую» корицу [3,4]. Таким образом, идентификация корицы цейлонской является актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию изотопного состава легких элементов кассии и корицы цейлонской методом изотопной масс-спектрометрии и выявлению различий, позволяющих идентифицировать корицу цейлонскую.

В качестве объектов исследования использовали 57 образцов корицы, приобретенных в специализированных магазинах розничной сети.

Измерения проводили на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage в конфигурации с элементным анализатором Flash 2000 для определения изотопного состава углерода и азота и в конфигурации с пиролизатором TC/EA для определения изотопного состава кислорода. Характеристиками изотопного состава служили величины $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ и $\delta^{18}\text{O}$ выраженные в промилле (‰) и представляющие относительное отклонение измеренного отношения от величины условного международного стандарта. Для проверки правильности измерений использовали изотопный стандарт масла IAEA NBS-22 с известным изотопным составом $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -29,77\text{‰}$, мочевины Urea ($\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} = -0,73\text{‰}$) и бензойной кислоты IAEA-601 ($\delta^{18}\text{O} = 23,3\text{‰}$).

В результате исследований установлено, что для корицы цейлонской значения изотопного состава углерода лежат в диапазоне от минус 31,91‰ до минус 30,08‰, азота - от 0,66‰ до 2,85‰, кислорода - от 18,87‰ до 19,97‰; для кассии значения изотопного состава углерода изменяются в пределах от минус 29,54‰ до минус 25,24‰, азота - от минус 5,28‰ до минус 1,97‰, кислорода - от 20,05‰ до 24,97‰.

Таким образом, корица цейлонская обладает более «тяжелым» изотопным составом азота и более легким изотопным составом углерода и кислорода по сравнению с кассией. Полученные различия в изотопном составе корицы и кассии могут быть успешно использованы при идентификации.

Список литературы

1. A. Sangal. Advances in Applied Science Research, **2011**, 2, 440–450.
2. ГОСТ 29049–91 «Пряности. Корица. Технические условия».
3. Y.H. Wang, B. Avula et al J. of Agricultural and Food Chemistry, **2013**, 61, 4470-4476.
4. Фармакогнозия / под ред. Г.П. Яковлева, **2006**, 845.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ СИНТЕЗА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА

Лисиенко Д.Г.¹, Домбровская М.А.¹, Кубрина Е.Д.¹, Варкентин Н.Я.²

*1 - ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», физико-технологический институт,
г. Екатеринбург, Мира, 21, e-mail: lis-dg@yandex.ru*

*2 – АО «Чепецкий механический завод», г. Глазов, Белова, 7,
e-mail: nyvarkentin@rosatom.ru*

Для создания и аттестации стандартных образцов (СО) состава чистых материалов, используемых для метрологического обеспечения физических методов элементного анализа, широко используют способ, основанный на комбинированной расчетно-экспериментальной процедуре в соответствии с МИ 1992. Реализуемая технология изготовления этих СО основана на введении соединений аттестуемых элементов в порошковые матрицы специальной очистки с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией. Возможность расчета состава СО основана на установлении массовой доли аттестуемых элементов в реагентах-носителях и матричном материале. Для решения этой задачи разработаны, аттестованы в ФГУП УНИИМ и внесены в реестр атомно-эмиссионные с индуктивно связанной плазмой методики определения содержания аттестуемых элементов в реактивах и материалах.

Анализируемый материал переводят в раствор, который в виде аэрозоля вводят в индуктивно связанную аргоновую плазму. Связь интенсивности линии определяемого элемента с его концентрацией в растворе устанавливают по градуировочной зависимости, формируемой с помощью СО утвержденного типа (УТ СО).

Массовую долю основного компонента (молекулярной формы) реактива рассчитывают, исходя из его химической формулы. Диапазон измерений массовой доли основного элемента (металла) составляет от 10 до 100 %, границы относительной погрешности результата (относительной расширенной неопределенности) при доверительной вероятности $P=0,95$ устанавливают в ходе реализации методики. Как правило, они не превышают ± 2 % и в существенной мере зависят от погрешности (неопределенности) аттестованного значения УТ СО. Так, при установлении концентрации циркония, входящего в состав матричного материала СО - фторцирконата калия, относительная погрешность (относительная расширенная неопределенность) не превысила $\pm 1,2$ %. Такие значения показателей точности результатов достигнуты специальными приемами осуществления подготовки растворов к измерениям и выполнения измерительной процедуры. Дозирование всех растворов (анализируемых и УТ СО) проводили по массе с использованием при отборе навесок исходных веществ аналитических весов Mettler XS-105 DU или аналогичных с изменяемой дискретностью взвешивания. Все измерения выполняли в условиях повторяемости для не менее 5-ти порций растворов (серий) с числом единичных результатов в серии не менее 5. При регистрации сигналов на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 2100 DV («Perkin Elmer Corporation») учет возможного временного дрейфа прибора компенсировали поочередной регистрацией градуировочного раствора на основе УТ СО и анализируемого.

Для расчета характеристики погрешности результата измерений вычисляли случайную (расширенная неопределенность типа А) и систематическую (расширенная неопределенность типа В) составляющие, которые суммировали по закону накопления погрешностей в соответствии с ГОСТ Р 8.736 и ГОСТ Р 54500.3.

ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ПРИРОДНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ*Лосев Сергей Сергеевич**Луганский национальный университет им. В.Даля
91034, г. Луганск, кв. Молодежный 20-А, e-mail: s_losev@mail.ru*

Впервые нами исследована возможность использования в количественном определении ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} природного кремнезема - диатомита Celite 545 вместо более дорогих синтетических кремнеземов-силикагелей для концентрирования с последующим детектированием методом (поглощения) твердофазной спектрофотометрии (ТСФ). В качестве комплексообразователя (модификатора) матрицы-диатомита исследованы основания Шиффа салицилиден- β -нафтиламин (СН) и салицилиден-о-аминофенол (САФ). Импрегнирование матрицы проводили из растворов модификатора в толуоле с последующим высушиванием на воздухе, т.е. использовали нековалентно привитые органические реагенты – комплексообразователи. Показано, что метод ТСФ не является универсальным и обладает значительной избирательностью. Проведенные нами спектральные исследования ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} с применением СН дали отрицательный результат по их определению методом ТСФ. Для ионов Co^{2+} некоторое поглощение его комплекса с САФ на диатомите наблюдается, но с очень низкими значениями оптической плотности. Ионы Ni^{2+} с применением САФ не детектируются. Полученные предварительные результаты указывают на возможность количественного определения только ионов Cu^{2+} с использованием САФ. Градуировочная зависимость представляется уравнением $A = (17.6 \pm 0.2) \cdot 10C + (0.08 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ с коэффициентом корреляции $r_{\text{СА}} = 0.97$. Такое значение коэффициента корреляции для обчисленных нами 5-ти ($n=5$) точек в соответствии с табличными данными указывает на прочную связь A и C при доверительной вероятности (P) 0,95. Нижний предел определения при относительном стандартном отклонении 0,25 равен 10^{-5} моль/л. Предел обнаружения $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Таким образом уравнение $A = (17.6 \pm 0.2) \cdot 10C + (0.08 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ описывает экспериментальную зависимость $A = f(C)$ с доверительной вероятностью $P=0.95$ ($n=5$) и может быть адаптировано для количественных измерений ионов Cu^{2+} в пределах концентраций $10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л методом ТСФ. За счет сокращения времени концентрирования уменьшено время единичного анализа с 25 минут (как правило) до 15 минут.

Исследование водных дисперсий фуллеренов C₆₀-C₇₈ и эндометаллофуллеренов Y(Gd)@C₈₂

*Михеев И.В., Волков Д.С., Коробов М.В., Проскурнин М.А.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, mikheev.ivan@gmail.com*

Водные дисперсии фуллеренов (ВДФ) представляют собой коллоидные растворы, которые обладают достаточной устойчивостью не только при хранении, но и в среде биологических жидкостей и растворов. Поэтому этот вид фуллереновых материалов представляют большой научный и практический интерес. Уникальность свойств фуллеренов обусловлена наличием 32 (в случае C₆₀) и более ненасыщенных связей, которые обуславливают их высокую антиоксидантную активность. Более того, новый класс фуллеренов, в структуре которых содержатся атомы редкоземельного элемента, карбидов или нитридов редкоземельных элементов (ЭМФ). При этом уникальным объектом с точки зрения медицинского применения является гадолиний содержащий фуллерен, обладающий парамагнитными свойствами из-за полностью заполненной *f*-орбитали – [Xe]4^{f⁷} для иона Gd³⁺. Водные дисперсии на основе гадолиниевого фуллерена являются перспективными контрастными агентами для магнитно-резонансной томографии (МРТ), т.к. атом металла окружен инертной фуллереновой оболочкой.

Цель работы — получить высококонцентрированные водные дисперсии фуллеренов C₆₀-C₇₈ и дисперсий эндометаллофуллеренов Y(Gd)@C₈₂ (ВДЭФ) с высокими выходами, а также изучить их физико-химические свойства.

Для получения ВДФ C₆₀-C₇₈ использована методика замены растворителя, причем для фуллерена C₆₀ проводили оптимизацию параметров (концентрации исходного фуллерена, соотношения водная/органическая фаза) для достижения 100% перехода фуллерена из органической в водную фазу. Определение фуллеренов в водной и органических фазах проводили при помощи спектрофотометрии. Предел обнаружения для фуллерена C₆₀ в воде составил 1 мкМ. Кроме того, при помощи ИСП-АЭС изучен переход основных компонентов стекла в ВДФ при ультразвуковой обработке. Полученные ВДФ стабильны более 12 месяцев, причем величина электрокинетического потенциала изменилась не более чем на 5% и составила –35 мВ для ВДФ C₆₀. Изучение степеней извлечения фуллеренов C₆₀ и C₇₀ из ВДФ в толуол (процесс экстракции) позволил предположить механизм переноса фуллерена через межфазную границу, что важно для их хроматографического или спектроскопического определения. При помощи метода термолинзовой спектрометрии удалось снизить предел обнаружения фуллеренов в водной фазе в 20 раз до 0.05 мкМ. Также проверено остаточное содержание органических компонентов при помощи методов хроматографии. Содержание в ВДФ летучих органических веществ (ЛО) (толуол, бензол) не превышало 10 мкг/л. Показано, что при использовании продувки системы инертным газом (Ar) содержание ЛО уменьшилось на 44% за 16 часов.

Для ВДЭФ подобрали условия перевода в водную фазу. При этом получены стабильные ВДЭФ Y@C₈₂ (–40.0 мВ) и Gd@C₈₂ (–37.5 мВ). Содержание фуллеренов контролировали при помощи ИСП-АЭС по атому металла. Кроме того, предложены подходы для оценки форм существования фуллеренов в их ВДЭФ.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-33-00654 мол_а.

Элементный анализ новых стандартных образцов методом ИСП-МС

Николаева И.В., Палесский С.В., Кравченко А. А.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,

inikol@igm.nsc.ru

Стандартные образцы являются доступным и эффективным средством, применяющимся для градуировки, калибровки приборов, отработки методик измерений, при оценке квалификации лабораторий и подтверждении измерительных возможностей национальных метрологических институтов. Важным этапом разработки стандартных образцов является их аттестация различными методами. Метод ИСП-МС, благодаря своей чувствительности и возможности многоэлементного анализа, наиболее эффективен для аттестации новых стандартных образцов.

В настоящей работе представлены результаты ИСП-МС определения элементного состава разных стандартных образцов: международных геологических образцов - базальтов BHVO-2 и BCR-2, образцов золы уноса углей ЗУК-1 и ЗУК-2 и кандидата в стандартные образцы – хвои сосны сибирской (ХСС-1).

Для перевода в раствор определяемых элементов применяли сплавление с метаборатом лития и кислотное разложение в смесях кислот - HNO_3 , HCl , HF в микроволновой системе MARS-5 при давлении 18 атм и температуре 180-190°C. Полученные растворы перед измерением дополнительно разбавляли в зависимости от общего солевого состава. Измерения выполнены на ИСП масс-спектрометре с двойной фокусировкой ELEMENT с использованием необходимого разрешения с целью отделения аналитических сигналов от спектральных наложений. Для количественного определения концентраций элементов применяли внешнюю градуировку по многоэлементному стандарту с близким матричным составом в сочетании с внутренним стандартом, в качестве которого выбран индий. Достигнутые пределы обнаружения при кислотном разложении существенно ниже, чем при сплавлении, обе методики пробоподготовки обеспечивают возможность количественного определения широкого набора элементов. Правильность разработанных методик была доказана на основе результатов определения элементов в аттестованных стандартных образцах сходного состава. Погрешность в основном не превышает 10%.

На основе разработанных методик были получены новые данные по элементному составу образцов, подлежащих аттестации - ЗУК-1, ЗУК-2 и ХСС-1, а для базальтов BHVO-2 и BCR-2 не только получены новые данные по содержанию элементов, имеющих статус «рекомендованные», но и оценена внутрилабораторная прецизионность с 2013 по 2016 гг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК В СЕРДЦЕВИНЕ КВАРЦЕВЫХ ЗАГОТОВОК И ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ МЕТОДАМИ АЭС-ИСП И ААС-ЭТА

Сторожева Т.И., Паникарова Р.В., Пименов В.Г.

*ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых
Российской академии наук, Нижний Новгород, pim@ihps.nnov.ru*

Представлены результаты исследований по определению легирующих добавок Bi, Pb, Sn и Eг в сердцевине кварцевых заготовок и волоконных световодов, которые перспективны в качестве усилителей в широкополосных системах связи и активной среды для волоконных лазеров. Световод диаметром ≈ 0.1 мм и сердцевинной - 0.01–0.02 мм получают вытяжкой кварцевой заготовки, которая представляет собой цилиндр диаметром 8–10 мм с сердцевинной - 1–2 мм. Исследуют различные составы сердцевины: $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$; $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$; $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, легированные одно- и двухкомпонентными добавками. Массовая доля добавок в сердцевине может находиться на уровне 10^{-3} - 1 %.

Опробованы следующие способы подготовки проб заготовок к анализу: высверливание сердцевины из заготовки с последующим её растворением во фтористоводородной кислоте; селективное растворение сердцевины заготовки во фтористоводородной кислоте; растворение всей пробы заготовки, включая сердцевину и оболочку, во фтористоводородной кислоте. Установлено, что практически вся добавка находится в сердцевине, а наиболее простой способ подготовки пробы - растворение всей пробы заготовки, включая сердцевину и оболочку. Изучены матричные влияния. Для их снижения отделяли основной компонент (SiO_2) и разбавляли раствор пробы. Выбраны условия пробоподготовки, обеспечивающие получение воспроизводимых и правильных результатов с использованием в качестве образцов сравнения водных растворов солей определяемых примесей. Основные стадии методики включали растворение аналитических навесок проб (часть заготовки световода массой ≈ 0.5 г или световода 0.1 – 1 мг) во фтористоводородной кислоте, удаление основного компонента в виде летучего SiF_4 при выпаривании раствора в присутствии серной кислоты, разбавление полученного концентрата бидистиллированной водой и определение легирующих добавок Bi, Pb, Sn методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) или Bi, Pb, Sn и Eг методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Пределы определения (ПО) легирующих добавок, рассчитанные по 6s-критерию, в сердцевине кварцевых заготовок и световодов методом АЭС-ИСП составили: для Bi – $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-1}$, для Sn – $7 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-3}$, для Pb – $3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-2}$, для Eг - $8 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-2}$ % мас. соответственно; методом ААС-ЭТА в сердцевине кварцевых заготовок и световодов: для Bi – $3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-3}$, для Pb – $6 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-4}$, для Sn – $8 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ % мас. соответственно. Методом ААС-ЭТА без предварительного удаления основного компонента возможно определение добавок Bi, Pb и Sn в растворе пробы на уровне 10^{-6} – 10^{-7} % мас., что соответствует массовой доле Bi, Pb, Sn в сердцевине кварцевых заготовок на уровне 10^{-4} – 10^{-5} % мас. и световодов на уровне 10^{-2} – 10^{-3} % мас.

Правильность результатов определения подтверждена сопоставлением данных ААС-ЭТА и АЭС-ИСП методов, способом «введено-найдено», варьированием аналитической навески.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХВВ РАН (тема плана научно-исследовательской работы № 0095-2016-0002).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖИМОГО ДРЕВНИХ АМФОР ИЗ ПАНТИКАПЕЯ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Пожидаев В. М., Камаев А.В., Яцишина Е.Б., Кашикарров П.К.

Национальный исследовательский центр "Курчатовский Институт", Москва,

В ходе раскопок на вершине горы Митридат (Крым) было обнаружено большое скопление амфор, датирующихся в пределах 80-х гг. IV в. до н.э. В некоторых сосудах были обнаружены остатки смолистого вещества, предположительно содержащего амфор. Эти остатки были извлечены из амфор сотрудниками Государственного исторического музея и исследованы в НИЦ «Курчатовский Институт».

Образцы, предоставленные на исследование, были отобраны из разных амфор с помощью шпателя, не прибегая к процедуре соскабливания глины со стенок. Визуальный осмотр образцов показал, что некоторые из них представляют собой застывшую стекловидную массу, напоминающую янтарь темно-коричневого цвета.

Для анализа состава органических остатков из амфор их обрабатывали по специальной схеме, включающей растворение или экстракцию органическими растворителями, кислотно-щелочную обработку экстрактов, повторную экстракцию растворителем и концентрирование образцов.

ГХ-МС анализ проводили на газовом хроматографе HP 6890 с масс-спектрометрическим детектором MSD 5975 фирмы «Agilent Technologies» на капиллярной колонке DB-5ms (30 м x 0.25 мм). Идентификацию осуществляли сравнением масс-спектров соединений с библиотечными масс-спектрами (NIST 11 2011/EPA/NIH).

В составе остатков содержащего амфор были обнаружены трициклические дитерпеноидные соединения: дегидроабиетиновая, абиетиновая, их окисленные производные - 7-оксодегидроабиетиновая и 7-гидроксидегидроабиетиновая кислоты, а также производные фенантрена, в частности, ретен (1-метил, 7-изопропилфенатрен). Абиетиновая и дегидроабиетиновая кислоты – наиболее известные смоляные кислоты хвойных пород деревьев: сосны, ели, кедра или лиственницы.

В составе живицы хвойных пород деревьев содержание производных фенантрена не велико, однако они могут образовываться из смоляных кислот в результате реакций дегидрирования. В обычных условиях такое превращение смоляных кислот происходит очень медленно, в течение многих веков, и накопление его ископаемых смол не столь значительно. При повышении температуры скорость этого процесса увеличивается, поэтому обнаружение большого количества ретена и других производных фенантрена в остатках содержащего амфор предполагает термическую версию их происхождения.

Наиболее стабильными остатками виноградного вина являются окси-кислоты (винная, виноградная), которые образуются при деградации вин в результате длительного хранения. Для обнаружения возможных остатков винной кислоты в остатках содержащего амфор была использована качественная реакция Дениже, которая дала положительный результат.

На основании проведенных экспериментов предположено, что в составе исследуемых остатков содержащего древних амфор преобладает термически обработанная смола деревьев семейства сосновых (Pinaceae). Вероятно, греческие виноделы добавляли сосновую смолу в вино для предохранения от скисания, а сами сосуды затыкали деревянными или глиняными пробками и заливали для герметичности смолой. При хранении и транспортировании такого вина, излишки смолы оседали на дне и адсорбировались на внутренних стенках амфор, создавая достаточно ровную защитную пленку.

Влияние свойств почв и руд на аналитический сигнал в методе лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

Попов А.М., Лабутин Т.А., Зайцев С.М., Зоров Н.Б.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, popov@laser.chem.msu.ru

Поскольку лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) – прямой метод анализа, значительные матричные эффекты часто наблюдаются при анализе разнообразных объектов окружающей среды: почв, руд, горных пород и т.п. Понимание причин этих эффектов – ключ к уменьшению этих влияний на аналитические результаты. Обычно исследователи используют предварительную пробоподготовку, чтобы получить высушенный и измельченный материал, и затем прессуют его в таблетки. Целью нашей работы было оценка влияния степени прессованности, влажности и общего содержания легко-ионизирующихся элементов (ЛИЭ) на параметры лазерной плазмы и аналитический сигнал. В качестве образцов мы использовали набор типичных российских почв (серозем, дерно-подзолистые почвы, чернозем и др.) и набор руд (конкреций, медно-порфиновые руды, золотоносные руды и др.). Максимальная гигроскопическая влажность определялась в соответствии с ГОСТ-28268-89. Сущность этого метода состоит в насыщении сухого материала водяным паром при постоянной температуре окружающей среды до постоянства массы, и последующем определении влажности. Никакого заметного влияния влажности (даже при максимальной влажности ~12%) на параметры плазмы обнаружено не было, в то время как интенсивность линии свинца Pb I 405.78 нм увеличилась с ростом влажности образцов. Обсуждаются возможные механизмы влияния влажности в сравнении с результатами, опубликованными в литературе. Поскольку общее содержание ЛИЭ в почвах и рудах сильно варьируется (от 0.5% до 15%), мы обнаружили линейную зависимость электронной плотности плазмы от этого содержания. Подобное поведение наблюдалось ранее для природных вод. При этом на температура плазмы не зависит от содержания ЛИЭ. Для изучения влияния степени спрессованности, мы приготовили набор таблеток под разным давлением гидравлического пресса (давление варьировалось от 160 кг/см² до 10 тонн/см²). Для имитации непрессованного порошка использовался скотч, покрытый плотным слоем зерен порошка. Поскольку для приготовления таблеток мы использовали один и тот же стандартный материал (ООПЕ 501), полученные результаты не зависят от дисперсности и минерального состава образцов, и, следовательно, наблюдаемые зависимости будут общими для всех типов порошкообразных проб. Мы обнаружили, что параметры плазмы не зависят от степени прессованности на ранних этапах развития плазмы (500 нс), в то время как заметный рост температуры и электронной плотности плазмы происходит для поздних времен наблюдения плазмы (7.5 мкс). Поскольку интенсивности линий Mn I и Fe I имели такой характер зависимости от степени прессованности, мы объясняем наблюдаемый эффект различием в скорости абляции и скорости частиц в плазме. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (грант №15-33-70053-мол_а_мос).

**Экстракционно-фотометрическое определение кадмия
в виде ионного ассоциата иодидного комплекса
с кристаллическим фиолетовым**

Щеглова Н.В.¹, Попова Т.В.²

*¹Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола, ecoanalit@marsu.ru*

*²Государственный гуманитарно-технологический университет,
Орехово-Зуево, tvpopova45@yandex.ru*

Трифенилметановые красители широко используются для экстракционно-фотометрического определения оксоанионов[1,2] и анионных комплексов металлов[3], образующих с красителями растворимые в органических средах ионные ассоциаты. В данной работе проведено изучение экстракции иодидного комплекса кадмия в составе ионного ассоциата с кристаллическим фиолетовым с использованием толуола в качестве экстрагента. Установлено, что при однократной экстракции толуолом в течение 2 минут ионный ассоциат количественно извлекается органическим растворителем с последующей флотацией при расслоении фаз. Для повышения растворимости ионного ассоциата в органической фазе после отделения водного раствора добавляли ацетон, объем которого был равен объему экстрагента. В электронном спектре поглощения интенсивно-фиолетового толуольно-ацетонового раствора ионного ассоциата регистрируется полоса светопоглощения с максимумом на длине волны 600 нм. Установлены оптимальные значения кислотности растворов, концентрации красителя и иодида калия, обеспечивающие максимальное извлечение кадмия из растворов. Наибольшее значение оптической плотности экстрактов регистрируется для интервала значений pH 1,2-1,8 при содержании в водной фазе кристаллического фиолетового $1,2 \cdot 10^{-3}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}\%$, иодида калия 6–12 ммоль/л. Для подобранных оптимальных условий линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций кадмия 0,2–1,6 мкг/мл. Методика экстракционно-фотометрического определения кадмия апробирована на сточных водах одного из промышленных предприятий Республики Марий Эл. Результаты анализа хорошо согласуются с данными анализа, проведенными согласно ПНД Ф 14.1;2.45-96.

1. Семененко А.В., Дьяков М.В., Веселова Е.В., Збарский В.Л. // Успехи химии и хим. технологии. 2010. Т. XXIV. № 3. С.62-68.
2. Старова Т.В. Вишников А.Б., Цыганок Л.П. // Методы и объекты хим. анализа. 2007. Т. 2. № 2. С.162-168.
3. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. // Хим. журн. Армении. 2011. Т. 64. №4. С. 502-510.

Оптимизация методики фотометрического определения железа с применением разнолигандного комплексообразования

Попова Т.В.¹, Щеглова Н.В.²

¹Государственный гуманитарно-технологический университет,
Орехово-Зуево, tvpopova45@yandex.ru

²Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола, ecoanalit@marsu.ru

В практике химического анализа широко используется методика фотометрического определения содержания железа с сульфосалициловой кислотой. Выгодные преимущества этой методики обеспечиваются высокой скоростью образования окрашенных сульфосалицилатов железа(III) и их оптической активностью в видимой области спектра. В то же время, исследователи отмечают низкую воспроизводимость результатов анализа и противоречивость литературных данных по устойчивости моно- и бис-сульфосалицилатов железа(III) [1-3].

Для оптимизации методики изучали состояние сульфосалицилатов железа(III) в растворах диэтилентриаминпентауксусной кислоты (dtpa) в условиях изменяющейся кислотности. Установлено, что в разнолигандной системе dtpa-хелат железа(III) конкурирует по прочности с бис-сульфосалицилатом железа(III). Насыщение растворов моносудфосалицилата железа(III) лигандом dtpa при оптимальном значении pH приводит к разрушению моносудфосалицилата и образованию dtpa-хелата. Оптическая плотность растворов на длине волны 500 нм понижается, а на длине волны 350 нм постепенно формируется полоса поглощения бис-сульфосалицилата железа(III) [4]. Графическая зависимость оптической плотности растворов от мольной доли полиаминополиацетатного лиганда dtpa для длины волны 500 нм имеет экспоненциальный характер, и в интервале значений мольной доли хеланта $0 \leq X \leq 2$ удовлетворительно описывается уравнением вида $A = 1,13 \cdot \exp(-1,81 \cdot X)$. Оптическая плотность растворов понижается на длине волны 500 нм и повышается на длине волны 350 нм пропорционально содержанию катионов железа(III) в растворе. Зависимость оптической плотности растворов от мольной доли dtpa для интервала $0 \leq X \leq 8$ носит линейный характер и описывается уравнением вида $A = 0,54 - 0,052 \cdot X$. Уравнение градуировочного графика на длине волны 350 нм рассчитанное методом наименьших квадратов для диапазона концентрации катионов железа(III) $(0,1-4,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л, имеет вид $A = 0,001 + 1320 \cdot C(\text{Fe}^{3+})$.

1. Рустамов Н.Х., Керимова А.А.// Завод. лаб. 2009. Т.75. №5. С.3-8.
2. Трубочева Л.В., Лоханина С.Ю., Кощеева О.О.// Вестник Удмурт. ун-та. 2010. №1. С.67-72.
3. Кудрявцева О.В., Григорьева Н.А., Попова Т.В.// Акт. пробл. экологии, биологии и химии, Мар. гос. ун-т. 2013. Вып.4. С.133-135.
4. Попова Т.В., Щеглова Н.В., Софьина С.Ю. //Вестник технол. ун-та. 2016. Т.19, №15. С.54-57.

Техника фотохимической генерации паров для определения элементов в природной воде методом ИСП-МС

К. А. Романовский, М. Ю. Бурьлин, А. В. Мюни

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, romanum22@gmail.com

Высокая чувствительность и селективность методов атомной спектроскопии позволяет проводить определение широкого круга элементов в природных водах даже в отсутствие загрязнения объектов. Однако, прямое введение жидких проб с помощью распылительных камер характеризуется низкой эффективностью использования образца. Кроме того, компоненты пробы, поступающие в измерительный прибор, могут оказывать матричные влияния, искажающие результаты измерений.

Одним из подходов, позволяющих предварительно перевести аналит в газовую фазу является техника фотохимической генерации летучих производных элементов. Она отличается от других способов: более высоким выходом паров; низким фоновым сигналом; экономичностью и экологичностью; в ряде случаев, большей устойчивостью к влияниям; меньшим выходом посторонних газообразных продуктов, снижающих стабильность плазмы.

В настоящее время данный подход используется для получения летучих соединений более чем 20 элементов, однако условия их генерации, как правило, подбираются индивидуально. Поэтому многоэлементные возможности методов атомной спектроскопии не используются в полной мере. Из литературных данных известны примеры одновременной фотохимической генерации летучих производных Fe и Ni, Co и Ni, а также As, Bi, Sb, Se, Sn, Hg, Cd. При этом для детектирования использованы методы атомно-флуоресцентной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

В настоящей работе предпринята попытка впервые использовать многоэлементные возможности масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для детектирования летучих производных элементов после их фотохимической генерации. В ходе исследований оптимизированы параметры аналитической схемы определения элементов методом ИСП-МС с применением запатентованного высокоэффективного фотохимического генератора летучих производных элементов. Установлено, что состав смеси фотохимических реагентов и время реакции в значительной степени индивидуальны для каждого элемента. Это ограничивает возможности одновременных многоэлементных определений с максимальной чувствительностью.

Несмотря на это, в компромиссных условиях фотохимической генерации пределы обнаружения элементов составили 0,003; 0,003; 0,02; 0,08; 0,02 и 0,09 мкг/л для мышьяка, селена, сурьмы, теллура, ртути и висмута соответственно. Таким образом, за счет лучшей чувствительности метода ИСП-МС и высокой эффективности фотохимической генерации, достигнуты меньшие значения пределов обнаружения в сравнении с опубликованными на сегодняшний день данными. Апробация предложенной схемы проведена при анализе образца речной воды. Правильность определения элементов подтверждена методом «введено-найдено».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 16-03-00146.

U/Pb датирование цирконов методом ЛА-ИСП-МС*Семенова Д.В., Карпов А.В., Палесский С.В., Николаева И.В.**Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск,**sediva@igm.nsc.ru*

U-Pb изотопное датирование урансодержащих минералов, в частности цирконов, является одним из наиболее востребованных методов в геохронологии. В настоящее время существует несколько методов U-Pb датирования циркона: 1) классическая методика с изотопным разбавлением и измерением на термоионизационном масс-спектрометре (ID TIMS) после кислотного разложения минералов; 2) методики с применением локальных методов пробоотбора при помощи ионного микрозонда с масс-спектрометром вторичных ионов (типа SIMS SHRIMP) или лазерной абляцией с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с масс-спектрометрическим окончанием (ЛА-ИСП-МС). Несмотря на то, что ЛА-ИСП-МС уступает и в точности вышеперечисленным методам, и по пространственному разрешению – SIMS, в последнее время этот метод получил широкое распространение в силу наибольшей доступности, относительной дешевизны, простоты пробоподготовки и высокой производительности.

В настоящей работе методика U-Pb датирования цирконов была реализована на базе системы лазерной абляции UP213 (New Wave Research), использующей твердотельный Nd:YAG лазер с длиной волны 213 нм, и магнитно-секторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Element XR (Thermo Scientific). Обработку данных, полученных в ходе измерений, проводили с помощью программы Glitter. Расчет средневзвешенного возраста (количество точек не менее 40) выполняли по изотопным отношениям $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

Для апробации методики были использованы международные эталонные образцы цирконов различного возраста: Plesovice (337,3 млн.лет); Temora (417 млн.лет); GJ-1 (609 млн.лет), 91500 (1065 млн.лет). На примере стандартных образцов было изучено влияние параметров лазерной абляции (диаметр лазерного луча (20-50 мкм), плотность лазерного потока, частота повторения импульсов (5-15 Гц)) на величину эффекта изотопного и элементного фракционирования, а также уровень аналитического сигнала. В ходе апробации методики были подобраны оптимальные операционные параметры: 1) масс-спектрометра для регистрации сигналов изотопов Pb, U, Th (режим регистрации сигнала, время задержки магнита на массе, окно сканирования массы и т.д.); 2) лазерной установки (диаметр лазерного луча (30 мкм), частота повторения импульсов (6-10 Гц), плотность лазерного потока (3-4 Дж/см²), время абляции (30 с)). Данные операционные параметры в дальнейшем использовались для датирования эталонных и природных цирконов. В результате проведенных исследований определены возраста эталонных образцов цирконов, согласующиеся с литературными данными (приведены в скобках) Temora - 417 ± 1 млн.лет (417 млн.лет); Plesovice - 337 ± 1 млн.лет (337,3 млн.лет); GJ-1 - 609 ± 2 млн.лет (609 млн.лет); 91500 – 1059 ± 6 млн.лет (1065 млн.лет). Погрешность единичных измерений изотопных отношений эталонных образцов составляет не более 1,5 % для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и не более 4 % для $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Для достижения указанной погрешности измерений уровень содержания U должен быть не менее 10 г/т и Pb – не менее 1 г/т. Проанализированные природные образцы цирконов характеризуются широким возрастным диапазоном (от 27 млн.лет до 3300 млн.лет.) и различным содержанием U (от 10 до более 5000 г/т) и Pb (от 1 до более 3000 г/т).

Идентификация тритерпеновых сапонинов в экстрактах корней Аралии манчжурской методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения

Синицын М.Ю.¹, Родин И.А.², Шпигун О.А.², Аксенов А.В.¹, Таранченко В.Ф.¹

1 ФГУП «Научный центр «Сигнал», г. Москва, maksimsinitsyn@gmail.com

2 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

Создание препаратов на основе растительного сырья в настоящее время является одним из основных направлений развития фармацевтики. Растения рода Аралия достаточно широко используются в традиционной китайской, корейской и японской медицине [1]. Препараты, изготовленные на их основе, обладают тонизирующим, адаптогенным, гонадотропным, радиопротекторным, антистрессорным эффектом [2]. В качестве сырья чаще всего используют корневища, также применяют кору и листья аралии. Основными действующими веществами препаратов, изготовленных из растений рода Аралия, являются тритерпеновые сапонины – гликозиды олеаноловой кислоты [3].

Род Аралия включает в себя порядка 70 различных видов растений, одним из которых является Аралия манчжурская. Несмотря на достаточно большое количество публикаций, посвященных изучению химического состава растений рода Аралия, Аралия манчжурская изучена достаточно слабо. Целью данной работы являлось изучение химического состава корней Аралии манчжурской, установление структуры биологически активных веществ, входящих в ее состав.

Для проведения исследований использовали водный, метанольный и водно-метанольный экстракты корней Аралии манчжурской. Исследование проводили методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на хроматографе Ultimate 3000 с гибридным масс-спектрометром с орбитальной ионной ловушкой высокого разрешения Q-Exactive (Thermo Scientific, Германия) и с источником ионизации IonMax HESI-II. Хроматографическое разделение осуществляли в режиме обращенно-фазового градиентного элюирования. Детектирование проводили с быстрым переключением полярности, с разрешением 35000 (на половине высоты) и точностью определения масс менее 5 млн⁻¹.

Изучение процесса фрагментации тритерпеновых сапонинов осуществляли с использованием стандартного образца Аралозида А. На основании исследования процесса фрагментации Аралозида А и изучения масс-спектров компонентов экстрактов корней Аралии манчжурской определяли структуру тритерпеновых сапонинов, входящих в состав экстрактов. Определение суммарного содержания тритерпеновых сапонинов осуществляли путем пересчета на олеаноловую кислоту с использованием Аралозида А в качестве стандарта.

Полученные экспериментальные данные планируется использовать для разработки методического обеспечения, необходимого при оценке качества на всех этапах разработки БАДов.

[1] Alexander N. Shikov, Olga Pozharnitskaya, Valery G. Makarov. Phytomedicine. 2016. 23. P. 1409-1421.

[2] Соколов С.Я. Фитотерапия и фитофармакология: Рук. для врачей., 2000. 976 с.

[3] Н.И. Гринкевич, Л.Н. Сафронич. Химический анализ лекарственных растений. 1983. 175 с.

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА (II) С ПОМОЩЬЮ НОВОГО ИММОБИЛИЗОВАННОГО РЕАГЕНТА

Сманова З.А., Жураев И.И., Савриева Д.Д., Инатова М.С.

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г.Ташкент

Smanova.chem@mail.ru

Перспективность использования полимерных сорбентов, модифицированных различными функциональными группами, связана с высокой избирательностью и эффективностью при количественном концентрировании элементов. Характерным отличием модифицированных сорбентов с иммобилизованными на них органическими реагентами является наличие в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с ионами тяжелых металлов с образованием комплексных соединений. Свойства сорбентов связаны с природой введенных в матрицу функционально-аналитических групп (ФАГ). В определенной степени они также зависят от природы элемента и условий сорбции.

Целью работы явилась разработка экспрессной, селективной и чувствительной методики определения свинца с помощью иммобилизованного на волокнистый носитель органического реагента (ИМОР) 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислого натрия.

В качестве сорбента для иммобилизации использовали полиакрилонитрильный материал (ПАН), модифицированный гексаметилендиамином, который не растворяется в растворителях ПАН, что свидетельствует о протекании в них сшивки с участием молекул модификаторов. Предполагаемый механизм иммобилизации подтвержден данными ИК-спектроскопии. Смещение полос на сорбентах, характерных для гидроксо-, amino- и амидиновых групп ($\Delta\nu$ колеблется от 60-200 см⁻¹), позволяет сделать вывод, что происходит смешанный тип взаимодействия, кроме ионной связи также происходит образование сильных межмолекулярных водородных связей между реагентом и носителем. Сопоставление ИК-спектров некоторых комплексов и органических реагентов показало, что в спектре комплексов появляются полосы в диапазоне 650-480 см⁻¹, отсутствующие в ИК-спектрах реагентов, отнесенные к колебаниям, ответственным за валентные связи -O-Me. Анализируя связи между органическим реагентом и носителем установлено, что функционально-аналитические группы реагентов, ответственные за комплексообразование не участвуют в образовании ковалентной связи с полимерным носителем, они лишь только образуют комплексы с ионами свинца. Квантово-химическими методами MNDO, AM1 и PM3 исследована возможность предсказания предпочтительной координации комплексообразования ионов металлов с ИМОР. При этом, расчетные данные адекватны результатам химического и ИК-спектроскопического исследований.

Подобраны оптимальные условия реакции комплексообразования свинца с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислым натрием, показана возможность спектрофотометрического определения свинца, при этом установлена зависимость полученных данных от различных факторов (концентрация реагента, время иммобилизации, pH среды и другие), в то же время определены и рассчитаны некоторые физико-химические характеристики полученных комплексов. Оптимизированы условия селективного спектрофотометрического определения свинца (II) в присутствии посторонних катионов и мешающих ионов. Максимальное поглощение реагента наблюдается при $\lambda=440$ нм, а комплекса-570 нм, образованного при pH 3,0-5,0. Интенсивность окрашивания не зависит от изменения температуры в широких пределах.

**Определение изотопного состава Sr осадочных карбонатных
отложений породнарынской свиты (Тува) по данным
термоионизационной масс-спектрометрии**

¹Солошенко Н.Г., ²Вишневская И.А.

soloshenko@igg.uran.ru

¹ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; ²ИГМ СО РАН, Новосибирск

Не первое десятилетие, как в отечественной, так и в зарубежной практике используется метод изотопной стратиграфии для определения времени карбоната накопления [см. обзор в Кузнецов и др., 2014]. Он основан на изучении вековых вариаций изотопного состава Sr в мировом океане. В настоящей работе реализован такой подход для исследования и установления возраста седиментации позднедокембрийских карбонатных пород.

Цель работы: анализ по данным термоионизационной масс-спектрометрии изотопного состава Sr осадочных карбонатных отложений нарынской свиты Сангиленского блока Центрально-Азиатского складчатого пояса

Методика. Процедура пробоподготовки проходила в два этапа. На первом этапе для выявления наименее измененных образцов (из навески 100 мг) были определены содержания Mn, Fe, Sr, Mg и Ca в растворимой части (вытяжке) атомно-абсорбционным методом на приборе ThermoScientific SOLAAR AA Spectrometr (погрешность не более 5%, ЦКП МИИ СО РАН). Второй этап - изучение изотопного состава проводили с использованием метода селективного растворения с первоначальным удалением эпигенетических карбонатных фаз, обогащением карбонатной вытяжки искомыми элементами и выделения Rb и Sr методом ионно-обменной хроматографии на смоле Dowex AG W50x8. Измерение изотопного состава Sr в образцах выполняли на мультиколлекторном масс-спектрометре двойной фокусировки с термической ионизацией TritonPlus (ИГГ УрО РАН). Фракцию Sr загружали в 3% HNO₃ с активатором Ta₂O₅ на предварительно дегазированную ренийевую ленту (одноленточный источник ионов). Измерения выполняли в статическом режиме: регистрировали сигналы 9 блоков по 10 циклов, интенсивность ионного пучка составляла 4-7 В для ⁸⁸Sr⁺. Фракционирование масс корректировали путем нормализации по экспоненциальному закону по отношению ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr = 8.3752. Для оценки инструментальной стабильности использовали международный стандарт NIST SRM987: среднее измеренное значение отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr составило 0.710247 ± 13 (2 SE, n = 23), что хорошо согласуется с опорным значением 0.710240 ± 20.

Результаты. Первичное отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в наименее измененных карбонатных породах нарынской свиты варьирует в интервале от 0.70778 – 0.70807. Сопоставление полученных данных с кривой вариаций изотопного состава стронция и углерода в позднедокембрийском океане [Halverson et al., 2010] показало, что их формирование происходило на границе рифей-венд, 635-580 млн лет назад.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-05-05095)

1. Кузнецов А. Б., Семихатов М. А., Горохов И.М. Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014 (Т. 22) №6. С. 3-25.
2. Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich K.M. Neoproterozoic chemostratigraphy // Precambrian Research. 2010. V.182 (4). p. 337–350

Особенности индуцированной электрическим полем электронной эмиссии в структурированных растворах поверхностно-активных веществ

*Шипко М.Н.^{1,2}, Сибирев А.Л.^{1,2}, Усольцева Н.В.¹, Масленникова О.М.³, Степович М.А.^{1,4},
Смирнова А.И.¹*

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»,
Иваново, michael-1946@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина»,
Иваново, michael-1946@mail.ru

³ФГБУ ДПО «Центральная государственная медицинская академия» Управления делами
Президента Российской Федерации, Москва, om_shipko@mail.ru

⁴ФГБОУ ВО «Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского», Калуга,
m.stepovich@rambler.ru

Ранее [1] при исследовании фотоэлектронной эмиссии дистиллированной воды методом газоразрядной визуализации (ГРВ) нами было сделано предположение, что импульсы слабого магнитного поля способствуют формированию каналов проводимости в жидкости, а, следовательно, образованию ассоциатов и радикалов реакционно-способных частиц к упорядочению. В настоящей работе изучение возможностей использования метода ГРВ для исследования строения мицелл в структурированных водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) продолжено. Объектами исследования служили водные растворы молекулярных комплексов цетилтриметиламмония ($C_{18}H_{35}N(CH_3)_3Br$) различной концентрации. Исследовались взвешенные капли водного раствора, электронную эмиссию с поверхности и из объемной части которых стимулировали биполярными электрическими импульсами ($U \sim 9$ кВ, $\tau \sim 3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ с, $f \sim 10^3$ Гц). Изучение проводилось до и после воздействия на ПАВ слабых импульсных магнитных полей.

Обработка изображений эмиссионных картин, полученных в импульсном электрическом поле ГРВ-прибора, позволила описать процессы трансформации состояния структурированных водных растворов ПАВ в результате их магнитоимпульсной обработки. Обнаружено, что в структурированных растворах под влиянием электрических и магнитных импульсов наблюдается упаковка мицеллярных ансамблей вдоль определенных направлений. Такое распределение сопровождается формированием квазиструктурных ансамблей мицелл с различным позиционным порядком [2]. Анализ симметрии картин свечения позволил установить их корреляцию со стереографическими проекциями элементов симметрии 2-х сингоний (кубической и гексагональной). Установлено, что симметрия и характер расположения мицелл в ансамблях соответствуют планальному и аксиальному классам гексагональной сингоний. Трансформация структуры этих ансамблей сопровождается изменением эмиссионной способности раствора и удельной энтропии его свечения. Такая трансформация возможна в результате изменения степени порядка в растворе под действием импульсов магнитного поля и биполярных импульсов электрического поля, обеспечивающих полидисперсность мицелл и, как следствие, перестройку структуры их ансамблей.

1. Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А., Смирнов А.В. Фотоэлектронная спектроскопия структуры жидких диэлектриков // Тезисы докладов II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (27 сентября-03 октября 2015 г., г. Туапсе Краснодарского края, Кубанский государственный университет). – Краснодар: КубГУ, 2015. С. 230.

2. Русанов А.И. К теории подвижности ПАВ в мицеллярных системах // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 1, С. 88-94.

Хроматографическое выделение меди с помощью смол Cu (Triskem) и AG MP-1 при подготовке к изотопному анализу методом ИСП МС

Стрелецкая М.В., Киселева Д.В., Солошенко Н.Г.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, isotop-igg@mail.ru

Изучение вариаций изотопного состава меди в настоящее время широко применяется в различных областях науки: от геохимии и экологии до биологии и медицины. Вместе с тем, стадия концентрирования и очистки определяемого элемента, изотопный состав которого изучается, была и остается необходимой и обязательной процедурой, предшествующей масс-спектрометрическому изотопному анализу. В данной работе рассматриваются две хроматографические схемы для получения монофракций с целью последующего масс-спектрометрического измерения изотопных отношений меди.

Все работы выполняли в помещениях с классами чистоты 6, 7 ИСО Института геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Для хроматографического выделения меди использовали два типа смолы: ионообменную AG MP-1 (Bio-Rad inc., США) и экстракционную Cu (Triskem inc., Франция). Подбор типа и количества элюентов для схем выделения меди проводили с мультиэлементным раствором (PerkinElmer), содержащем 30 элементов в концентрации 10 мг/дм³, включая Cu, Fe, Zn, Co, Ni и т.д. Концентрации элементов для построения кривых элюирования определяли с помощью Q-ICP-MS NexION 300S (PerkinElmer).

Смолу Cu (Triskem) загружали в стандартную полипропиленовую колонку (Triskem) с параметрами слоя смолы $D = 0.7$ см, $h = 4$ см, $V = 1,6$ см³. Протокол выделения включал 5 см³ 0.01 М HCl в качестве подготовки смолы, 6 см³ 0.01 М HCl для элюирования основного количества матричных элементов и 3 см³ 8 М HCl для элюирования меди. Также было установлено, что увеличение концентрации кислоты на начальном этапе снижает удержание меди на смоле, что, в свою очередь, оказывает влияние на выход меди в собираемом элюате. Уменьшение концентрации кислоты на этапе элюирования меди приводит к уширению пика элюирования и, соответственно, к увеличению объема медного элюата. Данная схема обеспечивает выделение меди не менее 90 % масс. в сочетании с хорошей очисткой от матричных элементов.

Смолу AG MP-1 загружали в стандартные полипропиленовые колонки (Bio-Rad) с параметрами слоя $D = 0.7$ см, $h = 5$ см, $V = 1,9$ см³. Схема выделения включала подготовку смолы 5 см³ 10 М HCl, последующий смыв основного количества матричных элементов 5 см³ 10 М HCl, продолжение удаления матрицы в 4 см³ 4 М HCl и элюирование меди в 4 см³ 4 М HCl. Выход, обеспечиваемый данной схемой выделения, составил порядка 100% масс. Дополнительные эксперименты показали, что уменьшение высоты слоя смолы на 1 см, приводит к резкому ухудшению разрешения пиков элюируемых элементов. Более того, при использовании более концентрированного раствора HCl (6 М) на последних стадиях медь продолжает удерживаться на смоле.

Обе схемы выделения меди являются пригодными, и выбор той или иной схемы зависит от поставленной задачи. Смола Cu обеспечивает количественное выделение меди в сочетании с приемлемой очисткой от матричных элементов и малыми объемами используемых реагентов. В свою очередь, выход меди в элюат на смоле AG MP-1 составляет 100% масс., что особенно важно при концентрировании меди образцов с низкими содержаниями (например, пробы воды). Более того, данная смола позволяет получать чистые концентраты не только меди, но цинка и железа. Данное её свойство может быть полезным при работе с геохимическими и гидрологическими образцами.

Определение отношений Li/Na и Na/K в зоопланктоне методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

Сушков Н.И.¹, Лобус Н.В.², Зайцев С.М.¹, Попов А.М.¹, Лабутин Т.А.^{1,2}

*¹МГУ имени М.В. Ломоносова, ²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва,
nikolaisushkov@yandex.ru*

В последние годы было обнаружено, что некоторые виды рачков-копепод, обитающих в Карском море, обладают способностью накапливать такие микроэлементы, как литий, мышьяк и уран. Это приводит к тому, что соотношения элементов в тканях существенно отличаются от тех, что характерны для окружающей среды в ареале обитания. Шельф Карского моря богат полезными ископаемыми, и химический анализ планктона необходим для всестороннего исследования особенностей функционирования местной экосистемы до начала их добычи. Использование ЛИЭС для определения лития в образцах планктона ограничивается отсутствием подходящих образцов сравнения. Поэтому количественный анализ без использования образцов сравнения представляет большой интерес для применения ЛИЭС при решении данной задачи.

В настоящей работе этот подход применён для определения соотношений Li/Na и Na/K в зоопланктоне. Для расчетов содержаний по спектральным данным без использования образцов сравнения делаются важные допущения, прежде всего, — локальное термодинамическое равновесие (ЛТР) и оптически тонкая плазма. По имеющимся литературным данным, в плазме, индуцированной наносекундным импульсом, во временном интервале 0.5–4 мкс наблюдается ЛТР. Диагностику плазмы (расчет температуры и электронной плотности) осуществляли по линиям водорода H α и H β . Чтобы выбрать линии Li, Na и K, не подверженные самопоглощению в плазме при лазерном испарении образца зоопланктона, были смоделированы спектры плазмы в приближении гомогенного источника. Аналитические измерения проводили с наименьшим возможным стробом, чтобы минимизировать влияния вариаций условий в плазме на результаты определения соотношений элементов. Для проверки правильности было проведено сопоставление полученных результатов с данными ИСП–АЭС. На данный момент предложенный способ определения соотношений щелочных элементов в животных тканях пригоден для их полуколичественного определения.

Применение методов хромато-масс-спектрометрии в целях определения новых допинг-агентов

Темердашев А.З.¹, Дмитриева Е.В.¹, Азарян А.А.¹, Лабутин А.В.², Печников А.Л.³

*1 – ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
E-mail: TemerdashevAZ@gmail.com*

2 – ОГБУЗ «Томский Областной наркологический диспансер», г. Томск

3 – ДНВОС «Форум судебных медиков (ФСМ): sudmed.ru», г. Салехард.

Популяризация здорового образа жизни, проводимая как в рамках государственных, так и международных программ, привела к активному росту теневого рынка спортивного питания, а также появлению новых классов допинг-агентов. На сегодняшний день наибольшая активность наблюдается в развитии таких классов, как селективные модуляторы андрогенных рецепторов, релизинг-пептиды гормона роста и ноотропные препараты. Последние, в частности, ввиду особенности используемых фармакофоров, могут обладать высокой аффинностью и по отношению к ряду других рецепторов, оказывая, в ряде случаев, стимулирующий эффект. Несмотря на то, что Всемирное Антидопинговое Агентство (ВАДА) ежегодно обновляет перечень запрещенных препаратов, ограничить их распространение, на сегодняшний день, не представляется возможным, поскольку их сертификация не является обязательной, а сами вещества не входят в перечень запрещенных к обороту на территории страны.

Нами рассмотрены основные представители данных классов веществ и особенности их определение с использованием методов хромато-масс-спектрометрии (в частности, масс-спектрометрии высокого разрешения). Показано, что в ряде продуктов, реализующихся на черном рынке, может либо вовсе отсутствовать заявленное вещество, либо в составе препарата могут присутствовать не заявленные примеси.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/К) и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03- 02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

Изучение возможности применения предколоночной дериватизации для ОФ-ВЭЖХ-МС/МС определения мельдония в моче

Азарян А.А., Темердашев А.З., Дмитриева Е.В., Гашимова Э.М.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
e-mail: alice_azaryan@outlook.com

Списки запрещенных веществ Всемирного Антидопингового Агенства (ВАДА) ежегодно пополняются как новыми, так и уже известными веществами. Одним из таких веществ является мельдоний, получивший широкое распространение на территории стран России и стран СНГ. Причиной внесения мельдония в перечень запрещенных препаратов стало воздействие на организм, схожее с триметазидином.

На сегодняшний день известен ряд методик определения мельдония в моче и плазме с использованием методов хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Ранее нами был предложен способ ВЭЖХ-МС/МС определения мельдония в моче в режиме гидрофильной (HILIC) хроматографии, обеспечивающий возможность определения мельдония в моче в концентрациях от 7.5 нг/мл. Однако ввиду того, что большинство соединений, подлежащих обязательному контролю со стороны ВАДА определяются в режиме ОФ-ВЭЖХ, целесообразным представлялось изучение различных способов предварительной дериватизации веществ с целью обеспечения их хроматографического определения в рамках общих программ скрининга без потери чувствительности и надежности определения. Немаловажным преимуществом, обуславливающим актуальность изучения предколоночной дериватизации, является возможность существенно увеличить молекулярную массу производного, что позволит существенно снизить фоновый сигнал и повысить селективность MRM-переходов.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/К) и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

Спектрофотометрическое определение пероксидов по реакции окисления наночастиц серебра различных типов

Терентьева Е.А.¹, Коломникова А.Р.¹, Аняри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹, Гаршев А.В.^{1,2}, Волков П.А.³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

³Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

E-mail: ekaterinaaleks92@mail.ru

Наночастицы серебра (НЧ) привлекают особое внимание исследователей своими уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях химии. Оптические свойства наночастиц серебра обусловлены эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), на котором основано их применение в спектрофотометрии. Высокая чувствительность НЧ в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам. Поэтому актуальным является поиск новых вариантов аналитического применения НЧ как реагента и расширение сфер их использования в химическом анализе.

В настоящей работе изучена возможность использования НЧ, стабилизированных цитратом натрия, поливинилпирролидоном, полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом в качестве спектрофотометрического реагента для определения пероксидов.

Наночастицы серебра, получали боргидридным методом. Установлено, что все типы НЧ окисляются в присутствии различных пероксидов, таких как пероксид водорода, надуксусная кислота, *m*-хлорнадбензойная кислота и трет-бутилгидропероксид. Показано, что селективность окисления НЧ трех типов различна. Под воздействием трет-бутилпербензоата и ди-трет-бутилпероксида окисление наночастиц не происходит. Окисление НЧ серебра сопровождается уменьшением полосы ППР и обесцвечиванием раствора. Изучено влияние различных факторов, таких как природа пероксида, тип стабилизатора, время взаимодействия, pH, концентрация пероксида и НЧ, на их окисление. Изменение оптической плотности в максимуме полосы ППР, растет с увеличением концентрации пероксидов, что может быть использовано для их спектрофотометрического определения. Проведено определение пероксида водорода в антисептическом средстве «Гидроперит» и в оксигенте для волос «Estel». Полученные результаты, хорошо согласуются с данными, заявленными производителем, а также с результатами, полученными независимым методом. Достоинствами разработанной методики являются простота, экспрессность, доступность используемого оборудования и легкость реализации тест-варианта.

Работа выполнена при финансовой поддержки Российского научного фонда (грант №14-23-00012-П).

Сравнение аналитических возможностей слабопольного и рутинного ЯМР

Урюпин А.Б., Перегудов А.С.,

ФАНО ФГБУН Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН,
Москва, abur@ineos.ac.ru

Аналитическое применение «настольных» Фурье-ЯМР-спектрометров (bench-top) при выяснении структуры соединений и исследовании состава реакционных смесей не ограничивается учебными целями, но в известных пределах может служить дешевой альтернативой современным приборам с криомагнитом, требующим использования жидких гелия и азота. Снижение чувствительности, связанное с меньшей рабочей частотой ЯМР-спектрометра (60-43 МГц по сравнению с 300-600 МГц) требует применения электронной системой стабилизации магнитного поля и создания особой конструкции этих приборов, которая постоянно совершенствуется. Ранее нами проводилась оценка применимости слабопольного (60 МГц) ЯМР-спектрометра Pulsar при изучении реакционной способности никотина, при этом регистрировались 1D-протонные спектры. К настоящему моменту появились мультядерные bench-top-спектрометры, которые позволяют регистрировать и корреляционные 2D-спектры (COSY, HSQC, HMBC), что значительно расширяет аналитические возможности таких приборов. К числу последних относится и спектрометр SpinSolve (Magritek). Качество 2D-спектров (HSQC, HMBC) модельного аналита- S-третилмеркаптоэтанола, зарегистрированных на этом приборе по предварительным данным сопоставимо с результатами, полученными при использовании ЯМР-спектрометра на 500 МГц (Bruker), хотя для сокращения времени эксперимента в первом случае требуется, например, более высокая концентрация образца в растворе дейтерохлороформа. Отсутствие необходимости дейтериевого лока может сделать bench-top спектрометры с проточной ячейкой для образца перспективными приборами для аналитического контроля технологических процессов, однако приборы с такой конфигурацией еще предстоит апробировать в России практически.



Количественный ГХМС анализ ацетона в составе близкокипящей многокомпонентной смеси с изопропанолом

Фатюшина Е.В.

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

Проблема идентификации ацетона, элюирующегося одним пиком с пропанолом 2 (изопропанолом), присутствующим в большой концентрации, заключается в «пропуске» вещества в пробе при стандартных условиях анализа.

Цель - разработать способ анализа растворов сложного состава, образующихся в результате взаимодействия сверхкритического спирта пропанола 2 и неорганических соединений, основанный на аналитическом контроле выхода ацетона как свидетеля и критерия процессов восстановления оксидов и сложных солей (в том числе оксида графена), подобрать оптимальные условия аналитического контроля процессов восстановления, обеспечивающих селективность разделения перекрывающихся хроматографических пиков.

Работа выполнена на хромато-масс-спектрометрической системе фирмы "Agilent" (США), состоящей из квадрупольного масс-анализатора Agilent 5973, газового хроматографа Agilent 6890. Хроматографирование проводили на капиллярной колонке HP-5 с неподвижной фазой -5% дифенилсилексан и 95% диметилсилексан, размеры колонки 0,32 мм×50 м×0,52 μм. Запись спектров осуществляли в режиме экстракции ионной хроматограммы и селективном детектировании характеристических линий. 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.

Для того, чтобы оценить, устранить мешающие факторы и получить пики аналитических ионов, свободные от наложения, для градуировки использовали изомер пропанол 1 как аналог матричного компонента пропанола 2, но с другими хроматографическими характеристиками. Физические свойства пропанола 1 и пропанола 2 отличаются: пропанол 2 имеет более низкую температуру кипения, чем пропанол 1. Он отличается от своего аналога временем удерживания, сдвиг составляет около 2 мин. Химические свойства данных изомеров, отличающихся положением функциональной группы, различаются незначительно, т.к. они имеют одинаковые качественный состав и характер связи между атомами в молекуле. Построение градуировки по модельным смесям с использованием изомера - аналога растворителя обеспечило необходимую чувствительность и селективность определения анализируемых соединений.

По модельной смеси можно оценить возможный интервал измеряемых концентраций (или абсолютных количеств) анализируемого вещества, исходя из пределов линейности детектора, проще подобрать обоснованную концентрацию внутреннего стандарта.

Использование для сравнения изомера как аналога одного из неразделенных компонентов позволило предотвратить наложения экстрагируемых ионов, повысить изотопическую чувствительность за счет отсутствия изобарных интерференций и исключить влияние матричного эффекта на результат анализа.

ТИГЕЛЬНЫЕ АТОМИЗАТОРЫ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ ПРЯМОМ И СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

**В.Н.Орешкин, **Г.И.Цизин*

**Институт фундаментальных проблем биологии РАН,
Пуцино, Московская область;*

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
кафедра аналитической химии, Москва*

Определение ультрамалых фоновых концентраций редких и рассеянных элементов (Cd, Pb, Hg, Tl и др.) в геологических образцах и объектах окружающей среды является непростой задачей при использовании наиболее распространенных высокочувствительных методов анализа (ЭТААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП). Например, опубликованные за последние десятилетия результаты определений элементов в речных и морских водах согласуются недостаточно хорошо. Оценки средних фоновых содержаний могут отличаться в 5-10 раз и более. О существующих проблемах свидетельствуют результаты определений ультрамалых количеств элементов в геохимических стандартных образцах состава. При этом очевиден прогресс в совершенствовании методов и снижении пределов обнаружения элементов. По-видимому, не менее актуальной остается проблема повышения надежности результатов определения микрокомпонентов в образцах сложного состава. Аналитический цикл включает обычно продолжительный этап пробоподготовки с преобразованием состава образца и предварительным отделением/концентрированием аналита с целью устранения влияния матричных компонентов. На этом этапе велики риски загрязнений образцов или потерь элементов. Нередко, после учета результатов контрольного опыта, значения концентраций не могут быть использованы для целей геохимии и экологии. Показаны возможности и эффективность применения для прямого и сорбционно-АА определения Ag, Bi, Cd, Pb, Hg, Tl, In в горных породах, почвах, донных осадках, природных водах и других объектах новых multifunctional графитовых электротермических тигельных (и стержневых) атомизаторов-испарителей. Предложен блочно-модульный принцип их конструирования из нескольких блоков с независимым поперечным нагревом (тигли, стержни, цилиндры, ячейки, диафрагмы-фильтры). Конструировали модели для прямого анализа твердых образцов, обеспечивающие применение различных приемов для уменьшения неселективных помех и матричных влияний в аналитической зоне; модели типа «испаритель твердого образца - приемник конденсата» для предварительного фракционного концентрирования определяемых элементов; тигли-микроколоники с зонами для динамического концентрирования аналита на твердом ДЭТАТА-сорбенте и выделения взвешенных частиц из вод и растворов; трехкамерные модели с двумя зонами испарения и общей аналитической зоной для прямого анализа термомодифицированных матриц и концентратов.

Таким образом, предложен новый этап в развитии методов, который заключается в том, что для решения аналитических задач цикл подготовки образцов, необходимый для подавления влияния матричных компонентов и отделения/концентрирования элементов, осуществляется непосредственно в рабочем объеме специализированных тигельных атомизаторов. Достигается упрощение пробоподготовки, снижаются риски загрязнений и потерь аналита, улучшаются метрологические характеристики. Пределы обнаружения элементов в твердых образцах и концентратах составили 0,001-0,01 ppm (s_f вдали от предела <0,20-0,25). Для контроля правильности определения использовали несколько способов.

Применение мультиплексного цветометрического анализа для идентификации и определения некоторых групп лекарственных средств

Чапленко А.А., Моногарова О.В., Осколок К.В., Шульц Э.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
a.a.chaplenko@yandex.ru*

Одной из важных задач аналитической химии является разработка доступных способов определения состава веществ. Для решения этой задачи широко используют метод цифровой цветометрии, в основу которого положена компьютерная обработка цветного изображения анализируемого образца. С помощью бытовых цифровых оптических устройств (фотокамер и планшетных сканеров) можно получить информацию о цветовых характеристиках исследуемого объекта. Метод отличается простотой, универсальностью, низкой стоимостью, не требует использования сертифицированных средств измерения аналитического сигнала. Стоимость бытовых цифровых устройств в десятки раз ниже стоимости самых дешёвых фотометров, что даёт выигрыш в доступности, но приводит к потерям в точности определения.

Для улучшения аналитических характеристик цифровой цветометрии предлагается параллельное использование нескольких хромогенных агентов для анализа одного образца. Полученный многомерный массив данных адекватно описывает исследуемый объект и может использоваться для идентификации и точного определения содержания аналита. Усовершенствованный вариант цветометрии может быть использован в том числе в таких областях, где особенно важна высокая точность анализа, например, при идентификации и определении действующих веществ в лекарственных препаратах. При выборе хромогенных агентов целесообразно руководствоваться подходами, аналогичными тем, что используются при подборе аналитических реакций в процессе разработки классических фотометрических и цветометрических методик, а именно:

- 1) Проведение реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении.
- 2) Время полного протекания реакции не превышает 1 часа.
- 3) Низкая токсичность и химическая устойчивость реагентов и продуктов.
- 4) Яркая и насыщенная окраска продукта.

Для мультиплексного анализа также важно обеспечить единство пробоподготовки образца для всех сенсоров, а также унифицировать условия проведения аналитических реакций. Проведение аналитических реакций и измерение аналитического сигнала осуществляли в прозрачных планшетах из полипропилена с плоским дном на 96 ячеек. В качестве хромотропных агентов в настоящей работе использованы антрахиноновый зеленый, 3-метилбензотиазолинонгидразон, метиловый оранжевый, сульфородамин В, 1-гидроксипирен, красный очаровательный АС и хлорид железа (III) в виде водных и спиртовых растворов. В качестве объектов анализа выбраны лекарственные средства различных групп, широко используемые в терапевтической практике – рибофлавин, ацетилсалициловая кислота, парацетамол, мельдоний, карведилол, бромгексин, офлоксацин, лидокаин, ибупрофен, амоксициллин.

Для измерения аналитического сигнала (светлоты R-канала) – получения цветного изображения планшета с продуктами реакции образца и хромотропных агентов использовали планшетный сканер Epson Perfection V19 со съёмной крышкой. Полученные цифровые изображения обработаны в программе *ImageJ* с использованием цветовой модели RGB (8 бит). Показано, что для каждого из анализируемых объектов возможно использовать разработанную модель для идентификации и определения действующих веществ.

Молекулярный спектральный анализ с использованием офисного планшетного сканера

Осколок К.В., Шульц Э.В., Моногарова О.В., Чапленко А.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
a.a.chaplenko@yandex.ru*

Разработка простых и дешёвых средств определения состава веществ и материалов является важной тенденцией развития современной аналитической химии. Особый интерес представляют подходы, сочетающие доступность химических тест-методов с визуальным детектированием и хорошие метрологические характеристики инструментальных методов, прежде всего, оптической молекулярной спектрометрии. Низкая стоимость таких химико-инструментальных подходов обусловлена измерением аналитического сигнала с помощью бытовых цифровых оптических устройств, не сертифицированных в качестве средств измерения. Соответствующие технические решения могут быть востребованы в пищевой промышленности, в фармацевтических и косметологических лабораториях, для экологического мониторинга объектов окружающей среды, а также при организации практикума по аналитической химии для студентов вузов химических и смежных специальностей.

В настоящей работе представлен прототип аппаратно-программного комплекса (АПК) на основе офисного планшетного сканера, укомплектованного слайд-адаптером, для анализа жидких проб методами оптической молекулярной спектрометрии. В состав разрабатываемого АПК входит:

- 1) набор приставок (вместо крышки сканера), предназначенных для установки нескольких кювет, дополнительных источников излучения (для нефелометрии и флуориметрии), обеспечения режимов работы «на отражение» и «на просвет» (для цветометрии и фотометрии), выбора условий проведения измерений;
- 2) набор кювет для жидких проб разного объёма (от 100 мкл до 3 мл);
- 3) бесплатно распространяемое программное обеспечение – графический редактор и табличный процессор (извлечение данных из растровых изображений и их последующая математическая обработка).

Конструкция приставки и кювет позволяет одновременно (за один проход каретки сканера) измерить аналитические сигналы градуировочных и анализируемых образцов в широком диапазоне значений рабочих параметров и заменить продолжительную стадию оптимизации условий регистрации программным выбором наилучших результатов из заведомо избыточного массива данных при постобработке. С помощью приставки, эмулирующей работу регистрирующего фотоколориметра, можно измерить абсорбционный спектр в режиме «на просвет». Стоимость каждой приставки не превышает 1-2 тыс. руб. Совокупная стоимость офисного планшетного сканера и разработанных приставок для молекулярного спектрального анализа в 10-50 раз ниже стоимости самого дешёвого фотометра или флуориметрического анализатора.

Эффективность предложенного конструктивного решения продемонстрирована в докладе при воспроизведении ряда классических аналитических методик:

- цветометрического определения салициловой кислоты в аспирине;
- фотометрического определения аналитической концентрации красителя метилового оранжевого в водных растворах различной кислотности;
- нефелометрического определения сульфат-ионов в водных растворах;
- флуориметрического определения рибофлавина в инъекционных растворах.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ, ВЗВЕСЕЙ И ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Гришанцева Е.С., Бычкова Я.В., Червякова П.С.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
геологический факультет, кафедра геохимии, Москва, E-mail: shes99@mail.ru*

В работе рассматриваются возможности метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) для определения микроэлементного состава таких эколого-геохимических объектов, как донные осадки, взвеси и водные растения. Отбор образцов проводился на Иваньковском водохранилище, расположенном в Тверской области между г. Тверь и г. Дубна. Определение содержания широкого круга микроэлементов (Li, B, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Tl, Pb, Bi, Th, U, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ta), а также Mn и Fe, проводилось методом ИСП-МС на масс-спектрометре ELEMENT-2 фирмы Thermo Scientific. Золу растений, донные осадки и взвесь разлагали в смеси концентрированных кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$) под лампой инфракрасного излучения, после чего переводили в раствор HNO_3 3%. Для введения проб в ИСП горелку использовалась распылительная камера типа «циклон» с фторопластовым небулайзером. Расход аргона по основным рабочим каналам составлял 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. Измерения проводились в двух режимах разрешающей способности – низкой (400) и средней (4000). Для получения серии градуировочных растворов «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. В качестве внутреннего стандарта вводили индий (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л $\pm$ 0,4%). Для контроля полноты разложения образцов и оценки правильности результатов анализа использовали Государственные стандартные образцы: БИЛ-1 (байкальский ил), СДО-1 (терригенная глина); ЭК-1 (элодея канадская), ТР-1 (травосмесь). Пределы обнаружения элементов в анализируемом растворе по 3 σ -критерию: от 0,01 до 8,0 нг/л в зависимости от элемента. Величина относительного стандартного отклонения (S_r) изменяется от 0,1 до 30% в зависимости от элемента и его концентрации в пробе. Применение метода ИСП-МС позволило улучшить аналитические характеристики определения микроэлементов в исследуемых геохимических объектах, а также провести определение концентраций широкого круга элементов в геохимических объектах как на уровне фоновых, кларковых содержаний, так и в случае их высоких содержаний в результате антропогенного поступления в водную экосистему Иваньковского водохранилища.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-05-00542.

Структура продуктов реакции Майяра в присутствии ионов металлов и оценка их антиоксидантной активности

¹Черепанов И.С., ²Трубачев А.В.

¹ФБГОУ ВО «Удмуртский государственный университет», Ижевск

²Удмуртский научный центр УрО РАН, Ижевск

Ионы металлов могут проявлять комплекс различных свойств в отношении продуктов разных стадий amino-карбонильных реакций, в том числе окислять N-гликозиламины и дезоксиаминокетозы, а также их производные, катализировать реакции окисленных форм. Кроме того, рассматривается возможность связывания ионов металлов меланоидинами, вероятно, за счет образования комплексов. Однако механизм взаимодействия металлов с промежуточными продуктами остается не до конца ясными, главным образом вследствие того, что структура конечных «браун»-продуктов, как правило, не известна в деталях. При этом в большинстве посвященных изучаемой проблеме публикаций не приводится информация о влиянии ионов металлов на протекание «браун»-процессов и свойствах образующихся продуктов в смешанных растворителях, а также при использовании в качестве реагентов биологически активных ариламинов, что подтверждает актуальность исследований в данном направлении.

Проведенные исследования позволили подтвердить каталитическую активность ионов меди (II) и предложить обоснование начальных стадий amino-карбонильных взаимодействий в модельной системе D-лактоза – *n*-аминобензойная кислота в присутствии ионов Cu(II) в среде водного этанола, при этом было показано, что результатом первичных превращений аминоконъюгатов является 1,2-диоксопроизводное лактозы (лактозон), способное к дальнейшему образованию более активных редуктонов. На основании данных спектрофотометрии, ИК-спектроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа предположено, что в результате процессов конденсации формируются структуры, имеющие в основе ациклические цепи с сопряженными системами кратных связей, при этом ионы меди (II), катализируя свободно-аэрируемое окисление аминоконъюгатов, в состав конечных продуктов не входят. ИК-спектры «браун»-продуктов, выделенных из изучаемой реакционной системы при различной продолжительности проведения реакции содержат большое число пиков, часть из которых не поддается расшифровке, при этом анализ спектров показывает наличие тонкой структуры полос в области 980–1100 см⁻¹, отвечающей колебаниям углеводных колец, что свидетельствует о наличии последних в структуре «браун»-полимеров, а также отсутствие полос колебаний связей металл – кислород в области 550–650 см⁻¹, что подтверждает данные элементного анализа о слабой способности к связыванию ионов меди (II) в процессе синтеза. Со временем интенсивность группы полос скелетных колебаний углеводных фрагментов снижается, что может свидетельствовать о трансформации гликозидных колец, сопровождающейся дальнейшим усложнением структуры, элементы которой трудно идентифицируются, но в общем случае можно утверждать, что формирующаяся структура вследствие существенной неопределенности должна обладать высокой антиокислительной активностью, что было показано в реакции окисления линолевой кислоты железом-тиоцианатным методом. Полученные данные свидетельствуют об увеличении степени торможения реакции радикального окисления по мере развития процессов неферментативного окрашивания и роста молекулярной массы «браун»-полимеров, при этом их антиокислительные свойства приближаются по показателям уровня ингибирования к известным антиоксидантам (α -токоферол).

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ФЕРРОСПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО- СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Черникова И.И., Томилина Е. А., Кукина В.А., Остроухова У.А., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, город Липецк, nsonslso@yandex.ru

Вследствие гетерогенности ферросплавов, широко применяющихся в металлургии для легирования сталей, раскисления и десульфурации расплавленных металлов, перед анализом требуется их перевод в раствор. Разработаны методики анализа феррованадия, феррониобия, ферровольфрама, ферробора и силикокальция методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, включающие предварительное микроволновое разложение проб в автоклаве. В работе использовали систему микроволнового разложения ETHOS PLUS (Италия), определение нормируемых элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo фирмы «Thermo Fisher Scientific» (США).

На основе экспериментальных данных установлены составы кислотных реакционных смесей, обеспечивающие эффективное разложение исследуемых ферросплавов, а также режимы микроволнового нагрева автоклавов, исключающие разгерметизацию и потерю летучих компонентов:

	<i>Определяемые элементы</i>	<i>Состав реакционной смеси</i>	<i>Параметры микроволнового нагрева</i>	<i>Время разложения</i>
Феррованадий	V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr	HCl, HNO ₃ , HF (6:3:1)	Трехступенчатый нагрев до 180°C	18 мин
Феррониобий	Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn	HNO ₃ , HF (2:1)	Двухступенчатый нагрев до 110°C	11 мин
Ферровольфрам	W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As и Sn	HNO ₃ , HF (2:1)	Одноступенчатый нагрев до 95°C	6 мин
Ферробор	B, Al, Si, Cu, P	HCl, HNO ₃ , HF, HClO ₄ (1:1:1:1)	Трехступенчатый нагрев до 195°C	17 мин
Силикокальций	Si, Ca, Al и P	2 г H ₃ BO ₃ , HCl, HF, HNO ₃ (7:7:4)	Двухступенчатый нагрев до 140°C	12 мин

Обоснованы оптимальные условия атомно-эмиссионного определения элементов в ферросплавах. Для определения матричных компонентов ферросплавов предложено использовать метод внутреннего стандарта. Проверку правильности разработанных методик проводили с использованием ГСО и путем сопоставления результатов анализа производственных образцов с данными, полученными по стандартным методикам. Статистическая обработка результатов не выявила значимых систематических погрешностей, что свидетельствует о количественном переведении исследуемых ферросплавов в раствор. Таким образом, разработанные методики анализа ферросплавов позволяют сократить продолжительность пробоподготовки до нескольких часов, а общее время анализа более чем в 10 раз по сравнению с используемыми в настоящее время ГОСТированными методиками.

Исследование фрагментации молекулы тетродотоксина с помощью масс-анализаторов типа тройной квадруполь и линейная ионная ловушка

В.В. Шалабай¹, В.Ф. Таранченко¹, А.В. Аксенов¹, Ф.М. Семченко², М.С. Крымчак²

1. ФГУП «Научный центр «Сигнал» ФСТЭК России, 107014, г Москва, ул. Большая Оленья, 8, shalabay_v@outlook.com,

2. ФГУП «Государственный завод медицинских препаратов», 111024, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 23

В работе представлены результаты масс-спектрометрического исследования фрагментации молекулы тетродотоксина (ТТХ) при использовании анализатора типа тройной квадруполь TSQ Endura и линейная ионная ловушка LXQ ("Thermo Scientific").

Детектирование проводили при ионизации электрораспылением в режиме



Рис.1 Зависимость интенсивности фрагмент-ионов в камере линейной ионной ловушки (гелий)

регистрации положительных ионов. ТТХ образует протонированный ион $[M+H]^+$ с m/z 320, который был использован в качестве иона-предшественника. В условиях диссоциации активированной соударением камеры линейной ионной ловушки, заполненной гелием, наблюдается малая диссоциация молекулярного иона с образованием одного интенсивного продукт-иона с m/z 302 (рис.1). Использование более тяжелого газа аргона в камере диссоциации квадрупольного масс-анализатора позволяет получить более полную структурную информацию при исследовании молекул жесткой структуры. Значительное влияние на процессы активации оказывает давление в камере диссоциации (рис.2). Увеличение давления ведет к увеличению доли фрагментных ионов в узком диапазоне

кинетических энергий соударения, при котором можно получить интенсивные масс-спектральные характеристики молекулы для углубленного изучения структуры молекулы или создания методов идентификации, основанных на мониторинге селективно выбранных реакций.

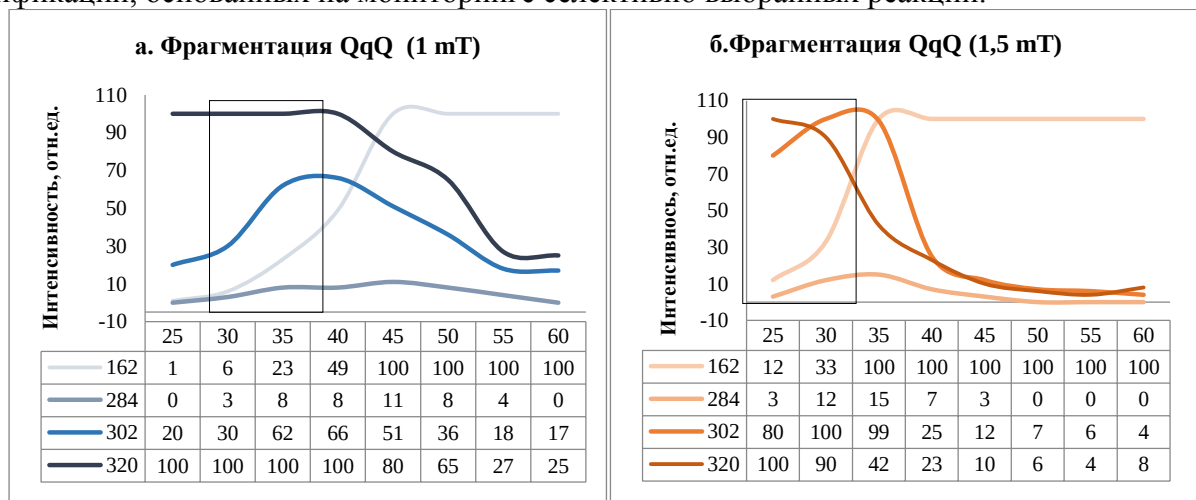


Рис.2 Зависимость интенсивности фрагмент-ионов в камере соударительной диссоциации (аргон) тройного квадрупольного масс-спектрометра при давлении газа а) 1 мТорр и б) 1,5 мТорр

Применение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа процессов механохимической переработки куларитового концентрата

*Шацкая С.С., Глазырина Н.Ф., Деревягина И.А., Бородулина И.А., Исупов В.П.
ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук. Новосибирск, E-mail shatskaya@solid.nsc.ru*

Куларит является минералом, содержащим в своем составе фосфаты редких земель и тория, и представляет собой аутигенную разновидность монацита. Он широко распространен в золотоносных россыпях некоторых районов Северной Якутии, отработка которых привела к образованию большого объема техногенных отходов, содержащих этот минерал. Существует несколько подходов к переработке монацита, которые могут быть также использованы и для переработки куларитового концентрата. Эти подходы базируются на высокотемпературной кислотной или щелочной обработке материала, требуют для своей реализации специализированной аппаратуры и достаточно энергоемки [1]. Для интенсификации процессов переработки куларитового концентрата можно использовать его предварительную механическую активацию в планетарных активаторах с последующей серноокислотной обработкой продуктов активации [2]. Для разработки оптимальных условий вскрытия куларитового концентрата требуется современная унифицированная методика анализа исходных куларитовых концентратов, продуктов, образующихся при их механохимической переработке и серноокислотном вскрытии. Известно [2], что при серноокислотном вскрытии монацитов, к которым относится куларит, в раствор переходят почти все компоненты минерала, так, что последний содержит РЗЭ, Y, Th, фосфат – ионы, в небольших количествах Zr, Fe, Al, и ещё в меньших количествах – U, Se, Si, щелочноземельные и некоторые другие элементы.

Настоящее сообщение посвящено применению универсального многоэлементного метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) для контроля процессов механохимической переработки куларитового концентрата с использованием квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7500a. Разработана методика полного вскрытия исходного сырья, продуктов его механохимической переработки для последующего масс-спектрального анализа всего спектра присутствующих в растворах элементов. Найдены оптимальные условия работы прибора для получения воспроизводимых результатов. Показано, что для определения кинетических зависимостей и эффективности работы мельниц удобен метод полуколичественного анализа оценки содержания РЗЭ в серноокислотных растворах. Определены условия подготовки растворов, при которых минимизированы влияния основы проб, концентрации серной кислоты. Однако, более точное определение всего набора элементов в растворах с относительными стандартными отклонениями менее ± 0.1 возможно только в режиме количественного анализа методом добавок в диапазоне концентраций 0.01-0.001 мкг/мл.

Литература.

1. Шахно, И.В. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. II [Текст]: учеб. пособие для вузов / И.В. Шахно, З.Н. Шевцова, П.И. Федоров, С.С. Коровин; под ред. К.А. Большакова; - Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1976. - 359 С.
2. Исупов, В.П. Перспективы применения механохимии для переработки редкоземельного куларитового концентрата [Текст] / В.П. Исупов, И.А. Бородулина, С.С. Шацкая, Т.С. Юсупов // Труды НГАСУ. – 2016. - Т. 19, № 2 (62). - С. 41-49.

Многомерные градуировки как средство расчета суммарного содержания однотипных веществ по спектрометрическим даннымВершинин В.И.*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, vyvershinin@yandex.ru*

Суммарное содержание (c_{Σ}) однотипных веществ часто определяют, не разделяя аналиты, а пересчитывая их обобщенный сигнал на содержание стандартного вещества ($X_{\text{ст}}$) с помощью заранее построенной одномерной градуировки. К сожалению, этот простой и экспрессный способ очень неточен. Примерами могут быть известные спектрометрические методики определения фенолов в водах, антиоксидантов в винах, белков в биологических жидкостях. Результат анализа (интегральный показатель c^* , выраженный в пересчете на $X_{\text{ст}}$), хорошо воспроизводится, но сильно отличается от действительного значения c_{Σ} . Основная причина - отличие свойств $X_{\text{ст}}$ от свойств аналитов, присутствующих в пробе [1]. Снижение внутригрупповой селективности путем замены реагентов, подбора длины волны или pH; а также переход к многоволновым измерениям - уменьшают, но не полностью устраняют систематическую погрешность [2]. Используя единственный стандарт, в принципе нельзя добиться соответствия его свойств (в частности, удельного коэффициента поглощения) свойствам единичных проб, так как состав проб сильно и непредсказуемо варьирует.

Для повышения точности определения c_{Σ} можно использовать многомерные градуировки, построенные по данным многоволновых измерений с помощью хеометрических алгоритмов (в частности, PLS). «Оптимальный стандарт» в этом случае не подбирают, а строят обучающую выборку из спектров множества образцов разного состава, что эквивалентно одновременному применению множества стандартов. Значения c_{Σ} образцов находят референтным (заведомо более точным) методом [3], либо используют множество специально приготовленных смесей известного состава, имитирующих ожидаемый состав проб [4]. Содержания индивидуальных аналитов при построении моделей не учитывают. Формируемая таким образом модель позволяет учесть внутригрупповую селективность и неаддитивность сигналов, влияние посторонних веществ и даже потери в ходе пробоподготовки, обеспечивая правильность последующей оценки c_{Σ} в реальных пробах.

В докладе будут обсуждены преимущества, ограничения и перспективы развития этого известного, но слабо изученного и редко применяемого метода. Более детально эти вопросы рассматриваются в монографии [5]. Способы построения многомерных градуировок исследовали на примере ИК-спектрометрического определения суммарного содержания углеводов в сточных водах. В докладе сопоставлены результаты анализа модельных смесей и реальных проб, полученные с применением разных одномерных и многомерных градуировок. Как правило, при использовании многомерных градуировок погрешность определения c_{Σ} на уровне 10^{-4} - 10^{-2} г/л не превышала 10 % отн., причем в большинстве случаев систематическая составляющая погрешности была не значимой. Хорошие результаты получены также при УФ-спектрометрическом определении отдельных групп углеводов, а также при определении суммы фенолов.

1. Baena J., Valcarcel M. / Trends Analyt. Chem. 2003. V.22, №10, p. 641.
2. Vershinin V.I. / Talanta. 2015. V.131, p.293.
3. Quansheng C., Jieven Z., Muhua L. et al. / J. Pharm. Biomed. Analysis. 2008. V. 46, p.568.
4. Vershinin V.I., Petrov S.V. / Talanta. 2016. V.148, p. 163.
5. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных веществ (теория интегральных показателей) – Омск: изд-во ОмГУ, 2016 – 288 с.

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ФИЛЬТРАЦИИ ШУМОВ

Юрий Каламбет, ООО «Амперсанд», Москва

Юрий Козьмин, Институт биоорганической химии, Москва

Андрей Самохин, Московский Государственный Университет, Химический факультет

Kalambet@ampersand.ru

Развит систематический подход к сравнению результатов работы различных методов фильтрации шумов. Подход состоит в исследовании результатов фильтрации для пика, на который много раз наложен разный шум. В погрешности сглаживания выделены случайная и систематическая составляющие. Было проведено сравнение ряда методов и выработаны рекомендации по их применению. Получены результаты для скользящего взвешенного среднего с несколькими вариантами распределения весов сглаживания, метода Савицкого-Голея, Адаптивного метода фильтрации шумов. Подход может использоваться для обоснования выбора параметров конкретного фильтра, а также для проверки пригодности новых методов сглаживания. Проводятся погрешности оценки основных параметров пика после сглаживания: площади, высоты, ширины на половине высоты. Введены новые критерии оценки качества сглаживания. Анонсируется новый метод фильтрации шумов, существенно повышающий отношение сигнал/шум хроматографических пиков.

ICA моделирование в многокомпонентном количественном спектрометрическом анализе без использования стандартных образцов состава

Монахова Ю.Б., Муштакова С.П.

Саратовский государственный университет, Саратов, yul-monakhova@mail.ru

В последнее время хеометрический метод независимых компонент (independent component analysis, ICA) привлекает все большее внимание аналитиков, открывая новые возможности для повышения эффективности спектрометрического анализа. Основным направлением практического использования ICA в спектрометрии является многокомпонентный анализ смесей (идентификация независимых источников и определение относительных концентраций соответствующим им соединений), исследовательский анализ больших наборов данных и изучение химических равновесий.

Перспективным в развитии ICA методов является разработка методик определения абсолютных концентраций аналитов без использования стандартных образцов состава. Ранее нами была показана возможность количественного определения соединений в объектах сложного состава на основе ЯМР спектрометрии, основанная на комбинации хеометрического разрешения перекрывающихся спектров для выделения сигналов целевых аналитов и принципа PULCON (определение концентрации на основе длительности импульса) для их количественного определения. Вместо абсолютной интегральной интенсивности использовали произведение интегральной интенсивности сигнала на его относительную концентрацию в смеси для каждого компонента.

Данный подход использован для других типов перекрывающихся спектрометрических сигналов. Метод основан на предварительном хеометрическом ICA выделении качественной и количественной информации из спектрометрических профилей (УФ и ИК) калибровочной смеси. Используя построенную количественную модель, абсолютные концентрации аналитов (несодержащихся в калибровочной смеси) в многокомпонентных смесях могут быть рассчитаны без применения стандартных образцов состава. Метод протестирован на большом количестве модельных смесей и реальных объектах (энергетические напитки и моторное топливо). Правильность подхода с использованием метода «введено-найдено» составила от 95% до 105%. Неопределенность не превышала 10%.

Результаты показали, что предложенный подход является перспективным инструментом для быстрого одновременного определения компонентов смесей в случае перекрывания их спектрометрических профилей без использования стандартных образцов состав.

Исследования проведены при поддержке Гранта Президента России для молодых ученых – кандидатов наук (МК-6226.2016.3).

Применение метода проекций на латентные структуры для улучшения качества мессбауэровских спектров

Панчук В.В.^{1,2}, Гребенюк А.В.², Кирсанов Д.О.¹, Семенов В.Г.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург

*²Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
vitpan@mail.ru*

Метод проекций на латентные структуры (ПЛС) является одним из самых популярных методов хеометрики. Традиционно он применяется для построения многомерных градуировочных моделей, связывающих отклик многоканальных аналитических инструментов с величинами целевых параметров образца (концентрации отдельных компонентов, интегральные характеристики качества и т.д.). Между тем, математический аппарат метода предоставляет возможность анализа структуры дисперсии данных, что может быть использовано для улучшения качества аналитического сигнала. Широко известно, что графики регрессионных коэффициентов ПЛС модели в ряде случаев повторяют форму спектров отдельных компонентов анализируемых образцов. Это дает возможность выделения из спектра значимых аналитических сигналов.

В настоящей работе предлагается подход к улучшению качества зашумленных и плохо разрешенных спектральных данных, основанный на алгоритме ПЛС. Для этого предлагается осуществлять ПЛС-разложение специально собранной из единичных модельных спектральных линий матрицы X , используя в качестве вектора концентраций реальный спектр, качество которого необходимо улучшить. В ходе этого разложения рассчитываются регрессионные коэффициенты, описывающие значимость каждой единичной модельной линии для описания линий в реальном спектре. При этом регрессионные коэффициенты, рассчитанные для разных ПЛС-компонент, будут отвечать за разные источники дисперсии данных. Младшие компоненты описывают наибольшую дисперсию (полезный сигнал), а старшие компоненты меньшую дисперсию (шум). Таким образом, появляется возможность разделения полезного сигнала и шума путем выбора подходящего числа ПЛС-компонент. Для восстановления спектра проводится умножение вектора регрессионных коэффициентов для выбранного количества ПЛС-компонент на исходную матрицу модельных функций X . Дополнительное обнуление регрессионных коэффициентов, имеющих значения ниже заданного уровня отсечки, на выходе позволяет полностью исключить предполагаемый шум из спектра.

Предложенный подход был апробирован на мессбауэровских спектрах α -Fe и различных руд. В качестве единичных модельных функций использовались лоренцианы, описывающие форму идеальной мессбауэровской линии. В работе приводятся результаты применения подхода для фильтрации и улучшения разрешения линий в спектрах реальных образцов.

**ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ВРЕМЕННЫЕ РЯДЫ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ**

Майстренко В.Н.¹, Максютова Э.И.¹, Нигматуллин Р.Р.², Сидельников А.В.¹

¹Бакирский госуларственный университет, г. Уфа, artsid2000@gmail.com

²Казанский национальный исследовательский технический университет, г. Казань

Вольтамперометрия является высокочувствительным методом анализа, позволяющим в ряде случаев одновременно определять и распознавать несколько компонентов при совместном присутствии, как электроактивных, так и неэлектроактивных соединений. Однако даже в условиях хорошо различимых пиков вольтамперограммы всегда содержат фоновую составляющую тока, которая не только влияет на значение полезного аналитического сигнала, но и сильно искажает форму вольтамперной кривой, особенно при малых концентрациях аналита, а в некоторых случаях полезный сигнал исчезает. При использовании вольтамперометрических мультисенсорных систем это затрудняет расшифровку массива данных и снижает чувствительность и точность вольтамперометрических измерений в условиях непрерывного функционирования сенсоров без регенерации сенсорного слоя.

Существующие математические методы и методы моделирования не в полной мере способны решать аналитические задачи обнаружения/определения микрокомпонента в условиях, когда высота пика его окисления-восстановления близка к стандартному отклонению остаточного (фоновое) тока, либо происходит поглощение пика микрокомпонента в присутствии макрокомпонента.. Однако, не умаляя теоретическую и практическую значимость современных, наиболее распространенных, подходов к моделированию и расшифровке вольтамперных кривых микрокомпонентов с участием макро-, мини- и микроэлектродов, в последние годы все более актуальной задачей становится разработка способов характеристики вольтамперометрического поведения микрокомпонентов на уровне шумов.

Это связано с необходимостью решения многих аналитических проблем, например, при создании датчиков на суперэкоксиканты в водах, биологически активные соединения, сенсоров на маркеры и активные компоненты в лекарственных препаратах, гомеопатических средствах, а также методическими задачами обеспечения стабильности вольтамперометрического сигнала при многократных измерениях без регенерации сенсоров и др.

В данной работе методом главных компонент (МГК) изучено вольтамперометрическое поведение микрокомпонентов в условиях непрерывного функционирования металлических, углеродных твердых, угольно-пастовых сенсоров и др. (до 1000 и более циклов окисления/восстановления), и на основе МГК-анализа вольтамперных временных рядов предложен способ извлечения аналитического сигнала, отличающийся высокой чувствительностью. Приведен сравнительный анализ вольтамперометрического поведения различных фоновых электролитов на электродах и их количественное описание. На примере распознавания L- и D-триптофана рассчитаны аналитические характеристики предложенного способа. Показана возможность улучшения чувствительности и специфичности сенсорных систем при распознавании неэлектроактивных изомеров на основе угольно-пастовых электродов, модифицированных полимерными сорбентами с участием супрамолекулярных форм урацила и его структурных аналогов.

Работа выполнена при поддержке РФФ: грант № 16-13-10257

Новые возможности приборов с многоканальным детектированием при анализе сложных объектов

Туров Ю.П., Гузьева М.Ю.

Сургутский государственный университет, Сургут, yuri_tom@rambler.ru

Современная аналитическая аппаратура комбинированного дизайна, объединяющая в одной конструкции два или большее число приборов, использующих различные физические процессы и принципы формирования аналитического сигнала, открыла новые возможности установления состава исследуемых образцов. Многомерность получаемых информационных сигналов в сочетании с использованием специализированных методов математической обработки позволяет решать многие традиционно считающиеся неразрешимыми задачи.

Предлагаемые решения основаны на результатах исследования структуры матриц, составленных из векторов наблюдений (спектров характеристик) эволюционирующего исследуемого объекта или явления в различные моменты времени (или в различных точках пространства). На этапе математической обработки результатов измерений строится ортогональный базис (координатное пространство) минимальной размерности, совпадающей с числом независимых компонентов системы, и описывающий максимальную или оптимальную часть суммарной дисперсии в данных с учетом погрешностей измерений.

В коммерческих пакетах программ для такой обработки данных наиболее пригодны блоки абстрактного факторного анализа, решение задач которого затем преобразовывается авторскими алгоритмами и программами на языке программирования пакета MATLAB в форму, допускающую физическую интерпретацию результатов факторного анализа. Как правило, это набор спектральных характеристик компонентов исследуемой системы или явления и их вклады (при исследовании состава смесей – содержания компонентов).

Возможности изложенного подхода демонстрируются на многочисленных примерах аналитической практики. Например, в хроматографических методах с многоканальными детекторами (масс-спектральными, оптическими абсорбционными в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах, люминесцентными и т.п.) оказывается возможным математическое разделение хроматографических зон элюирования с совпадающими концентрационными максимумами при априори неизвестными (но не идентичными) и не постулируемыми профилями элюирования, а также выделение "чистых" спектров неразделенных компонентов. Более того, при исследовании смесевых образцов становится возможным обойтись без процедур обучения, т.е. обязательного предварительного моделирования (калибровки) аппаратуры по стандартным образцам или аттестованным смесям.

Если с использованием аналитической аппаратуры удастся получить информацию об эволюционирующих во времени или в пространстве характеристиках сложного объекта – даже без априорного постулирования свойств и характеристик его компонентов – при благоприятных соотношениях "сигнал/шум" и оценках погрешности измерений удастся установить структуру наблюдаемой системы, т.е. определить число компонентов системы и их характеристики.

Применение разработанных алгоритмов и программ позволяет решать и более общие аналитические задачи – например, разделять вклады отдельных источников загрязнения окружающей среды при перекрывающихся зонах рассеяния выбросов, отдельно оценивать дебиты отдельных продуктивных горизонтов добывающей скважины в случае многопластовых месторождений и т.п.

МНГОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ КАК СПОСОБ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ВЕЛИЧИНЕ ОБОБЩЕННОГО СИГНАЛА

Бриленок Н.С., Антонова Т.В., Усова С.В., Федорова М.А., Вершинин В.И.

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

Суммарное содержание (c_{Σ}) одготипных веществ находят без их разделения двумя спектрометрическими способами. 1. *С помощью многомерных градуировок*; в этом случае обучающая выборка включает спектры смесей известного состава, аналогичных исследуемым пробам, а величину c_{Σ} находят без пересчета на заранее выбранное стандартное вещество $X_{\text{ст}}$. 2. *С помощью одномерной градуировки*, построенной по значениям оптической плотности стандартных растворов $X_{\text{ст}}$. Величину c_{Σ} выражают в пересчете на $X_{\text{ст}}$; так определяют фенольный индекс, углеводородный индекс, общий белок и другие интегральные показатели. Второй способ проще, он чаще применяется в практике, но, в отличие от первого, дает лишь приблизительную оценку c_{Σ} , иногда с точностью до порядка величины [1]. Для повышения точности анализа применяют многоволновую спектрометрию. В этом случае обобщенный сигнал A_{Σ} рассчитывают по формуле $A_{\Sigma} = \sum k_i A_i$, где A_i – оптическая плотность раствора пробы при i -ой аналитической длине волны (АДВ). Всего используют n АДВ. Так же поступают при построении одномерной градуировки $A_{\Sigma} = f(C_X)$. Пример – стандартная методика определения углеводов (УВ) в водах [2]. Проблема в том, как выбрать самые информативные значения λ_i и как найти оптимальные значения k_i . Обычно выбор делают по спектру $X_{\text{ст}}$, но это не гарантирует снижения систематических погрешностей ($\delta c, \%$) по сравнению с $n=1$.

Мы предложили выбирать значения λ_i по совокупности спектров поглощения аналитов, а коэффициенты k_i рассчитывать по алгоритму МЛР-2, применяя обучающую выборку, содержащую спектры m смесей известного состава, аналогичных анализируемым пробам. Решение переопределенной системы уравнений позволяет получить такой набор k_i , который обеспечивает минимизацию погрешностей анализа для всех смесей данного типа. Задача легко решается с помощью программы Unscrambler или, при малых n , Excel. Обычно необходимо и достаточно использовать 4-5 АДВ. Если значения λ_i и k_i выбраны правильно, смеси из тест-выборки анализируются намного точнее, чем с помощью стандартных методик. Разработанный способ оценки c_{Σ} применен в ОмГУ для анализа различных вод. Находили суммарные содержания всех УВ, ароматических УВ и фенолов. Переход от стандартной методики [2] к новой методике [3] снижает предельную погрешность определения суммы УВ с 30 до 10 % отн. Еще лучшие результаты дает обработка полных спектров ($n \gg 100$) с помощью многомерных градуировок [4], но контрольно-аналитические лаборатории предпочитают применять одномерные градуировки. Новый вариант многоволновой спектрометрии уменьшает влияние внутригрупповой селективности, отклонений от аддитивности и случайных погрешностей, а также позволяет учесть потери аналитов в ходе пробоподготовки. В докладе обсуждаются ограничения и перспективы развития и использования нового метода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант р_а 16-43-550479, 2016-2017 гг.).

1. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания одготипных веществ (теория интегральных показателей) – Омск: изд-во ОмГУ, 2016 – 288 с.
2. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. М., 2002. Госиздат России. 15 с.
3. Усова С.В., Федорова М.А. и др. // Аналитика и контроль. 2015. № 1. С.69.
4. Vershinin V.I., Petrov S.V. // Talanta. 2016. V.148, p. 163.

ХЕОМЕТРИКА В АНАЛИТИЧЕСКОМ ПРИБОРОСТРОЕНИИ: НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ*Архипов Д.Б., Буляница А.Л., Новиков Л.В.**Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Рижский пр., 26. e-mail: antbulyan@yandex.ru*

В докладе обсуждаются тенденции развития хеометрики (ХЕМ) в аналитическом приборостроении в 1993-2016 гг. Из таблицы следует, что, начиная с 2005 г., скорость развития хеометрики не уступает скорости развития ряда других направлений аналитической химии. За период с 2005 г. рост общего числа статей 53,4%, а по направлению хеометрики – 60,1%. Особенно быстро растет число и доля статей по масс-спектрометрии (МС) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Динамика увеличения числа публикаций $x(t)$, в том числе, по направлениям хеометрики, МС и ХМС носит характер экспоненциального роста и адекватно описывается зависимостью $x(t) = x_0 + A \exp(t/\tau)$

Здесь x – число публикаций во время t , выраженное в годах. Начало отсчета соответствует 1993 году. Скорость роста характеризуется постоянной времени τ (в годах). Для общего числа публикаций τ примерно 15,5 лет, для хеометрики – 8,3 года, для МС и ХМС – 9,1 и 7,1 лет соответственно. Коэффициент детерминации всех указанных зависимостей превосходит 0,95.

Начиная с 2015 г., началось применение хеометрики в приборах, реализующих полимеразную цепную реакцию [1]. Указанная тенденция не отражена непосредственно в таблице. Однако, статья [1] вызвала определенный интерес читателей (на 29.04.17 она имеет 911 просмотров и 9 цитирований в базе WoS).

Таблица. Число статей в Analytical Chemistry, Journal of Chemometrics и Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems по различным направлениям развития и применениям в аналитическом приборостроении

	1993-1995	1996-1998	1999-2001	2002-2004	2005-2007	2008-2010	2011-2013	2014-2016	Итого
Всего статей	2373	2608	2884	3180	3776	4395	5006	5791	30013
ХЕМ	165	159	163	153	223	250	305	357	1775
ХМС	1	1	4	6	19	23	29	48	131
МС	11	11	10	17	39	49	52	85	274
Электрофорез	-	3	3	1	6	5	5	7	30
Электрохимия	-	4	6	5	7	7	6	9	44
Фотоэлектрохимия	-	-	-	-	2	-	4	7	13
Сенсоры	4	6	9	3	4	6	6	10	48
Чипы	-	-	2	1	-	3	8	9	23

Литература.

1. Dorazio R.M., Hunter M.E. Statistical models for the analysis and design of digital polymerase chain reaction (dPCR) experiments //Analytical Chemistry, 2015. V.87. N 21. P. 10886-10893.
DOI:[10.1021/acs.analchem.5b02429](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02429)

Определение алоина в экстрактах алое вера

Кривец О.О., Монахова Ю.Б., Бурмистрова Н.А.

*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
naburmistrova@mail.ru*

Проблема оценки качества продуктов питания, фармацевтических препаратов и парфюмерных изделий, выявление поддельных товаров имеет большое значение на современном рынке. В плане совершенствования методов скринингового анализа большого числа образцов определенный интерес представляют хеометрические подходы обработки спектроскопических данных.

В работе оценена возможность определения алоина в экстрактах растений методом электронной спектроскопии с применением хеометрического алгоритма MILCA, основанного на поиске наименее зависимых компонент смесей за счет минимизации численных значений взаимной информации [1]. Объект исследования – алоин (10-глюкопиранозил-1,8-дигидрокси-3-гидроксиметил-9-антраценон), вещество природного происхождения, является основным компонентом алое вера и относится к классу антрахинона. Биологическая активность алоина приводит к его широкому использованию фармакологии, косметологии и пищевой промышленности, и требует постоянного контроля его содержания в коммерческих препаратах [2].

Возможность применения хеометрической обработки спектральных данных для определения алоина показана на примере двух- и трехкомпонентных модельных растворов, содержащих в качестве мешающих компонентов яблочную и лимонную кислоту.

Разработанный метод применен для анализа реальных образцов экстрактов, полученных из различных частей растения алоэ вера и являющихся промежуточным продуктом при производстве продуктов питания, косметологии, фармацевтических препаратов. Предварительное исследование спектральных характеристик образцов проводили методом главных компонент (МГК). Анализ результатов МГК показал, что ГК-1 и ГК-2 описывают 98 % (ГК-1 92%, ГК-2 - 6%) дисперсии образцов в многомерном пространстве и достаточны для описания исследуемых систем. График счетов показал, что разделение образцов по группам относительно ГК-1 обусловлено различным видом спектров различных групп образцов, относительно ГК-2 – концентрацией алоина в пределах каждой группы. Для уменьшения влияния компонентов, присутствующих в образце в качестве калибровочной смеси в методе МКСА использовали раствор образца, вместо простой модельной системы. Показано, что результаты определения алоина в образцах хорошо согласуются с результатами полученными ВЭЖХ-МС/МС, погрешность определения не превышает 10%.

На примере определения алоина в лекарственном препарате «Quixx aloe» показано, что правильный выбор калибровочной системы позволяет определять алоин в образцах сложного состава

[1] Stögbauer H. et. al. Kraskov A., Astakhov S.A., Grassberger P. Least depended component analysis based on mutual information // Phys. Rev. E. 2004. V. 2. P.1-18.

[2] Monakhova Y.B. et al. J AOAC Int. 2016. 6. P. 1213-1218.

Увеличение времени жизни многомерной градуировки мультисенсорной системы путем математической коррекции дрейфа

Кирсанов Д.О.¹, Панчук В.В.^{1,2}, Львова Л.Б.³, Конкалвес К.³, Легин А.В.¹

¹Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург

²Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

³ Университет Тор Вергата, Рим, Италия

d.kirsanov@gmail.com

В последние годы все большее количество различных аналитических задач решается с помощью мультисенсорных систем. Наибольшее распространение получили такие системы с электрохимическим детектированием (потенциометрические и вольтамперометрические). Однако, в области практического применения таких систем существует ряд проблем, препятствующих их широкому внедрению в повседневную аналитическую практику. Одна из самых серьезных трудностей связана с ограниченным сроком жизни многомерных градуировочных моделей, с помощью которых прогнозируются параметры анализируемых образцов. Причина этого в дрейфе показаний сенсоров, вызванном взаимодействием сенсорного материала с матрицей образца. В ходе эксплуатации массива сенсоров эти изменения накапливаются и приводят к существенному изменению абсолютных величин численных показаний сенсоров, что инвалидирует градуировочную модель. Поскольку процесс многомерной градуировки массива довольно трудоемок, то проводить его повторно крайне нежелательно и необходимы способы коррекции дрейфа сенсоров. Правильная организация процесса измерений с тщательно проработанной процедурой восстановления исходных значений показаний сенсоров после измерения каждого образца зачастую не приводит к желаемым результатам, поэтому встает задача математической коррекции дрейфа показаний за счет введения корректирующих коэффициентов (стандартизация отклика). В оптической спектроскопии для стандартизации спектров предложен целый ряд математических методов: стандартизация по отдельным длинам волн, прямая стандартизация, кусочная прямая стандартизация и т.д. Однако, часть этих методов в силу специфики структуры отклика массива сенсоров не применима к электрохимическим измерениям (в частности, к потенциометрическим).

В настоящей работе проведено исследование возможности стандартизации отклика потенциометрической мультисенсорной системы во времени с помощью математических методов. В качестве примера рассмотрен набор данных, полученных от массива потенциометрических сенсоров при определении токсичности, вызванной наличием микроцистинов в образцах водопроводной воды [1]. Показано, что метод стандартизации откликов отдельных сенсоров позволяет увеличить время жизни градуировочной модели с одного до трех месяцев без существенной потери точности прогнозирования. Эти результаты открывают возможность значительного усовершенствования мультисенсорного подхода в целом.

[1]. V. Panchuk, L. Lvova, D. Kirsanov, C. G. Concalves, C. Di Natale, R. Paolesse, A. Legin, *Sensors and Actuators B* 237 (2016) 962–968

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ И ИМПЕДАНСНЫХ
ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ ГИБРИДНОГО «ЭЛЕКТРОННОГО ЯЗЫКА» С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЕКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ХЕОМЕТРИКИ**

Максютова Э.И.¹, Нигматуллин Р.Р.², Сидельников А.В.¹

¹*Баширский государственный университет, г. Уфа, elzesh@gmail.com*

²*Казанский национальный исследовательский технический университет, г. Казань*

С развитием инструментальных методов формирования наночастиц и контроля их параметров, в том числе при создании композитных сенсоров, мультисенсорных систем на их основе, ансамблей микроэлектродов, все актуальнее становится решение задач математического описания формы поляризационных кривых. Важным является также и определения вида аналитической функции, позволяющей контролировать факторы, влияющие на чувствительность отклика сенсоров, и обеспечивать условия повторяемости вольтамперометрических измерений.

Состояние раствора в электрохимической ячейке, когда остаточные токи перекрывают фарадеевские, можно достичь путем последовательного разбавления раствора деполяризатора раствором фоновых растворителей. В этом случае количество молекул деполяризатора, приходящееся на единицу площади поверхности электрода, становится соизмеримым с количеством активных электрохимических центров, участвующих в переносе электронов. Очевидно, что в таких условиях параметры диффузии молекул, кинетики переноса электрона и отвода продуктов электрохимической реакции и др. промежуточных стадий будут определяться не только макро- и микро- показателями геометрии электродов, но и наноразмерными параметрами материала поверхности сенсора и приэлектродного слоя. В литературе по электроаналитической химии практически нет данных по математическому описанию вольтамперометрического поведения микрокомпонентов в этих условиях и учета всего комплекса факторов, искажающих полезный аналитический сигнал.

В работе представлены результаты МГК-характеризации вольтамперометрических откликов графитового, стеклоуглеродного и металлических (Au, Pt, Cu, Ag) электродов в области остаточных токов фоновых электролитов (на примере фосфатного буфера pH 6.86) при различных условиях непрерывной регистрации данных. Предложен новый подход к извлечению полезного аналитического сигнала, несущего информацию о природе сенсора и электрохимических процессах с использованием вольтамперных временных рядов. Приведен сравнительный анализ показателей, характеризующих вольтамперометрическое и импедиметрическое поведение фона и микропримесей на твердых электродах и их количественное описание.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 17-43-020232 р-Поволжье-а

Оптимизация стадии предварительного эксперимента в ПИА с помощью метода искусственных нейронных сетей

Решетникова В.Н.¹, Кузнецов В.В.², Земятова С.В.²

¹- Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Балашовский институт, Балашов, vnresh@yandex.ru

²- Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, kuzn@muctr.ru, zsv.muctr@yandex.ru

Современный уровень развития информационных технологий существенно влияет на все сферы деятельности человека. Ещё в 80-х годах прошлого века в классической монографии по хеометрике М. Шараф отмечал, что появление систем искусственного интеллекта способствовало превращению аналитической химии в науку об информации.

Одним из востребованных направлений в области искусственного интеллекта являются нейросетевые технологии. Искусственная нейронная сеть (ИНС) – это специфический алгоритм оптимизации посредством нелинейной аппроксимации. Своё название она получила благодаря принципу работы, имитирующему прохождение сигналов через сеть биологических нейронов головного мозга человека. Широкое использование ИНС в научных исследованиях обусловлено наличием прикладных пакетов математических программ, реализующих данную технологию. В химии метод ИНС применяют для решения задач аппроксимации, классификации, кластеризации, прогнозирования, оптимизации.

Способность к обучению на примерах относится к «интеллектуальным» возможностям нейронных сетей. После обучения ИНС может решать задачи с новыми данными, генерировать новые знания об исследуемых системах. В обучающую выборку аналитик включает характеристики исследуемой системы, которые являются входными параметрами, и соответствующие им решения (выходные параметры).

Авторы использовали метод ИНС для прогноза величины степени протекания реакции (выходной параметр) в проточно-инжекционном анализе (ПИА) со спектрофотометрическим детектированием, относительная погрешность прогнозируемых значений не превышала 5 % [1].

Стадия предварительного эксперимента при разработке новой методики химического анализа является наиболее трудоёмкой и затратной, т. к. включает всестороннее изучение химико-аналитической системы. Полученные характеристики далее войдут в обучающую выборку для ИНС в качестве входных параметров. Целесообразно по возможности заменить натурный эксперимент вычислительным.

В рассматриваемом случае с применением ИНС оптимизация заключается в уменьшении числа входных параметров, которое, однако, не должно отразиться на качестве работы сети. Для исследования значимости каждого входного параметра его исключали из обучающей выборки, о качестве работы ИНС судили по сумме квадратов ошибок. Вычислительный эксперимент позволяет сделать вывод, что максимальное влияние на качество прогноза оказывают скорость потока реагента и расстояние между донорными атомами.

1. Решетникова В. Н., Кузнецов В. В., Бородулин С. С. Применение искусственных нейронных сетей для прогноза в проточно-инжекционной спектрофотометрии // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 3. С. 256–260.

Создание визуального профиля растворимого кофе по данным ВЭЖХ-анализа

*Тищенко Е.А., Цюпко Т.Г., Ачмиз Б.А., Гуцаева К.С., Милевская В.В.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар,
ekaterina-pydyk@mail.ru*

На сегодняшний день организация производства высококачественных пищевых продуктов невозможна без эффективного контроля качества сырья и технологического процесса его переработки. Однако информативности существующих методов контроля может быть недостаточно для точной и надежной оценки качества продукта, что обуславливает необходимость создания эффективных и экспрессных подходов к оценке его качества.

В процессе производства готовый продукт приобретает присущие только ему свойства, в частности вкус и аромат, что обусловлено индивидуальным компонентным составом. Так коричневый цвет и карамельный вкус растворимому кофе обеспечивают меланоидины – соединения, образованные из углеводов и аминокислот, хлорогеновые кислоты обуславливают терпкость напитка, а различные летучие гетероциклические соединения формируют особый аромат кофе.

Одним из подходов к оценке качества продуктов является анализ образов, преимущество которого заключается в отсутствии необходимости обязательной идентификации всех пиков и определения концентраций соответствующих компонентов с применением стандартных веществ.

Целью работы являлись анализ ВЭЖХ-профилей водных растворов растворимого кофе и оценка возможности создания визуального профиля этого продукта.

Для получения хроматографических профилей водных растворов растворимого кофе была использована ВЭЖХ-система Shimadzu LS-20 Prominence с диодно-матричным (SPD-20MA) детектором. Разделение компонентов кофе осуществлялось в колонке Agilent Zorbax SB-C18 (150×2,1 мм, 5 мкм) в режиме градиентного элюирования (0,1% HCOOH в воде, метанол). Идентификацию некоторых фенольных кислот проводили масс-спектрометрическим методом.

Исследованы образцы растворимого кофе разных коммерческих наименований. На хроматограммах растворимого кофе выделены двадцать семь пиков, характерных для всех проанализированных образцов. Статистическая обработка площадей характеристических пиков показала, что $\Delta_{отн} \leq 10\%$. Применение хеометрического подхода к массиву данных, сформированному на основе площадей пиков, не позволило провести дискриминацию образцов сублимированного, гранулированного и порошкообразного растворимого кофе. Используя дисперсионный анализ и метод главных компонент при обработке массива данных, включающих результаты анализа хроматограмм образцов кофе, изготовленных из зерен Арабики, произрастающих в разных странах, удалось сгруппировать образцы кофе из Колумбии разных торговых наименований. Отдельные группы сформировали образцы кофе из Гватемалы, Мексики и Бразилии фирмы Максимус. Для образцов из кенийского кофе группировка не наблюдалась. Лепестковая диаграмма, построенная на основе некоторых отношений характеристических пиков, типична для большинства проанализированных образцов растворимого кофе с маркировкой «Арабика».

Полученные данные показали возможность дискриминации образцов растворимого кофе вида Арабика по географическому происхождению на основе ВЭЖХ-профилей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №17-03-01254.

Распознавания пропранолол содержащих лекарственных средств с использованием модифицированных полиариленфталидными композитами стеклоуглеродных электродов

*Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Кабирова Л.Р., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.
Бакирский государственный университет, г. Уфа, julijajarkaeva05@gmail.com*

В связи с повышенными требованиями к качеству лекарственных средств возрастает значимость использования современных унифицированных методов их анализа. Наряду с использованием хроматографических, оптических методов определения органических веществ широко используются электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрия. Перспективным направлением в вольтамперометрии является создание и практическое применение химически модифицированных электродов. На их основе созданы сенсоры, с помощью которых определяют большое число лекарственных соединений [1], в том числе адреноблокаторов [2].

В данной работе предложены вольтамперометрические сенсоры на основе полиариленфталидных (ПАФ) [2] композитов, содержащих циклодекстрины, меламина и циануровую кислоту, для анализа лекарственных средств, содержащих пропранолол – β -адреноблокатор, широко применяющийся в кардиологической практике. Оптимизированы и усовершенствованы способы иммобилизации циклодекстринов, производных меламина и циануровой кислоты на поверхности модифицированных ПАФ стеклоуглеродных электродов. Изучены физико-химические и электрохимические свойства композитных модифицирующих покрытий и электродов, оптимизированы условия регистрации аналитических сигналов на таких электродах в растворах антиаритмических лекарственных средств, содержащих пропранолол.

Для более надежного распознавания энантиомеров в лекарственных средствах были использованы методы хеометрики – метод главных компонент (МГК), проекция на латентные структуры с дискриминантным анализом (ПЛС-ДА) и формальное независимое моделирование аналогий классов (SIMCA). На основе этих методов разработан «электронный язык» для распознавания лекарственных средств, содержащих пропранолол, оценены их аналитические характеристики, вероятность достоверной идентификации и погрешность измерений.

Литература:

1. Zil'berg R.A., Yarkaeva Yu.A., Maksyutova E.I., Sidel'n'ikov A.V., and Maistrenko V.N. Voltammetric identification of insulin and its analogues using glassy carbon electrodes modified with polyarylenephthalides. // J. Anal. Chem., Vol. 72, №. 4, 2017. P. 402–409.
2. Sidel'nikov A.V., Zil'berg R.A., Yarkaeva Yu.A., Maistrenko V.N., and Kraikin V.A. Voltammetric identification of antiarrhythmic medicines using principal component analysis // J. Anal. Chem., Vol. 70, №. 10, 2017. P. 1261–1266.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 15-03-01388 А.

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Алексеев А.Н., Журба О.М.

ФГБНУ Восточно-сибирский институт медико-экологических исследований, Ангарск
labchem99@gmail.com

Выбор оптимальных условий пробоподготовки в газохроматографическом анализе сложных матриц опирается на экспериментальные исследования, которые начинаются с выбора объекта исследований (жидкостная экстракция, дериватизация, паровая экстракция и т.д.). Хаотичные, случайно проведенные эксперименты снижают их эффективность в достижении цели. Математическое планирование даёт возможность при одновременном варьировании факторов действующих на объект по заданному плану статистическим путём получить математическое уравнение, с помощью которого можно предсказать поведение объекта в тех или иных условиях. Цель настоящего исследования: применить математическое планирование при выборе оптимальных условий паровой экстракции формальдегида и дериватизации тиодиксусной кислоты (ТДУК) из проб мочи.

Формальдегид в виде *о*-пентафторбензилоксида из мочи извлекали в паровую фазу путём нагрева образца с *о*-ПФБГА в запечатанном флаконе. Газохроматографический анализ паровой фазы выполняли на капиллярной колонке HP-5 с пламенно-ионизационным детектором. ТДУК в моче дериватизировали метиловым спиртом (1:1) в присутствии 10% BF₃ или H₂SO₄, затем диметиловый эфир ТДУК экстрагировали этилацетатом с дальнейшим газохроматографическим анализом на колонке HP-5MS с масс-селективным детектированием.

Поиск оптимальных условий пробоподготовки с помощью математического планирования проходил следующие этапы: выбор области и подобласти факторного пространства, получение матрицы планирования, расчёт коэффициентов математической модели, оценка адекватности математической модели, интерпретация модели, расчёт мысленных опытов. Самыми важными факторами паровой экстракции являются температура (x_1) и время установления межфазового равновесия при нагревании (x_2). Факторы процесса дериватизации ТДУК в моче это температура (x_1), время реакции (x_2), тип катализатора H₂SO₄ или BF₃ (x_3) (Таблица).

Таблица – Характеристики исследуемых процессов пробоподготовки

аналит	Объект исследования	Факторы (область, подобласть)	Параметр оптимизации у	N	Уравнение (мат модель)
формальдегид	Паровая экстракция	x_1 (50–70, 60) x_2 (10–30, 20)	Площадь пика	4	$y=23+4,4x_1+10,4x_2$
ТДУК	Дериватизация	x_1 (75-85, 80) x_2 (18–26, 22) x_3 (BF ₃ , H ₂ SO ₄)	Степень конверсии	8	$y=89+6.6x_1+5x_2-3x_1x_2$

Примечание: N – число опытов матрицы планирования

Таким образом, применение математического планирования эксперимента позволило установить следующие оптимальные условия: для паровой экстракции формальдегида 60 °C 30 мин, а для дериватизации ТДУК в моче 85°C 22 мин в присутствии как H₂SO₄ или BF₃.

**Новые хроматографические и электрофоретические подходы при
концентрировании при концентрировании важнейших диагностических маркеров
эндокринных и сердечно-сосудистых заболеваний**

Бессонова Е.А., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный Университет, Институт химии
Санкт-Петербург, E-mail: kartsova@gmail.com, bessonova.elena.a@gmail.com

Важнейшей проблемой медицинской диагностики является следовый анализ биохимических маркеров многих заболеваний и остаточных лекарственных препаратов в биологических жидкостях и тканях.

В работе предложены новые аналитические подходы к определению стероидных гормонов и нейромедиаторов в биологических жидкостях (сыворотка крови и моча) методами ОФ ВЭЖХ и капиллярного электрофореза (КЗЭ, МЭКХ, КЭХ) с нормальной и обращенной полярностью с УФ- и МС-детектированием в сочетании с вариантами концентрирования (*стэкинг с обращенно-мигрирующими мицеллами; стэкинг с усилением поля; стэкинг с высокопроводящей матрицей; свипинг с ионными жидкостями на основе имидазолия* и др.) и применением комплексообразующих агентов (*ион-парных агентов, мицелл ПАВ, циклодекстринов, ионных жидкостей*), вводимых в матрицу пробы и/или в фоновый электролит и элюент, обеспечивших контроль за селективностью разделения аналитов и снижение их пределов обнаружения. Так показано, что применение свипинга с введением ионной жидкости (ИЖ) $C_{16}MImCl$ в фоновый электролит в концентрации выше ККМ позволяет сконцентрировать катехоламины и стероидные гормоны в 83-112 раз. Добавление ионной жидкости $C_{16}MImCl$ в условиях свипинга приводит к увеличению эффективности до $\sim 1 \times 10^6$ т.т., обеспечив снижение пределов обнаружения до 50-100 нг/мл.

Выявлены возможности использования свехразветвленных полимеров на основе полиэтиленimina с олигосахаридными группами для снижения пределов обнаружения белков при электрофоретическом определении методом капиллярной электрохроматографии на PLOT-колонках, синтезированных ковалентной прививкой полимера к предварительно силанизированной поверхности капилляра. Образующийся положительно заряженный полимерный монослой генерировал анодный электроосмотический поток при низких значениях pH, что способствовало концентрированию белков. Сочетание стэкинга с электрокинетическим вводом большого объема образца - позволило сконцентрировать белки в 1000 раз и снизить их пределы обнаружения до 100-500 нг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00791-а.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЖИДКОСТНО-ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

Горшков А.И., Москвин Л.Н., Прохоркина О.В.

*ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, Ленинградской области,
E-mail ard1948@yandex.ru*

Последним по времени открытия хроматографическим методом по их квалификации в зависимости от агрегатного состояния фаз, участвующих в хроматографическом процессе является жидкостно-газовая хроматография [1], в котором распределение веществ происходит между неподвижной газовой и движущейся жидкой фазой.

Проведенные исследования закономерностей жидкостно-газовой хроматографии показали, что наиболее перспективным для практического применения является фронтальный вариант осуществления данного процесса, который может быть использован для концентрирования и извлечения растворенных в воде газов.

Разработанные методы извлечения растворенных газов с последующим газохроматографическим их определением, показали значительное преимущество по сравнению с используемым в то время методом равновесной газовой фазы по следующим параметрам;

- расширение диапазона измеряемых концентраций (от 0,01 до 500 нмл/кг);
- сокращение объема анализируемых проб (2-5 см³ вместо 200-1000 см³);
- сокращение времени анализа (2-5 минут вместо 20 -30 минут);
- простоте выполнения анализа;
- возможности автоматизации анализа.

Разработан ряд лабораторных и автоматизированных хроматографических систем для анализа водных сред.

Метод извлечения газов, растворенных в воде, в этих системах реализован с использованием переключающего крана, колонки, заполненной гидрофобным носителем, водоотделительного сосуда и осушителя. Проба воды отбирается в дозирующую петлю или непосредственно фильтруется через колонку с измерением объема воды на выходе из колонки. Для проведения анализа в лабораторных условиях отбор проб воды производится в специальный пробоотборник, позволяющий отбирать до 8 проб объемом 2-5 см³.

Для переключения водных и газовых потоков разработаны многопортовые переключающие краны с электрическими и пневматическими приводами, а также электромагнитные клапаны.

Широкому распространению метода мешала сложность изготовления таких систем. Исходя из возможности современных газовых хроматографов, которые оснащены различными автоматическими многопортовыми кранами, разработаны схемы реализации метода жидкостно-газовой хроматографии на основе серийных газовых хроматографов «Кристалл-Хроматэк 5000» и "Хроматэк-Газохром 2000" производства ЗАО «Хроматэк» (г. Йошкар-Ола).

Разработанные методики лабораторного и автоматизированного определения растворенных газов используются для их контроля в водных технологических средах ЯЭУ.

1 Москвин Л.Н., Горшков А.И., Гумеров М.Ф. Жидкостно-газовая распределительная хроматография // Доклады АН СССР. 1982. Т.265, №2, С. 378-382.

Разделение и концентрирование частиц и растворенных веществ в поле стоячей ультразвуковой волны

Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Данилова Т.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
dzhenloda@gmail.com*

Ультразвук находит широкое применение в анализе, особенно часто для предварительной обработки и извлечения аналита из образца, в методах разложения и частичного растворения компонентов проб (гомогенизация, выщелачивание), в фильтрационных, экстракционных, сорбционных методах. УЗ способствует фильтрационному разделению жидкой и твердой фазы, в том числе в проточных системах. В хроматографических системах УЗ применяется для удаления газов и пены из анализируемых растворов и для решения других задач.

Акустические (ультразвуковые) стоячие (УЗС) волны довольно редко используются в анализе. Стоячие волны образуются в результате интерференции УЗ волн от источника и отраженных от элементов конструкции. Наиболее часто в микропроточных устройствах для разделения частиц и клеток. Как правило, разделение проводится в плоских ячейках при одинаковом направлении УЗ поля и потока. В докладе дается краткий обзор современного состояния данных методов.

В наших работах используется источник УЗ в виде полусферы и цилиндрическая камера. УЗС волны представляют полосы, расположенные с интервалом в половину волны в камере, а поток проходит перпендикулярно им. Такая организация процесса приводит к многократному удерживанию частиц и сорбции веществ, если частицы (размером менее 5 мкм) обладают сорбционными свойствами. Все это значительно улучшает процесс разделения частиц и концентрирования веществ.

Теоретический анализ процессов удерживания частиц и сорбционных процессов показывает, что возможно как полное удерживание, так и разделение частиц и веществ.

Процесс нашел применение при разделении микро и наночастиц стандартных образцов, а также сорбентов на основе кремнезема с различными функциональными группами. Выбраны условия для концентрирования различных металлов из водных растворов и морской воды, редкоземельных металлов из вин. Особенно интересные результаты получены при определении и концентрировании нуклеиновых кислот различных микроорганизмов и вирусов из почвенных водных вытяжек.

Авторы благодарят за финансовую поддержку президиум РАН (программа 8П), РФФИ (проект № 16-33-00214 и № 16-03-00106).

Получение и практическое применение новых анионообменников с повышенной селективностью для ионной хроматографии

*Затираха А.В., Ужель А.С., Щукина О.И., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, E-mail: zatirakha@analyt.chem.msu.ru*

В настоящее время все большее число задач, решаемых с помощью ионной хроматографии (ИХ), требует одновременного высокочувствительного определения неорганических и органических анионов. В связи с этим особый интерес представляет разработка полимерных анионообменных неподвижных фаз с повышенной селективностью для работы в варианте безреагентной ИХ с подавлением фоновой электропроводности.

Химическое модифицирование полимерных матриц не очень широко используется для создания коммерческих сорбентов для ИХ, поскольку обеспечивает ограниченную селективность и возможность разделения лишь 5-9 анионов. В данной работе впервые предложены новые подходы для получения анионообменников на основе химически модифицированных матриц с разветвленными и гиперразветвленными функциональными слоями, характеризующихся повышенной селективностью к неорганическим анионам и органическим кислотам при использовании гидроксидного элюента.

Первый подход заключается в формировании гиперразветвленного слоя на поверхности аминированной матрицы путем чередования стадий модифицирования диэпоксидами и первичными аминами, содержащими заряженные или полярные заместители. Тип, структура и заряд заместителя у амина, а также положение данного амина в функциональном слое в значительной степени влияет на селективность анионообменника по отношению к слабоудерживаемым органическим кислотам, что продемонстрировано в данной работе.

Второй подход предполагает использование полиаминов различной структуры в гиперразветвленных слоях, что позволяет значительно уменьшить число стадий модифицирования, сохраняя высокую селективность получаемого анионообменника и обеспечивая эффективное экранирование матрицы функциональным слоем. В работе получен ряд сорбентов, содержащих во внешней части функционального слоя полиамины, кватернизованные агентами различной структуры и гидрофильности. Показана возможность управления селективностью таких анионообменников за счет варьирования степени разветвленности функционального слоя и выбора кватернизирующего агента для полиамина.

Полученные анионообменники, упакованные в колонки 100 × 4 мм, позволяют разделять до 25 анионов, что позволяет успешно использовать их для анализа объектов окружающей среды, напитков и фармацевтических препаратов.

Новые возможности метода капиллярного электрофореза в технологическом контроле

Каменцев М.Я., Москвин Л.Н., Якимова Н.М.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии, Санкт-Петербург, mkamencev@yandex.ru

За последние 15 лет метод капиллярного электрофореза (КЭ) прочно вошел в практику российских аналитических лабораторий в области экологического и санитарного контроля. Метод КЭ включен в целый ряд природоохранных нормативных документов, разработано более двух десятков национальных и международных стандартов по определению катионного, анионного состава и небольших молекул в различных объектах окружающей среды и продуктах питания.

В конце 2015 года метод КЭ был включен в Государственную Фармакопею Российской Федерации, в частности как метод анализа чистоты и гетерогенности рекомбинантных белковых препаратов.

Одним из перспективных направлений использования КЭ является технологический контроль в самых различных сферах промышленности (от пищевой до атомной). В частности, новым направлением является применение КЭ в технологическом контроле в атомной и тепловой энергетике. Благодаря универсальности и гибкости КЭ позволяет решать широкий спектр задач технологического контроля водных сред атомных и тепловых электростанций. К таким задачам относится определение содержания коррозионно-активных микропримесей, таких как хлорид- и сульфат- ионы, в воде высокой чистоты [1], контроль широкого перечня азотсодержащих корректирующих добавок в водных теплоносителях и объектах окружающей среды [2], контроль изотопной чистоты корректирующих добавок, обогащенных по одному из изотопов, в т.ч. гидроксида лития и борной кислоты [3,4]. Последний пример успешного применения КЭ как доступной альтернативы масс-спектрометрии в области изотопного анализа актуален и в фармацевтической промышленности, так как препараты бора, обогащенные по изотопу ^{10}B , находят широкое применение в радиотерапии рака.

Развитие метода капиллярного электрофореза всегда было в первую очередь связано с постоянным расширением методического обеспечения. Дальнейшее развитие методического обеспечения в области технологического контроля позволит в полной мере использовать универсальность метода капиллярного электрофореза для решения широкого круга аналитических задач, возникающих в промышленности.

[1] Kamencev M. Ya., Mamedova S.N., Moskvina L.N., Yakimova N.M. Determination of chloride and sulfate ions in high-purity water by capillary electrophoresis // Journal of Analytical Chemistry. 2015. V.70. P. 193.

[2] Kamencev M. Ya., Moskvina L.N., Malinina Yu., Yakimova N.M., Kuchumova I.D. Determination of alkylamines in aqueous media by capillary electrophoresis // Journal of Analytical Chemistry. 2016. V.71. P. 912.

[3] Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L., Kuchumova I., Tkach K., Malinina Y., Tungusov O. Isotopic separation of lithium ions by capillary zone electrophoresis // Electrophoresis. 2015. V. 36. P. 3014.

[4] Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L., Kuchumova I., Tkach K., Malinina Y. Fast isotopic separation of ^{10}B and ^{11}B boric acid by capillary electrophoresis // Electrophoresis. 2016. V. 37. P. 3017.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду. Грант №16-13-10117.

Новые сорбенты на основе олигоэтиленгликоль диакрилатов для использования в газовой хроматографии

Курганов А.А., Ширяева Е.В., Королев А.А., Попова Т.П., Канатьева А.Ю.
ИНХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru

Проблема поиска новых сорбентов для газовой хроматографии остается актуальной в связи с повышением требований к чувствительности, экспрессности анализа, ростом числа требующих определения соединений. Недавно нами были предложены полярные неподвижные фазы на основе олигоэтиленгликоль диакрилатов (ОЭГДА), которые продемонстрировали более высокую термическую стабильность, чем традиционные неподвижные фазы на основе ПЭГов, но при этом сохранили эффективность и селективность полиэтиленгликолей. Однако, при использовании ОЭГДА с ММ 10 000 Да и выше обнаружилось скачкообразное изменение эффективности сорбента при температуре порядка 50⁰С: при более низких температурах удельная эффективность сорбента едва достигала 5000 ТТ, в то время как при нагреве колонки выше 50⁰С удавалось получить более 40 000 ТТ/м (Рис. 1). Аналогичная ситуация наблюдается и для чистых ПЭГ неподвижных фаз, и связано это изменение с плавлением фазы. Проведенный термогравиметрический анализ показал, что в случае ПОЭГДА фаз в районе 50⁰С также наблюдается фазовый переход. Для снижения температуры фазового перехода было решено приготовить смешанный сорбент на основе низко- и высокомолекулярных мономеров. Наилучших результатов удалось достичь при использовании мономеров с ММ = 20 000 и 700 Да в соотношении 3/1. Добавление большего количества низкомолекулярного мономера приводило к снижению общей эффективности колонки, а также к существенным изменениям селективности фазы.

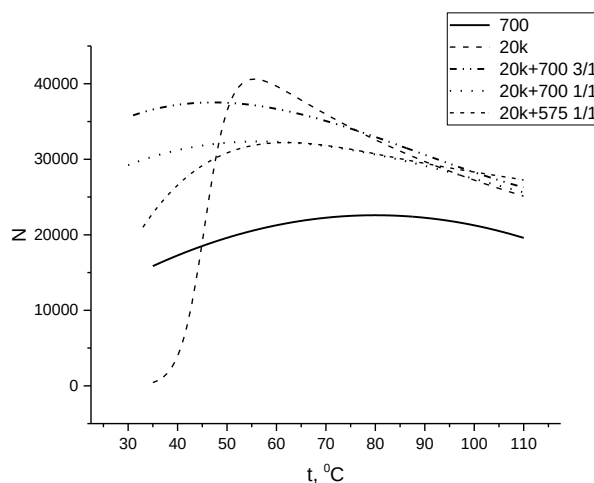


Рис.1. Зависимость удельной эффективности капиллярных колонок, приготовленных с использованием мономеров ОЭГДА с ММ = 575 Да, ММ = 700 Да и ММ = 20 000 Да, а также их смесей в различных соотношениях.

Создание и изучение свойств новых неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии

Чернобровкина А.В., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шнигун О.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru*

Анализ сложных многокомпонентных проб, содержащих вещества различной структуры и свойств, остается сложной практической задачей. Затруднения, возникающие при анализе полярных веществ методом обращено-фазовой ВЭЖХ и другими хроматографическими методами, в настоящее время успешно решаются в режиме гидрофильной хроматографии, обеспечивающей удерживание полярных веществ на полярных неподвижных фазах. Разнообразие таких сорбентов невелико, поэтому актуальной задачей является создание новых селективных неподвижных фаз, что позволит расширить круг решаемых задач. По сравнению с силикагелями ковалентно модифицированные различными функциональными группами сорбенты имеют больше преимуществ в селективности разделения и отсутствии необратимой адсорбции определяемых соединений, а также меньших временах уравнивания и стабильности работы. Введение разнообразных функциональных групп в структуру сорбента позволит варьировать селективность неподвижной фазы. В настоящее время практически нет данных о тенденциях в характере изменения свойств сорбентов в зависимости от тех или иных вариаций его структуры, недостаточно также сведений о механизмах удерживания полярных веществ на различных типах гидрофильных неподвижных фаз. Установление соответствующих зависимостей будет способствовать разработке новых материалов с улучшенными хроматографическими характеристиками для разделения полярных соединений разных химических классов.

В работе синтезировали ряд гидрофильных сорбентов на основе силикагеля с ковалентно-привитыми полиаминами, диольными и цвиттерионными фрагментами различной структуры. Также предложен новый способ гидрофилизации поверхности полистирол-дивинилбензола, позволивший использовать его для разделения полярных веществ в режиме гидрофильной хроматографии. Изучено влияние различных факторов на селективность и эффективность гидрофильных неподвижных фаз, включая природу матрицы, свойства функциональных групп и способы их прикрепления к матрице, гидрофильность спейсера, толщину и структуру полимерного функционального слоя.

Хроматографические характеристики полученных сорбентов оценивали с использованием модельных смесей сахаров, аминокислот, водорастворимых витаминов и гликопептидных антибиотиков. Установленные закономерности позволяют определить подходы и способы улучшения хроматографических характеристик новых сорбентов для гидрофильной хроматографии, а именно: обеспечивать пространственное удаление функциональных групп от поверхности матрицы, уменьшать толщину полимерного функционального слоя, обеспечивать его гидрофилизацию.

Применимость разработанных сорбентов к анализу реальных объектов продемонстрировали на примерах анализов БАД, лекарственных препаратов и сладких напитков.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ПАУ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Андреев Ю.А.^{1,2}, Котова В.Е.^{1,2}, Черновьянц М.С.²

¹ФГБУ «Гидрохимический институт», Ростов-на-Дону

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», химический факультет, Ростов-на-Дону, Valentina.E.Kotova@gmail.com

Полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) называют большую группу соединений, содержащих два и более конденсированных бензольных кольца. Агентство по охране окружающей среды США (ЕРА) и ЕС включили некоторые ПАУ в перечень особо опасных загрязняющих веществ, что объясняется их мутагенным и канцерогенным действием. ПАУ распространены повсеместно, поскольку источниками их поступления в объекты окружающей среды могут быть высокотемпературные процессы, протекающие в природе (лесные пожары, вулканическая активность), и антропогенные факторы (разные виды промышленности, сжигание топлива, транспортные выхлопы). На сегодняшний день масштабы загрязнения окружающей среды полициклическими ароматическими углеводородами, их биоаккумуляция, миграция и замедленная деструкция в природных объектах обуславливают необходимость аналитического контроля этих соединений.

Целью данной работы является сравнение различных вариантов пробоподготовки для повышения селективности и чувствительности определения приоритетных ПАУ в малых количествах донных отложений методом ВЭЖХ.

Схема определения ПАУ в донных отложениях заключалась в их экстракционном извлечении из матрицы образца, очистке полученных экстрактов перераспределением через воду, концентрировании, предварительном выделении фракции определяемых компонентов с помощью колоночной хроматографии на силикагеле и ВЭЖХ анализе. Идентификацию и измерение содержания индивидуальных ПАУ в донных отложениях проводили с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1260 Infinity со спектрофлуориметрическим детектированием на колонке ZORBAX Eclipse PAH. В данной работе исследовано несколько способов извлечения полициклических ароматических углеводородов из донных отложений: механическое перемешивание; ультразвуковая обработка; экстракция с помощью аппарата Сокслета. Изучали лиофилизированные и влажные (естественной влажности) образцы донных отложений. Эксперимент проводили на песчаных и илистых донных отложениях р. Дон и оз. Байкал.

В результате показана достаточная чувствительность определения следовых количеств аналитов с применением механического перемешивания как эффективного и экономичного способа извлечения ПАУ из навесок 1-2 г лиофилизированных и влажных проб донных отложений различных типов. Степени извлечения для нанограммовых содержаний изученных веществ составили 80 % и более.

Литература

1. Заявка 2017106715 Российская Федерация, МПК G01N 30/94. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / Котова В.Е., Андреев Ю.А. – приоритет 28.02.2017. 17 с.

2. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Хроматографическое изучение компонентного состава нефтепродуктов в донных отложениях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. N 6. С. 885-892.

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИАЗОЛОПИРИМИДИНОНА И НИТРОТРИАЗОЛОПИРИМИДИНОНА МЕТОДОМ ВЭЖХ

*Баклыков А.В., Тумашов А.А., Русинов Г.Л., Русинов В.Л.
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, art.baklykov@gmail.com*

Одним из важных направлений органической химии является поиск новых веществ, проявляющих биологическую активность, а также разработка на их основе новых лекарственных препаратов. В рамках разработки технологии получения нового противовирусного препарата «Триазид» [1], проходящего клинические испытания, была изучена возможность совместного определения двух промежуточных продуктов – 5-метил-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-она и 5-метил-6-нитро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-она.

В процессе масштабирования и наработки опытно-промышленных партий препарата «Триазид» особое внимание уделялось методам контроля качества получаемых полупродуктов и продуктов синтеза. На второй стадии процесса – нитровании триазолопиримидинона в нитротриазолопиримидинона контролировали степень конверсии, проводили количественную оценку содержания получаемого полупродукта и содержания в нем примеси исходных веществ.

В ходе подбора условий анализа было установлено, что проводить анализ данных соединений на колонке с привитой октадецилсилановой фазой (с18) невозможно, ввиду их высокой полярности. При использовании колонок с привитой аминофазой и варьировании соотношения ацетонитрил – буферный раствор, обнаружено, что время выхода нитротриазолопиримидинона напрямую не зависит от элюирующей силы растворителя (для колонок с привитой аминофазой вода обладает большей элюирующей способностью, чем ацетонитрил). Так за счет увеличения содержания ацетонитрила, в подвижной фазе происходило изменение рН в сторону более щелочной, что приводило к снижению времени удерживания нитротриазолопиримидинона, но, в свою очередь, увеличивало время выхода триазолопиримидинона. Таким образом, основной проблемой совместного определения данных соединений является высокая зависимость времени выхода и формы пика от рН элюента.

Для достижения эффективного разделения предложено использовать привитую аминопропилсилановую фазу и колонку Zorbax NH2, обеспечивающую наилучшую симметрию пиков. Оптимальные результаты достигнуты при использовании в качестве подвижной фазы 0.05 М раствора ацетата аммония в соотношении 70:30 с ацетонитрилом. При регистрации УФ-спектров аналитов установлено, что максимум поглощения триазолопиримидинона составляет 270 нм, а для нитротриазолопиримидинона – 360 нм.

1. Чупахин О.Н., Чарушин В.Н., Русинов В.Л., Уломский Е.Н., Котовская С.К., Киселев О.И., Деева Э.Г., Саватеев К.В., Борисов С.С. 5-Метил-6-нитро-7-оксо-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинид I-аргининия моногидрат. Патент РФ 2529487 от 27.09.2014 (по заявке 2013116765 от 15.04.2013).

Определение анионов в напитках и фармацевтических препаратах с помощью новых неподвижных фаз для ионной хроматографии

*Бородина А.Н., Горбовская А.В., Ужель А.С., Затираха А.В.,
Смоленков А.Д., Шнигун О.А.*

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
E-mail: A.N.Borodina@yandex.ru*

В настоящее время приоритетной задачей пищевой и фармацевтической промышленности является контроль качества продукции – напитков, продуктов питания, фармацевтических субстанций, в частности определение анионного состава данных объектов. Наилучшим современным методом решения задач, требующих чувствительного и селективного определения как органических, так и неорганических анионов в различных объектах, является ионная хроматография (ИХ) с подавлением фоновой электропроводности. В связи с этим создание новых высокоселективных неподвижных фаз для ИХ, а также изучение их хроматографических свойств являются актуальными научными задачами. В лаборатории хроматографии Химического факультета МГУ были разработаны новые высокоселективные гиперразветвленные анионообменники на основе полистирол-дивинилбензола с заряженными и полярными вставками в структуре гиперразветвленного слоя. Целью данной работы являлось определение областей практического применения таких сорбентов и оценка возможностей их использования для анализа реальных объектов – напитков и фармацевтических препаратов.

Разработанные анионообменники характеризуются повышенной селективностью и позволяют проводить разделение 25 анионов, включая анионы органических кислот, 7 стандартных неорганических анионов, оксигалогениды, а также сильноудерживаемый иодид-ион, менее чем за 65 минут в градиентном режиме элюирования гидроксидом калия. Таким образом, данные неподвижные фазы оказались пригодны для анализа не только объектов окружающей среды (воздуха, почвы и воды), но и более сложных многокомпонентных систем.

Профиль органических кислот позволяет оценить качество, свежесть и аутентичность фруктовых соков, а также выявить фальсификаты. С этой точки зрения возможность селективного определения органических кислот является одним из очевидных достоинств сорбентов с гиперразветвленным функциональным слоем и определяет возможность их использования для анализа соков и других напитков, что было продемонстрировано в данной работе. Кроме того, повышенная селективность к органическим кислотам делает полученные сорбенты пригодными для анализа противосудорожного препарата «Топирамат». Определение сульфамата, являющегося одним из основных продуктов разложения топирамата, предполагает его отделение от слабоудерживаемых органических кислот, таких как хинат, гликолят, ацетат, формиат и галактуронат, которые также могут являться продуктами трансформации топирамата. Разработанные сорбенты позволяют проводить селективное определение сульфата и сульфамата менее чем за 20 минут.

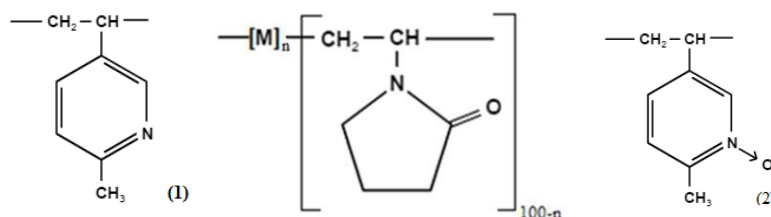
В ходе работы показано, что результаты анализа всех изученных реальных объектов характеризуются воспроизводимостью и правильностью, свойственными коммерческим сорбентам для ИХ.

Эксклюзионная хроматография как метод анализа сополимеров N-винилпирролидона с 2-метил-5-винилпирридином и 2-метил-5-винилпиридин-N-оксидом

Ворфоломеева Е.В., Могайбо А.И., Копелева А.Г., Панов А.В., Кедик С.А.
Московский Технологический Университет, Москва, vorfolomeeva.e.v@yandex.ru

В последние годы широко распространены заболевания, которые в той или иной степени связаны с ослаблением иммунной системы. В связи с этим постоянно разрабатываются новые лекарственные препараты для их лечения и профилактики. В этих целях, наряду с вакцинами, используются иммуноадьюванты природного и синтетического происхождения. Одними из таких веществ являются биологически активные сополимеры

N-винилпирролидона, представленные общей формулой:



где мономерное звено М представляет фрагмент

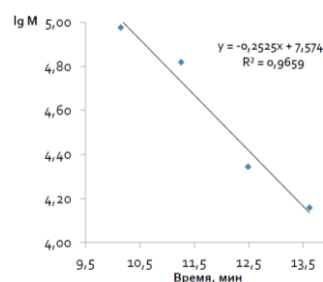
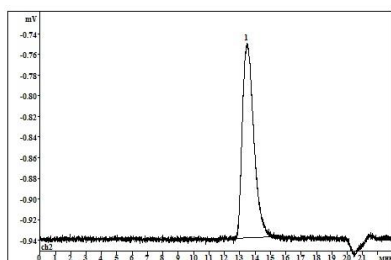
2-метил-5-винилпиридина (1) или 2-метил-5-винилпиридин-N-оксида (2)

Поэтому целью данной работы являлось определение молекулярной массы сополимеров N-винилпирролидона с 2-метил-5-винилпирридином и 2-метил-5-винилпиридин-N-оксидом.

Для осуществления поставленной цели нами был использован метод эксклюзионной хроматографии. Детектирование проводили на рефрактометрическом детекторе «Knauer» (производство Германия). В ходе разработки методики использовали колонки: G2000SWXL; G2000PW; G4000PW; G5000PW.

Данные полученные с помощью рефрактометрического детектора «Knauer» (производство Германия):

Типичная хроматограмма Калибровочная кривая для
сополимера: определения
молекулярной массы сополимера



Оптимальные результаты были получены в следующих условиях: детектирование с помощью рефрактометрического детектора колонка TSK-GEL G2000PW, скорость потока 0,5 мл/мин, подвижная фаза pH=3,5, температура колонки 25 °C.

Выводы: В ходе проделанной работы были подобраны оптимальные условия для определения молекулярных масс сополимеров N-винилпирролидона с 2-метил-5-винилпирридином и 2-метил-5-винилпиридин-N-оксидом.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИКЛОФЕНАКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ МЕТАЛЛ-АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА СУБМИКРОННЫХ МОНОДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦАХ КРЕМНЕЗЁМА, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ НИКЕЛЯ

Гладчук А.С.^{1,3}, Подольская Е.П.^{2,3}, Кельцьева О.А.^{2,3}, Еуров Д.А.⁴, Курдюков Д.А.⁴

1 СПбПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29, alexei686@mail.ru

2 ИАП РАН, Санкт-Петербург, 190103, Рижский, 26

3 Институт Токсикологии ФМБА России, Санкт-Петербург, 192019, Бехтерева, 1

4 ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

Разработка новых материалов и подходов для определения и извлечения дикло-фенака из различных матриц имеет высокую актуальность. В настоящее время Хельсинская комиссия выбрала диклофенак в качестве маркера антропогенного загрязнения окружающей среды. Также, диклофенак включен в главный список приоритетных веществ ЕС, подлежащих мониторингу. Мы предлагаем новый подход к извлечению диклофенака из водных растворов с использованием разработанного нами металл-аффинного сорбента на основе монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема с привитыми к поверхности ионами никеля. Основанная на различном сродстве гетероатомов органических соединений к ионам металлов, металл-аффинная хроматография (МАХ) [1] является более специфичным и селективным методом экстракции, чем общепринятые жидкостно-жидкостная и твердофазная (С-18). В соответствии с принципом Пирсона, никель проявляет специфичность, как к атомам азота, так и к атомам галогенов, входящих в состав диклофенака. Целью работы было создание и характеристика материалов, обладающих монодисперсностью, сферической формой, субмикронным размером, наноразмерными порами с атомами металла на поверхности, и разработка методики выделения диклофенака из водных образцов методом МАХ с использованием полученного сорбента. Для получения сорбента был использован недавно разработанный нами метод синтеза монодисперсных сферических частиц субмикронного размера на основе кремнезёма [2]. Никель в поры вводили методом ионного насаивания [3] из водного раствора его нитрата для того, чтобы атомы Ni были химически связаны с поверхностью пор. В результате синтезированы сферические частицы размером ~ 500 нм с аккумулярованными на поверхности пор ионами никеля. По результатам структурных исследований были определены следующие параметры частиц: удельная поверхность – 760 м²/г; объём пор – 0.5 см³/г; диаметр пор – 3.0±0.2 нм; индекс полидисперсности – 0.005; содержание Ni – 0.7% масс. Проведены исследования скоростей сорбции и десорбции диклофенака, получены термодинамические данные, подтверждающие химическую природу взаимодействия сорбент/аналит, получено значение энтальпии сорбции; определена эффективность десорбции диклофенака с сорбента при использовании элюентов различных составов и донорной силы. Показано, что введение перфторсульфооктановой кислоты (PFOS) в состав элюента увеличивает степень экстракции диклофенака в среднем на 25%, а при использовании элюента, состоящего из 50% водного ацетонитрила с 0.5% пиперидином и 0.1% PFOS можно экстрагировать до 88% за одну стадию (до 99% за две стадии). При этом, предлагаемые методы десорбции диклофенака с сорбента показывают воспроизводимые результаты, независимо от количества вещества содержащегося на сорбенте.

[1] О.А. Кельцьева, В.Д. Гладилевич, Е.П. Подольская. *Научн. Приборостроение*. 2013. 23 (1). 74-85.

[2] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина и др. *Физ. Хим. Стекла*. 2011. 37 (4). 510-517.

[3] В.П. Толстой. *Успехи химии*. 2006. 75 (2). 183-199.

Оптимизация условий анализа этопозида и продуктов его разложения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии*Голубицкий Г.Б., Меркулова М.А., Островский К.П., Гельперина С.Э.**ООО Технология лекарств, г. Химки Московской области, iirg@narod.ru*

Этопозид (ЭТ) – высокоэффективное противоопухолевое лекарственное средство [1]. Согласно литературным данным, при анализе методом ВЭЖХ аналогичных объектов, содержащих ЭТ, состав подвижных фаз (ПФ) разнообразен, а единый подход отсутствует. При использовании безбуферной подвижной фазы (ПФ) (55:45) метанол–вода и колонки длиной 150 мм время удерживания ЭТ около шести минут, ширина пика у основания две минуты, т.е. эффективность разделения низка [2]. Исследовано влияние pH, буферного состава, ионной силы и температуры на стабильность ЭТ в водных растворах. Для оптимизации удерживания кислотных продуктов разложения ЭТ в ПФ вводили тетрабутиламмония бромид, хотя более простой путь решения данной проблемы, не уменьшающий долговечность сорбента – снижение pH ПФ [3]. Выбор способов детектирования ЭТ также разнообразен. При наиболее распространенном УФ-детектировании предел определения ЭТ 0,02 мкг/мл достигнут благодаря большому (100 мкл) объему дозируемой пробы, а возможности, связанные с УФ-спектрами ЭТ и растворителей, не реализованы [4]. Публикаций о влиянии на устойчивость ЭТ органических растворителей, используемых для пробоподготовки, нами не найдено.

Цель настоящей работы – оптимизация условий хроматографического разделения и детектирования ЭТ и продуктов его разложения с использованием ПФ на основе летучих компонентов, слабо поглощающих в коротковолновой УФ-области спектра. Подобраны условия градиентного разделения ЭТ и характерных продуктов его разложения в щелочной среде с ПФ на основе воды, ацетонитрила, хлорной кислоты и аммиака. Использование прозрачных в коротковолновой УФ-области спектра компонентов ПФ позволило вести детектирование при длине волны 205 нм, соответствующей коротковолновому максимуму поглощения ЭТ. Это обеспечило чувствительность анализа, сопоставимую с возможностями амперометрического и флуориметрического детектирования. Показано, что ацетонитрил (АН) и диметилсульфоксид (ДМСО) повышают стабильность ЭТ, так как снижают диэлектрическую постоянную раствора, а знаки заряда реагирующих частиц (ЭТ^- и ОН^-) одинаковы [5]. ДМСО предпочтительнее АН, поскольку обладает более высокой растворяющей способностью и меньше искажает форму пиков, т.к. имеет более высокую полярность, чем АН. Идентифицированы основные продукты деструкции ЭТ в растворе и обоснован механизм реакции разложения. Полученные результаты планируется использовать при разработке методики количественного определения ЭТ и продуктов его разложения в пролонгированной лекарственной форме.

1. Etoposide. Open Chemistry Database (PubChem). Compound Summary for CID 36462. U.S. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information.

2. Zhang T., Shen Q., Pan W. LC determination of the intestinal absorption of etoposide in vitro and in rat plasma // *Chromatographia*. 2010. V. 71. N. 11/12. P. 993–998.

3. Beijnen J. H., Holthuis J. J. M., Kerkdijk H. G., van der Houwen O. A. G. J., Paalman A. C. A., Bult A., Underberg W. J. M. Degradation kinetics of etoposide in aqueous solution // *Int. J. Pharm.* 1988. V. 41. N. 1–2. P. 169–178.

4. Saadati R., Dadashzadeh S. Simple and efficient HPLC-UV quantitation of etoposide and its cis-isomer in rat micro-volume plasma and tissue samples: application to pharmacokinetic and biodistribution studies // *J. Liq. Chrom. Rel. Tech.* 2011. V. 34. N. 18. P. 2130–2148.

5. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии / М.: Мир. 1972. –368 с. С. 20–21.

Новые химически модифицированные анионообменники с полярными и отрицательно заряженными заместителями в функциональных слоях

*Горбовская А.В., Ужель А.С., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шнигун О.А.
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, E-mail: gorbovskaia_av@mail.ru*

Сополимеры стирола (ПС-ДВБ) или этилвинилбензола с дивинилбензолом с высокой степенью сшивки широко используются для создания неподвижных фаз для ионной хроматографии (ИХ) в связи с их механической и химической устойчивостью. Большинство современных анионообменников на основе таких матриц имеют пелликулярную структуру с тонким ионообменным слоем, покрывающим поверхность полимерных частиц, что ограничивает диффузию анионов в поры сорбента. Это приводит к быстрому массопереносу и высокой эффективности анионообменников. Для современных полиэлектролитных сорбентов, а также для сорбентов с агломерированными латексами диффузия анионов в поры дополнительно снижается за счет их отталкивания от отрицательно заряженных сульфогрупп на поверхности матрицы.

В данной работе впервые предложено введение полярных и отрицательно заряженных групп в структуру пелликулярного анионообменного слоя, ковалентно закрепленного на поверхности полимерной матрицы, для предотвращения диффузии анализируемых анионов в поры ПС-ДВБ и уменьшения неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с ароматической основой. Исследовано влияние структуры отрицательно заряженной группы на хроматографические свойства анионообменника.

Полученные сорбенты протестированы в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности в режимах изократического и градиентного элюирования с использованием гидроксида калия в качестве подвижной фазы. Показано, что синтезированные анионообменники характеризуются высокой селективностью, особенно по слабоудерживаемым анионам. Сорбенты, упакованные в колонки размером 100×4 мм, позволяют разделять до 24 анионов за 35 минут в градиентном режиме элюирования, включая 7 стандартных неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), анионы органических кислот (хинат, гликолят, ацетат, лактат, формиат, пропионат, пируват, малонат, глутарат, оксалат, фумарат, цитрат, изоцитрат, транс-аконитат), а также оксигалогениды (ClO_2^- , BrO_3^- , ClO_3^-). Продемонстрирована применимость разработанных анионообменников для анализа реальных объектов со сложными матрицами.

Новый высокоосновный наноионит – модификатор поверхности кварцевого капилляра для электрофоретического разделения и концентрирования неорганических и органических анионов

Поликарпова Д.А., Дзема Д.В., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, pda1997@ro.ru

В работе рассмотрены различные аспекты применения высокоосновного анионита - сополимера стирола и дивинилбензола с четвертичными аммонийными группами [1] в качестве альтернативы ПАВ для модификации поверхности стенок кварцевого капилляра и селективного разделения неорганических анионов и органических кислот методом капиллярного электрофореза (КЭ). Эти модификаторы имеют ряд преимуществ по сравнению с низкомолекулярными аналогами: высокая ионообменная емкость, адгезия к поверхности кварца и pH-независимый положительный заряд.

Показано, что частицы наноионита способны модифицировать стенки кварцевого капилляра, обращая электроосмотический поток, величина которого не зависит от pH фонового электролита. Сформированное покрытие характеризуется стабильностью в широком диапазоне pH (2 - 12). Его образование независимо подтверждено снимками капилляра на СЭМ.

На модифицированном наноионитом капилляре предложен вариант одновременного определения восьми неорганических анионов (Br^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) с высокой эффективностью ($N = 128\,000 - 1\,094\,000$ т.т./м) и селективностью разделения. Для снижения пределов обнаружения выявлены возможности различных вариантов *on-line* концентрирования: стэкинг с усилением поля, электростэкинг. Это позволило достичь пределов обнаружения 8-30 нг/мл и 1пк/мл – 7мкг/мл, соответственно.

Возможности анионита выявлены и при определении анионов органических кислот (*щавелевой, муравьиной, уксусной, винной, яблочной, молочной, янтарной и лимонной*), что в сочетании с электростэкингом позволяет одновременно определять 8 органических кислот с высокой эффективностью, селективностью и чувствительностью (1-2 нг/мл). Разработанные условия апробированы на реальных объектах (определение анионного состава мочи, содержание органических кислот в образцах вин).

[1] Dolgonosov A.M., Khamizov A.D., Kolotilina N.K., Shayhina S.U., Yevstigneyeva P.V. //Sorption and chromatography processes, 2016. vol.16, no.4. pp.400-414.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 11-03-91331-НИИО-а и 17-03-01282-а с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению «Химия» Научный парк, СПбГУ.

Применение прямого парового газохроматографического анализа в исследовании лекарственного растительного сырья и препаратов на основе боярышника

Ермакова Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Хвалева А.А.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, onuchakla@mail.ru

Плоды и цветки боярышника кроваво-красного (*Crataegus sanguinea*) обладают кардиотоническими свойствами и применяются при функциональных расстройствах сердечной деятельности.

Целью данной работы явилось изучение возможностей прямого парового газохроматографического анализа для определения сходств и отличий в составе паровой фазы различных частей растения «боярышник кроваво-красный» и фитопрепаратов на его основе.

Объектами исследования являлись плоды, цветки и листья различных фармакопейных видов боярышника (кроваво-красного, однопестичного, алтайского, даурского), и фитопрепараты на основе ЛРС боярышника: «КардиоАктив Боярышник», «Боярышник Форте», «Боярышник Премиум», «Боярышник. Таблетки для рассасывания», Настойка боярышника. Эксперимент проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с ПИД в режиме линейного программирования температуры (40–180°C). Использовали колонку с малополярной неподвижной фазой (Rtx-5) (30м×0,32мм, d_f=0,25мм). На основании экспериментальных данных определяли индексы удерживания (I_i^T) и относительные площади пиков ($A_{отнi}$, %) летучих компонентов исследуемых образцов.

Паровая фаза плодов боярышника кроваво-красного содержит 48 летучих компонентов с индексами удерживания от 445 до 1395 единиц индекса. Определены компоненты с высоким содержанием в паровой фазе. Им соответствуют индексы удерживания 458, 480, 501, 555, 640 и 934. Данные компоненты присутствуют во всех исследованных образцах ЛРС и фитопрепаратах. Таблица 1 демонстрирует наличие основных компонентов в паровой фазе плодов боярышника и препаратов на его основе.

Таблица 1 – Индексы удерживания (I_i^T) и относительные площади пиков ($A_{отнi}$) основных летучих компонентов паровой фазы ЛРС боярышника и фитопрепаратов

I_i^T	$A_{отнi}$ Плодов боярышника (Бот.сад)	$A_{отнi}$ Кардио Актив Боярышник	$A_{отнi}$ Боярышник Форте	$A_{отнi}$ Бояры шник Премиум	$A_{отнi}$ Бояры шник. Таблетки для
458	18,25	15,86	18,36	57,02	28,19
480	59,76	17,47	65,81	2,80	19,05
501	1,48	4,05	1,70	13,08	4,40
555	0,99	5,39	1,28	7,31	2,83
640	6,04	1,57	0,62	1,34	0,15
934	7,87	1,75	0,17	0,06	18,73

Исследование паровой фазы различных частей боярышника (листьев, цветков, плодов) показало небольшие качественные различия в их компонентном составе. Однако общие профили объектов (диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания» имеют близкий вид, что может быть использовано для определения подлинности ЛРС боярышника и фитопрепаратов на его основе.

Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Газохроматографическое и электрофоретическое исследование лекарственного растительного сырья «зверобой продырявленный»

Ермакова Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И.

*Самарский национальный исследовательский университет им. академика
С.П. Королева, Самара, onuchakla@mail.ru*

Зверобой продырявленный (*Hypericum Perforatum L.*) – многолетнее травянистое растение семейства Зверобойные. Лекарственные препараты на основе надземной части травы зверобоя широко применяются в медицинской практике в качестве противовоспалительных, ранозаживляющих, бактерицидных, а также седативных и антидепрессантных средств.

Целью работы являлось хроматографическое и электрофоретическое исследование лекарственного растения «зверобой продырявленный» и фитопрепаратов на его основе.

Объектами исследования являлись: образец лекарственного растительного сырья (ЛРС) зверобоя продырявленного, выращенного в ботаническом саду г.Самара, а также промышленные образцы производства «Красногорсклексредства», «Иван-чай» и «Здоровье», фитопрепараты на основе зверобоя: спиртовой экстракт, таблетированные препараты «Деприм» и «Ново-Пассит», косметическое масло зверобоя.

Летучие компоненты определяли методом прямого парофазного газохроматографического анализа. Эксперимент проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с ПИД в режиме линейного программирования температуры (40–180°C). Использовали колонку с малополярной неподвижной фазой (Rtx-5) (30м×0,32мм, $d_f=0,25\text{мкм}$). На основании экспериментальных данных определяли индексы удерживания (I_T^T) и относительные площади пиков ($A_{\text{отн}}$) летучих компонентов исследуемых образцов. В аналогичном режиме программирования температуры проведена идентификация летучих компонентов методом ГХ-МС. Паровая фаза всех исследованных образцов ЛРС содержит 39 летучих компонентов в интервале индексов удерживания 446 – 1096. Определены компоненты с наибольшим содержанием в паровой фазе – это 459 (ацетон), 501 (пропаналь), 522 (диметилсульфид), 556 (2-метилпропеналь), 617 (2-метил-3-бутен-2-ол), 696 (2-метилбутаналь), 860 (2-метилоктан) и 932 (α -пинен). Данные компоненты присутствуют и в паровой фазе исследованных препаратов. Установлено, что компонентный состав всех образцов идентичен, а содержание летучих компонентов меняется. На основании полученных данных построены диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания» для летучих компонентов ЛРС и фитопрепаратов. Установлено, что полученные диаграммы близки друг другу, что может быть использовано для определения подлинности.

Нелетучие соединения определяли с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М». Кварцевый капилляр 75 мкм, 60/50 см, напряжение 20 кВ, полярность положительная, ввод пробы 5 сек при 30 мбар, температура 20°C, боратный буфер (pH=9,2, C=0,1 моль/л). Спиртовое извлечение готовили по стандартным фармакопейным методикам. С использованием стандартов методом добавок проведена количественная оценка содержания флавоноидов в сухом сырье зверобоя. Обнаружено, что в ЛРС «зверобой продырявленного» наибольшим количественным содержанием обладают флавоноиды рутин и кверцетин, а также гиперин и бисапингенин. Электрофоретические профили ЛРС ботанического и промышленных образцов зверобоя в координатах «площадь пика – время миграции» также близки друг другу. Наибольшим содержанием рутина и кверцетина обладает ботанический образец, выращенный в ботаническом саду г.Самара.

Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Фракционирование нано- и микрочастиц функциональных материалов во вращающихся спиральных колонках

Ермолин М.С., Федотов П.С.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
mihail.ermolin@gmail.com*

Метод проточного фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке (ВСК) уже зарекомендовал себя как надежный инструмент при анализе полидисперсных образцов окружающей среды. ВСК успешно применяются для изучения особенностей ассоциирования химических элементов с различными гранулометрическими фракциями почв, пыли, вулканического пепла, и т.д. Однако, при создании новых функциональных материалов, состоящих из нано- и микрочастиц, изучение свойств частиц в зависимости от их размера также чрезвычайно важно, поскольку от этого напрямую зависят конечные свойства материала. К сожалению, синтез монодисперсных порошковых функциональных материалов является сложной, а в некоторых случаях неосуществимой задачей, поэтому после синтеза полидисперсные функциональные материалы нуждаются в разделении, изучении и выделении фракций частиц с заданными свойствами. При этом, говоря о дальнейшем использовании материалов неизбежно встает вопрос о препаративной наработке данных фракций.

Впервые на примере микрочастиц силумина (сплав Al-Si, плотность 2.7 г/см³), сырья для аддитивных технологий, показана возможность применения ВСК для фракционирования металлических частиц. Определены условия фракционирования микрочастиц силумина в ВСК в «изократическом» режиме (при постоянной скорости потока жидкости-носителя), а также режиме ступенчатого элюирования. В результате фракционирования 100 мг силумина в аналитической ВСК была выделена фракция (более 20 мкм) с содержанием целевых частиц 95%. Кроме того, на примере карбида вольфрама (15.8 г/см³) продемонстрирована возможность фракционирования в ВСК нано- и микрочастиц функциональных материалов высокой плотности. В результате с помощью аналитической ВСК была выделена фракция наночастиц (средний размером 70 нм) карбида вольфрама массой порядка 1.5 г для дальнейшего спекания и изучения механических характеристик продукта.

Помимо металлических частиц показана возможность применения ВСК для разделения и очистки полидисперсного образца сорбента на основе полистирол–дивинилбензола (плотность 1.1 г/см³). Выбраны оптимальные условия для выделения монодисперсной фракции частиц размером 4.5 мкм и отделения частиц размером 0.5–2 мкм, осколков частиц, а также остатков синтеза сорбента. Показано, что аналитическая ВСК объемом 15 мл позволяет эффективно фракционировать 100 мг сорбента в ходе одного эксперимента с выходом целевой фракции более 95%. Кроме того, продемонстрирована возможность масштабирования процесса фракционирования частиц сорбента в ВСК; установлено, что использование ВСК объемом 73 и 453 мл позволяют фракционировать, соответственно, 0.5 и 3.0 г сорбента без потери эффективности разделения по сравнению с аналитической ВСК.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность фракционирования в ВСК нано- и микрочастиц различной химической природы и плотности, а также масштабирования процесса разделения с использованием ВСК большего объема.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-01048).

ДВУХКООРДИНАТНАЯ КАРТА СЕЛЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ФАЗ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Зайцева Е.А., Долгоносков А.М.

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

E-mail: Lil-Dante@mail.ru

В настоящее время существует большая номенклатура жидких неподвижных фаз (НФ) для газовой хроматографии, среди которых нередко встречаются схожие по селективности фазы, по-разному зашифрованные производителями. Газохроматографический анализ часто требует выбора фаз, имеющих различную селективность – в зависимости от целей эксперимента. Широкое распространение получили эмпирические методики определения селективности НФ, такие как шкала полярности Роршайдера или ряд методов гидрофобно-гидрофильного баланса. Ввиду отсутствия теоретического обоснования таких методик, они не имеют предсказательной способности и не могут быть применены к различным экспериментам одинаково – это обязательное условие применения эмпирических методик.

Стоит отметить, что Роршайдер при разработке своей методики основывался на межмолекулярных взаимодействиях в системе сорбат-сорбент, что дает повод задаться вопросом об их теоретическом описании.

Существует ряд неэмпирических квантовохимических методов расчета энергии межмолекулярных взаимодействий, но эти методы удобны и точны для малых систем, при переходе к многоэлектронной системе происходит существенная потеря точности при допущениях и усреднениях, применяемых в расчетах, и усложнение самих расчетов. В таких случаях на помощь приходят полуэмпирические квантовомеханические методы, работающие намного быстрее, и применимые к большим системам; недостатком этих методов является необходимость введения экспериментальных данных, что делает их схожими со шкалой Роршайдера.

Мы предлагаем методику характеристики НФ по полярности и гидрофильности, который заключается в теоретическом описании межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Характеристики являются независимыми друг от друга; полярность представляет собой отношение полярного вклада энергии к неполярному, а гидрофильность показывает вероятность образования Н-связи между молекулой адсорбата и НФ. По данным параметрам строится карта селективности хроматографических фаз, по которой можно предсказать лучшее разделение того или иного класса веществ.

Для расчета по данной методике разработана компьютерная программа *Staphmap* для расчета характеристик селективности; программа полностью автоматическая, с возможностью проверки всех ступеней расчета и, в случае необходимости, правки данных.

Такой способ характеристики НФ может быстро и достаточно точно описать фазу, без необходимости проведения специального эксперимента; возможно использование полученных характеристик НФ для предсказания удерживания произвольных смесей органических веществ на этой НФ.

Кинетическая эффективность как метод оценки новых сорбентов на примере новых неподвижных фаз для газовой хроматографии

Курганов А.А., Ширяева Е.В., Королев А.А., Попова Т.П., Канатьева А.Ю.
ИНХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru

Оптимизация параметров хроматографических разделений является актуальной проблемой современной химии. В зависимости от задач, стоящих перед исследователем, параметры оптимизации могут различаться. Так, для аналитиков в реальной лабораторной практике одной из важнейших целей является достижение максимальной эффективности при минимальном времени анализа. В свою очередь, для производителей хроматографических материалов, а также для теоретических исследований, важно знать, каким образом изменяется эффективность системы с изменением параметров сорбента, его структуры и пористости.

Наиболее известным способом оптимизации является построение кривых Ван Деемтера/Голея, позволяющих получить корреляцию между ВЭТТ и скоростью потока подвижной фазы. С этим методом, однако, связаны такие сложности, как невозможность учета реальных ограничений системы, в частности, максимального допустимого давления; отсутствие информации о времени, затрачиваемом на анализ (кривая Ван Деемтера/Голея характеризует сорбент, а не реальную колонку); теоретически неограниченный верхний предел. Таким образом, кривая Ван Деемтера/Голея представляет собой характеристику потенциальной (максимальной) эффективности системы. Реально же достижимое число теоретических тарелок остается за пределами этого метода, равно как и длительность анализа. Решить эти задачи позволяет использование так называемых кинетических кривых, когда оптимизация разделения проводится с учетом реального давления в системе, длины колонки, характеристических размеров сорбента. Ранее авторами были предложены различные методы построения кинетических кривых [1, 2], позволяющие проводить оптимизацию по различным параметрам.

В настоящей работе рассмотрено применение метода кинетических кривых для сравнения новых полимерных неподвижных фаз для газовой хроматографии, полученных на основе различных полимеров: производных норборнадиенов, олигоэтиленгликоль диакрилатов различной молекулярной массы.

1. A. Kurganov, A. Kanateva, E. Yakubenko. Application of kinetic plots in gas and liquid chromatography for optimization of separation conditions. Journal of Separation Science. Vol. 39, Is. .1 (2016) 162-176

2. Kinetic performance of stationary phases for gas chromatography based on poly(oligoethyleneglycoldiacrylate) A. Korolev, V. Shyryayeva, T. Popova, A. Kanateva, A. Kurganov. Journal of Chromatography A, 1460 (2016) 147–152

Разработка и изучение свойств новых неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии с различной структурой цвиттер-иона

Коваленко И.В., Седов Я.Р., Чернобровкина А.В., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, iljakov@yandex.ru*

Для определения полярных соединений в различных объектах всё чаще используется метод гидрофильной хроматографии, обеспечивающий хорошую симметрию пиков, высокую селективность и эффективность разделения аналитов благодаря использованию полярных сорбентов с различными поверхностными функциональными группами. В настоящее время данных о влиянии структуры функционального слоя сорбента на удерживание аналитов в гидрофильном режиме недостаточно, поэтому изучение соответствующих закономерностей поможет определить пути управления селективностью и способствовать созданию новых неподвижных фаз с улучшенными характеристиками.

Среди существующих типов гидрофильных сорбентов цвиттер-ионные считаются универсальными, пригодными для высокоэффективного разделения веществ различных классов, а потому наиболее востребованными.

Целью работы являлось изучение влияния природы цвиттер-иона в структуре функционального слоя на хроматографические характеристики гидрофильных неподвижных фаз.

В ходе работы синтезировали два сорбента на основе силикагеля с пространственно удаленными ковалентно-привитыми глицином и таурином. Для оценки селективности и эффективности полученных фаз использовали модельные смеси сахаров, водорастворимых витаминов и аминокислот, установили оптимальные условия их разделения.

Модифицированный глицином сорбент продемонстрировал более высокую эффективность разделения нейтральных и цвиттер-ионных соединений по сравнению с таурин-замещенным аналогом. А более высокая его селективность в случае аминокислот обеспечила возможность разделения лейцина и изолейцина – незаменимых аминокислот, разделение которых на большинстве гидрофильных неподвижных фаз вызывает большие затруднения. Таким образом, простое и экспрессное прямое определение лейцина, изолейцина и валина в пищевых добавках реализуется в течение 6 минут на колонке размерами 100×3 мм при элюировании ацетонитрилом с добавкой фосфатного буферного раствора, pH 6,5, $\lambda_{\text{п}}=210$ нм. Смесь 7 сахаров, а именно рамнозы, ксилозы, фруктозы, глюкозы, сахарозы, лактозы и раффинозы, возможно разделить в течение 16 минут с эффективностью до 35000 тт/м при элюировании составом вода-ацетонитрил 10:90 об.%. Модифицированный таурином сорбент продемонстрировал более высокую эффективность разделения витаминов и более продолжительное время анализа: в оптимальных условиях разделение 7 витаминов (никотинамид, пиридоксин, рибофлавин, тиамин, никотиновая кислота, L-аскорбиновая кислота и цианокобаламин) было достигнуто в течение 13 и 8 минут на таурин- и глицин-замещенной фазах соответственно.

Применимость полученных сорбентов к анализу реальных объектов продемонстрировали на примере количественных анализов сладких напитков и пищевых добавок.

Ковалентные покрытия на основе ионных жидкостей для определения катехоламинов методом капиллярного электрофореза

Кравченко А.В.¹, Колобова Е.А.^{1,2}, Карцова Л.А.¹

*¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия*

*² ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова»
МЧС России, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kravchenko161216@gmail.com*

Активно развивающийся в последнее время метод капиллярного электрофореза (КЭ) превосходит высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) по эффективности, но имеет ограничения: сорбция основных аналитов на стенках капилляра и низкая УФ-концентрационная чувствительность. Для решения первой проблемы – предложены динамические и ковалентные покрытия. А использование различных вариантов внутрикапиллярного концентрирования позволяют решить вторую.

Роль модификаторов могут выполнить имидазолиевые ионные жидкости (ИИЖ). Ранее были изучены возможности ИИЖ в качестве добавок в фоновый электролит для формирования динамического покрытия. Однако необходимость его постоянного возобновления и недостаточная воспроизводимость параметров миграции потребовали другого способа модификации.

Таким образом, цель данного исследования – синтез ковалентного покрытия кварцевого капилляра на основе N-бутилзамещенной имидазолиевой ИЖ и выявление его аналитических возможностей при определении катехоламинов в образцах мочи.

Синтез ковалентных покрытий включал травление стенок капилляра, стадию силанизации с последующей функционализацией имидазолом и 1-бромбутаном.

При исследовании возможностей *on-line* концентрирования катехоламинов было показано, что факторы концентрирования достигали значений свыше 1000 в условиях свипинга в сочетании с электростекинг, где в качестве мицеллообразующего агента применяли додецилсульфат натрия.

Установленные на модельных системах закономерности были апробированы при анализе образцов мочи.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-03-00791-а с использованием оборудования Ресурсного Образовательного Центра по направлению «Химия» Научного Парка СПбГУ.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ БЕНАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ НА ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II)

Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.

*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург,
e-mail: biosphera@usfeu.ru*

В докладе систематизированы сведения об использовании бензазолилформазанов для определения ионов меди(II). Широкая вариабельность заместителей азогидразонной группировки и гибкость молекулы формазана обуславливают стойкий аналитический сигнал и возможность варьирования значения контрастности реакции комплексообразования ($\Delta\lambda = 80-250$ нм), что позволяет разработать эффективные подходы к определению содержания меди (II) в объектах окружающей среды с различным пределом обнаружения (ПрО). Так, 1-фенил-, 1-(2-гидрокси-4(5)-нитрофенил)-5-бензазолилформазаны могут быть использованы для фотометрического определения ионов меди(II) в широком интервале pH 4-10 с $\text{ПрО} = 0,005-0,01$ мг/дм³ при 3-5-кратном присутствии ионов никеля(II), цинка(II) и кадмия(II). Взаимодействие сульфифенилпроизводных бензазолилформазанов с ионами меди происходит в интервале pH 6-10, расширяя диапазон определения токсиканта от 0,05 до 1,5 мг/дм³.

Для экспресс-определения содержания меди в водных объектах с помощью тест-методов предпочтительнее использовать твердофазные носители с достаточной белизной, на поверхности которых после насыщения реагентами фиксируются яркие контрастные цветовые переходы в результате взаимодействия с определяемым компонентом. Отмечено, что высокоокрашенные сульфифенилзамещенные бензазолилформазаны, в отличие от нитрофенилпроизводных, более эффективно удерживаются на поверхности тканевых матриц из хлопковых, вискозных и поликапроамидных волокон, обеспечивая после взаимодействия с аналитом существенное батохромное изменение окраски твердофазного реагента ($\Delta\lambda = 90$ нм). Увеличение интенсивности окраски матрицы при повышении концентрации ионов меди позволило разработать методики определения металла на поликапроамидной и бязевой матрице с помощью 1-фенил-, 1-(4-сульфифенил)бензазолилформазанов с пределом обнаружения ионов меди(II) 0,05 мкг/см³.

Для повышения селективности и чувствительности определения токсикантов в природных и техногенных водах цветометрическим способом наиболее популярным является метод предварительного концентрирования ионов металлов на матрицу с последующей «проявкой» раствором реагента. Данный подход позволяет выделить следовые концентрации веществ из большого объема солевого раствора сложного состава, снизить пределы обнаружения, устранить полностью или значительно уменьшить влияние фоновых макроэлементов. Отмечено, что сорбция иона Cu(II) на поверхность тканевых матриц с дальнейшей «проявкой» растворами 1-(2-гидрокси-4(5)-нитрофенилпроизводных формазанов позволяет количественно определять содержание ионов меди(II) в водных растворах в концентрационных пределах 0,01-1,0 мг/дм³ с помощью имитационной цветовой шкалы. **Нижняя граница определения – 0,005 мкг/см³.** Продолжительность определения не превышает 15 мин. **Определению Cu(II) не мешают массовые концентрации Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) в соотношении 5:1.**

Таким, образом, показана возможность разработки индивидуального подхода к определению содержания определенных ионов токсичных металлов в водных средах за счет уникального сочетания органического реагента с высокими аналитическими характеристиками, матрицы-носителя и способа регистрации аналитического сигнала.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА

*Мошина Т.А., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.,
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург,
e-mail: biosphera@usfeu.ru*

На сегодняшний день спектрофотометрические методы определения ионов аммония в водных объектах остаются наиболее популярными. Однако, например, при определении содержания аммиака методом Несслера, основанного на образовании окрашенного коллоидного раствора при взаимодействии аммиака с щелочным раствором меркуриодида калия ($K_2[HgI_4]$), не только происходят потери анализа в результате частичного осаждения окрашенного комплекса, но и присутствие алифатических и ароматических окрашенных соединений, альдегидов и кетонов оказывает мешающее влияние.

Поэтому разработка экспресс-контроля аммиака на уровне его предельно допустимых концентраций остается актуальной задачей.

В докладе обобщены результаты исследований спектрофотометрического определения содержания аммиака в водных объектах с помощью 1-(2-гидрокси-4(5)-нитрофенил)-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазанатов никеля и цинка.

Высокоокрашенные внутрикомплексные соединения (ВКС) никеля(II) (λ макс. $\approx$ 510-515 нм) при взаимодействии с аммиаком образуют глубокоокрашенные аддукты, максимум поглощения которых лежит в области 680-720 нм. Состав аддукта в растворе установили двумя методами – методом изомольных серий и методом молярных отношений. Оба метода привели к одному результату – соотношение «ВКС : аммиак» составило 1:2.

Отмечено, что в аналогичных условиях определения глубокоокрашенные 1-(2-гидрокси-4(5)-нитрофенил)формазанаты цинка(II) (λ макс. $\approx$ 600–620 нм) вступают в лигандный обмен с аммиаком с образованием моно- и дианионов формазанов с максимумами поглощения в области 670–720 нм.

Установлены интервалы концентраций, в которых соблюдается закон Бера, рассчитаны параметры градуировочных графиков. Нижний предел обнаружения аммиака с использованием 1-(2-гидрокси-4(5)-нитрофенил)-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазанатов никеля и цинка составляет 0,007 и 0,05 мг/дм³, соответственно.

Изучена возможность разработки тест-метода анализа, позволяющего быстро и надежно оценить содержание аммиака на месте отбора проб без длительной пробоподготовки с целью оперативного принятия решения в условиях техногенного загрязнения среды. Оказалось, что при использовании в качестве матрицы-носителя отвержденного желатинового геля исследуемые ВКС не удерживаются на его поверхности, поэтому в качестве новых реагентов для модификации матрицы использовали 1-(4-сульфофенил)-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазаны, адсорбция которых сопровождается химическим взаимодействием с молекулами желатина. В результате проведенных исследований разработана методика визуального тест-определения аммиака, основанная на формировании в условиях определения ионизированной формы формазана в среде отвержденного желатинового геля с пределом обнаружения аммиака 0,05 мг/дм³.

Правильность определения в модельных растворах и реальных объектах доказана методом «введено-найдено». Метрологические характеристики свидетельствуют об их правильности и отсутствии систематических погрешностей.

Новый подход к определению тионитробензойных производных аминотиолов в человеческой плазме методом ВЭЖХ-УФ в сочетании с ионнообменной экстракцией

Никифорова К. А., Иванов А. В., Вирюс Э. Д.

ФГБНУ НИИ общей патологии и патофизиологии, Москва, niiorp@mail.ru

Гомоцистеин представляет собой серосодержащую непотеиногенную аминокислоту, имеющую структурное сходство с метионином и цистеином. В отличие от метионина и цистеина, гомоцистеин не включается в первичную структуру белков, однако, он может их модифицировать, связываясь с ними через цистеин и лизин. В последние годы в качестве фактора риска развития острых и хронических сосудистых заболеваний головного мозга стали активно рассматривать повышение в крови уровня гомоцистеина – гипергомоцистеинемии. Несмотря на то, что для определения тиолов и гомоцистеина сейчас активно применяют различные хроматографические методы, их использование в широкомасштабных клинических исследованиях сопровождается большими материальными затратами. Поэтому целью настоящей работы стало разработка доступного, простого и чувствительного способа определения аминотиолов в плазме крови методов высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с дериватизацией и твердофазной экстракцией.

Для дериватизации мы использовали дитионитробензойную кислоту. Обычная реакция с ней сопровождается большим количеством побочных продуктов, мешающих при ВЭЖХ-УФ. Реакцию дериватизации проводят, как правило, в щелочных условиях (pH 8,0), добавляя к реакционной смеси щелочной буфер. Однако, получаемая смесь имеет слишком высокую ионную силу, для очистки ионнообменной экстракцией. В нашем случае, дериватизацию проводили в ацетонитрильном растворе ДТНБ без добавки щелочного буфера, а полученную смесь пропускали через DEAE-целлюлозную фазу, повышая тем самым специфичность метода. Полученный элюент анализировали методом ВЭЖХ-УФ.

Разделение ТНБ-производных тиолов проводили на ВЭЖХ системе The Waters ACQUITY с UV-детектором (абсорбция 330 нм) с использованием колонки Agilent Poroshell 120 SB-C18 (2.7 м, 150*2,1 мм) с подключенной предколонкой Phenomenex SecurityGuard (картридж C-18, 4,0*2,0 мм). В колонку вводили по 10 мкл образца при потоке 0,2 мл/мин. В качестве раствора А выступал 0,1 М NH₄Ac с 0.12% (v/v) HCOOH, а раствора В – ацетонитрил. Хроматограммы получали при линейном градиенте элюции раствора В от 2.5% до 10% в течение 5 минут.

Для оптимизации и валидации предложенного подхода использовали плазму условно здоровых людей. Коэффициенты вариации для цистеина, глутатиона и гомоцистеина составили, соответственно, 0,83%, 4,2% и 2,66%. При этом почти треть в этот показатель вносит прибор (0,49%, 0,83%, 0,97%). Предел детектирования составил от 0,1 до 0,3 мкМ в зависимости от аминокислоты, а предел количественной чувствительности – от 0,5 до 1,5 мкМ в зависимости от аминокислоты.

Таким образом, предложенный метод обладает достаточной чувствительностью и практичностью и может быть использован для измерения ключевых биогенных аминотиолов для исследований и возможной диагностики патологических состояний различной этиологии.

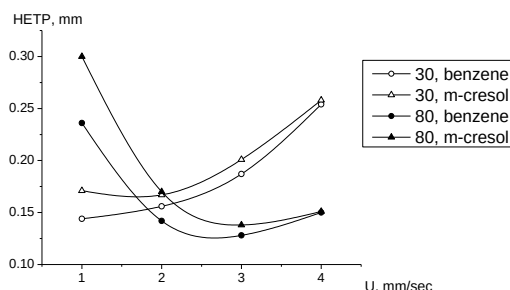
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ ВЭТТ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ ДЛЯ АНАЛИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ЛЕТУЧЕСТЬЮ*Овчинникова О.К., Родинков О.В., Москвин Л.Н.**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии**E-mail: ovchinnikova1295@mail.ru*

Отличительной чертой современной обращено фазовой ВЭЖХ является быстрое развитие высокотемпературного варианта этого метода. Повышение температуры дает положительный эффект сразу в нескольких аспектах и сопровождается снижением вязкости элюента и соответствующим ему уменьшением противодавления, повышением эффективности массообмена (снижением ВЭТТ) и увеличением элюирующей силы подвижной жидкой фазы, что позволяет в несколько раз снизить содержание в элюенте органического компонента. Однако, как нами было показано, ранее с увеличением доли воды в элюенте происходит неизбежное ухудшение смачиваемости гидрофобных сорбентов и, как следствие, образование стационарной газовой фазы в порах этих сорбентов [1]. В этом случае в зависимости от того, насколько сильно изолированы друг от друга поры, содержащие газовую фазу, повышение температуры будет либо уменьшать ВЭТТ, либо увеличивать ее за счет увеличения продольной диффузии в газовой фазе подобно тому, как это происходит в газовой хроматографии. Очевидно, что возможное негативное влияние от повышения температуры должно проявляться, прежде всего, в случае летучих аналитов со значимой концентрацией молекул в газовой фазе.

Цель настоящей работы – оценить влияние температуры на величину ВЭТТ для легколетучих (ароматические углеводороды) и менее летучих (фенолы) веществ. Исследования проводились на жидкостном хроматографе (SHIMADZU LC-20AB), снабженным спектрофотометрическим детектором с колонкой (2 см × 4 мм), заполненной силикагелем C₁₈ сорбентом (Pelliguard). Концентрации аналитов составляли 50 мг/л, длина волны детектора – 260 нм.

Установлено (рис.), что независимо от летучести аналитов повышение температуры с 30 до 80 °С приводит к двукратному уменьшению ВЭТТ при высоких скоростях элюента (15 % ацетонитрила), в то время как при низких скоростях повышение температуры оказывает отрицательное влияние за счет увеличения продольной диффузии.

На основании полученных результатов можно заключить, что стационарная газовая фаза находится в изолированных друг от друга порах сорбента.



[1] Москвин Л.Н., Родинков О.В. Жидкостно-газоадсорбционная хроматография // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 12, с. 1283-1288

Использование ди- и триаминов в гиперразветвленных слоях новых анионообменников для ионной хроматографии*Огородников Р.Л., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шнигун О.А.**МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва**E-mail: ogroman@mail.ru*

В последнее время большинство исследований в области ионной хроматографии (ИХ) направлены на создание новых неподвижных фаз, обеспечивающих эффективное и селективное разделение органических и неорганических анионов. Удобными с точки зрения практической реализации синтеза в лабораторных условиях являются химически модифицированные сорбенты, однако их разделяющая способность обычно ограничена набором стандартных неорганических анионов, а значения эффективности невысоки вследствие влияния неионообменных взаимодействий анионов с матрицей и диффузии в поры частиц сорбента. Ранее было установлено, что использование диаминов в разветвленном функциональном слое является перспективным подходом для снижения влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов и повышения селективности химически модифицированных сорбентов. В данной работе впервые предложено использование кватернизованных ди- и триаминов в гиперразветвленных слоях для повышения степени экранирования матрицы функциональным слоем и дальнейшего улучшения селективности.

С целью исследования влияния структуры и степени разветвленности ионообменного слоя на селективность сорбентов для ИХ синтезирован ряд анионообменников с гиперразветвленными функциональными слоями, полученными путем циклического повторения стадий алкилирования 1,4-бутандиолдиглициловым эфиром и аминирования метиламином полистирол-дивинилбензольной матрицы, содержащей вторичные аминогруппы. В данной работе каждый из трех аминов – этилендиамин, диэтилентриамин, 2,2-(этилендиамино)-диэтанол – использовали вместо метиламина в первом, втором или третьем функциональном слое, полученном в результате циклического повторения описанных выше реакций один, два и три раза, соответственно. Амины в полученных структурах кватернизовали двумя алкилирующими агентами различной гидрофильности — глицидолом и метилиодидом. В результате получены анионообменники, отличающиеся друг от друга степенью разветвленности функционального слоя, структурой амина во внешнем функциональном слое, количеством гидроксиэтильных радикалов в его структуре, а также гидрофильностью всего ионообменного слоя.

Полученные сорбенты протестированы в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности при использовании гидроксидного и карбонатного элюентов. Изучение шкал селективности разделения пяти стандартных и ряда слабоудерживаемых анионов показало, что переход от двух- к трехслойным гиперразветвленным структурам не влечет изменения селективности, а приводит только к увеличению ионообменной емкости сорбента. Установлено, что наибольшее влияние на селективность сорбентов оказывает природа кватернизирующего агента: наибольшим средством к однозарядным анионам характеризуются анионообменники с более гидрофобными функциональными группами, кватернизованными метилиодидом, тогда как наилучшая разделяющая способность и эффективность наблюдается для сорбентов, гидрофилизированных глицидолом.

Газохроматографическое определение полихлорированных бифенилов в растительных и трансформаторных маслах

Шатунова Т.В.¹, Плотникова К.А.², Первова М.Г.², Салоутин В.И.²

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, pervova@ios.uran.ru

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к группе стойких органических загрязнителей, мониторинг которых в воздухе, воде и почве является необходимым вследствие их высокой опасности для окружающей среды и здоровья населения. К возможным объектам нахождения ПХБ относится электротехническое оборудование: конденсаторы и трансформаторы, которые когда-то использовали ПХБ в качестве диэлектриков. После замены масел в таком оборудовании образуются отработанные масла, которые для дальнейшего использования необходимо проверять на содержание ПХБ. Кроме того, из-за аварийных ситуаций с трансформаторами или на производствах, использующих ПХБ, зарегистрировано несколько случаев попадания ПХБ в пищевые масла, что приводило к массовому отравлению людей, птиц и животных.

Определение ПХБ в маслах методом газовой хроматографии (ГХ) без предварительного извлечения и концентрирования соединений затруднено. Оптимальным способом извлечения и отделения ПХБ от компонентов масел является колоночная хроматография с различными сорбентами.

Целью настоящей работы является разработка методики газохроматографического определения ПХБ в маслах.

Для отработки методики использовали смесь ПХБ, состоящую из ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов. Количественную оценку проводили по методу внутреннего стандарта. В качестве стандартов использовали 4,4'-дифторбифенил и гексахлорбензол. С целью получения более надежных и адекватных результатов градуирование проводили по группам конгенов ПХБ.

Для извлечения ПХБ применяли колоночную хроматографию с комбинацией сорбентов: силикагель, сорбент, силикагель импрегнированный серной кислотой. В качестве сорбентов использовали полихром-1 (полимер на основе тефлона), полисорб-1 (сополимер стирола и дивинилбензола), флорисил (силикат магния), оксид алюминия. Для элюирования использовали гексан.

Показано, что при анализе модельных смесей растительного масла и ПХБ компоненты растительного масла адсорбируются и не мешают определению ПХБ. Процент извлечения ПХБ составляет 70-90 %.

При анализе модельных смесей трансформаторного масла и ПХБ системы сорбентов с использованием полисорба-1 и силикагеля не подходят для выделения ПХБ. При использовании систем сорбентов с флорисилом, полихромом-1 или оксидом алюминия процент извлечения ПХБ составляет в среднем 80 %. Наиболее приемлемым является использование системы сорбентов с полихромом-1. Минимальное определяемое содержание ПХБ в трансформаторном масле при анализе в условиях газовой хроматографии с электронозахватным детектированием составило 0,002 %.

**Влияние характеристик
полимерной матрицы на хроматографические свойства анионообменников
для ионной хроматографии**

Порукова Ю.И., Лошин А.А., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

E-mail: juliana.porukova@gmail.com

Ионная хроматография (ИХ) – лучший современный метод определения различных неорганических и органических соединений ионного характера. Для успешной реализации ионохроматографического разделения необходимо использование высокоэффективных и селективных неподвижных фаз. Одним из факторов, оказывающим значительное влияние на хроматографические свойства сорбентов, является природа матрицы и ее характеристики – диаметр частиц, площадь поверхности, пористость и т.д. В современной ИХ наибольшее распространение получили матрицы на основе органических полимерных материалов – сополимеров стирола или этилвинилбензола с дивинилбензолом с высокой степенью сшивки, определяемой содержанием дивинилбензола в полимеризационной смеси. Основным преимуществом таких матриц является стабильность в широком диапазоне pH (0-14), благодаря чему они могут использоваться в наиболее чувствительном варианте ИХ с подавлением фоновой электропроводности в сочетании с гидроксидными и карбонатными элюентами.

Современные методы получения органических полимерных матриц позволяют варьировать в широком диапазоне их характеристики, такие как диаметр и объем пор, размер частиц, площадь поверхности и степень сшивки сополимера. В литературе представлена информация о влиянии данных параметров на эффективность сорбентов на основе таких матриц при работе в варианте обращенно-фазовой хроматографии, однако аналогичные исследования для ионной хроматографии отсутствуют.

Целью данной работы являлось изучение влияния характеристик полистирол-дивинилбензольных (ПС-ДВБ) матриц на хроматографические свойства химически модифицированных анионообменников, полученных на их основе. В качестве способа модифицирования ПС-ДВБ была выбрана простая схема, включающая в себя ацилирование матрицы, восстановительное аминирование карбонильных групп, алкилирование полученных аминогрупп 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и дополнительное аминирование концевых эпоксидных колец третичным амином. Полученные анионообменники были протестированы в варианте ИХ с подавлением фоновой электропроводности при использовании гидроксидных и карбонатных элюентов. Для синтезированных сорбентов была оценена ионообменная емкость, а также эффективность и селективность при разделении семи стандартных анионов – фторида, хлорида, нитрита, бромиды, нитрата, фосфата и сульфата.

Фракционирование нефти и нефтяных остатков с использованием сверхкритического диоксида углерода

Припахайло А.В.^{1,2}, Магомедов Р.Н.², Марютина Т.А.^{1,2}

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, pripakhaylo.av@mail.ru*

²*ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым», г. Москва*

Сверхкритические флюиды (СКФ) находят широкое применение в процессах разделения и выделения различных веществ. В нефтяной отрасли сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) применяется для деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья, а также для очистки нефтешламов, парафинов и масляных фракций.

Весьма актуальной является задача разработки эффективного метода выделения асфальтенов из нефтяного сырья и фракционирования недистиллируемых остатков вакуумной перегонки с целью детального исследования состава и свойств узких нефтяных фракций. Основным недостатком традиционных процессов с применением легких н-алканов в качестве осадителей и растворителей является зависимость выхода и свойств выделяемых компонентов от молекулярной массы и числа атомов углерода в молекуле растворителя, а также не высокая скорость и эффективность разделения фаз, длительность процесса и требуемый существенный избыток растворителя к исходному образцу в случае выделения асфальтенов. Как следствие, это стимулирует поиск альтернативных растворителей и более эффективных осадителей для методов выделения фракций различных углеводородных компонентов из нефти и нефтяных остатков.

Применение СКФ для фракционирования нефти и нефтяных остатков должно позволить разделять компоненты нефти по молекулярной массе без воздействия высоких температур и вероятных деструктивных превращений, связанных с процессами дистилляции. Перспективно использование в процессе СФЭ сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂), являющегося эффективным анти-растворителем, в среде которого может происходить быстрая и прочная агрегация молекул асфальтенов с их последующим осаждением и разрушением нефтяной дисперсной системы. Добавление органических модификаторов в СК-СО₂ позволяет существенно увеличить его растворяющую способность, что открывает возможность регулировать выход выделяемых нефтяных фракций за счет изменения состава растворителя на базе СК-СО₂ при фракционировании нефтяных остатков.

В докладе показана возможность использования СК-СО₂ в качестве анти-растворителя для осаждения асфальтенов из состава нефти, а также СК-СО₂ в смеси с толуолом в качестве растворителя для фракционирования гудрона. В результате работы определены состав и свойства выделяемых фракций, а также установлено распределение групповых компонентов, металлов, серы и коксового остатка между узкими фракциями гудрона. На основании проведенных исследований оценены преимущества, недостатки и перспективы разработки методов фракционирования нефти и нефтяных остатков с использованием СК-СО₂.

Способ пробоподготовки водонефтяных эмульсий для их хроматографического анализа

Романова Ю.Н.^{1,2}, Мусина Н.С.^{2,3}, Марютина Т.А.^{2,3}

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, romanova-u@mail.ru*

² *ООО «Центр изучения и исследования нефти», Москва*

³ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

Изучение состава тяжелых нефтей является весьма актуальной проблемой. Это связано с тем, что на сегодняшний день запасы легких нефтей истощаются и перед нефтеперерабатывающими компаниями стоит задача вовлечения в переработку тяжелых высоковязких нефтей. Однако добыча таких трудноизвлекаемых нефтей обуславливается сильной обводненностью пласта, что приводит к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. Невозможность отделения воды от тяжелых высоковязких нефтей затрудняет определение их углеводородного состава хроматографическими методами. Перечисленные обстоятельства обуславливают наш интерес к изучению способов пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий для возможности определения их углеводородного состава хроматографическими методами.

В настоящей работе авторами предложен и апробирован способ пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий, характеризующихся высокой вязкостью (более 700 мм²/с при 100⁰С) и содержанием воды (более 50 %), для изучения их углеводородного состава. Показана принципиальная возможность определения углеводородного состава в устойчивых водонефтяных эмульсиях методом газовой хроматографии. Разработанный способ пробоподготовки заключается в добавлении к устойчивой водонефтяной эмульсии наноразмерного порошка и последующего волнового воздействия на смесь. В результате данной пробоподготовки от тяжелой высоковязкой нефти удастся отделить большую часть воды и подготовить нефтяной образец к анализу хроматографическими методами.

Получение полной информации об углеводородном составе тяжелых высоковязких нефтей различных месторождений позволит отыскать рациональные пути их дальнейшей переработки.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В АНАЛИЗЕ САПОНИНОВ ТЕРПЕНОВОГО РЯДА

Селеменев В.Ф., Мироненко Н.В.

*Воронежский государственный университет
natashamir@yandex.ru*

Возрастающее с каждым годом число синтетических препаратов не снижает перспективу использования природных соединений. Благодаря широкому спектру биологической активности (адаптогенное, антиоксидантное, противомикробное, диуретическое, гемолитическое, гипогликемическое и др. действия) лидирующее положение среди подобных веществ занимают тритерпеновые сапонины.

Единого подхода к идентификации и количественному анализу сапонинов в растительном материале и производимой из него продукции нет. Наиболее приемлемые для анализа подобных сложных соединений являются хроматографические методы, позволяющие не только отделить сапонины от сопутствующих продуктов, но и разделить их на индивидуальные близкие по структуре соединения. Несмотря на высокую эффективность ВЭЖХ в химическом анализе высокомолекулярных веществ остаются задачи, связанные с простым и оперативным контролем их присутствия в объекте и в этом случае наиболее приемлемым является метод тонкослойной хроматографии. Условия, рекомендованные для проведения подобных определений, существенно отличаются друг от друга. Объектом исследования являлся товарный образец сапонины Quillaia saponaria Molina производства Бельгия. Товарный образец сапонины представлял собой порошок светло-бежевого цвета, хорошо растворимый в спирте и воде, плохо – в хлороформе и этилацетате.

В ходе проведенных исследований установлено, что оптимальным детектирующим реагентом является 20% спиртовой раствор фосфорно–молибденовой кислоты. Коэффициент разделения зон индивидуальных гликозидов максимальный с использованием пластин марки «сорбфил». Выбор оптимальной элюирующей системы осуществляли на основании расчетных параметров: селективности разделения, высоты, эквивалентной теоретической тарелке, числа теоретических тарелок. Разделение сапонинов в системе бутанол-уксусная кислота–вода (4:5:1) наиболее эффективно, поскольку характеризуется большими значениями селективности разделения и числом теоретических тарелок, а также меньшей высотой теоретической тарелки. Полученные значения величин R_f позволили установить структуры индивидуальных гликозидов в суммарной фракции.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛЬДОНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Решетникова И.С., Углова В.З., Садов А.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов,
shtykovsn@mail.ru, SuminaEG@yandex.ru,

Мельдоний (3-(2,2,2-триметилгидразиния)пропионат, милдронат) является важнейшим и жизненно необходимым метаболическим средством, которое применяют при лечении ишемической болезни сердца и сосудов головного мозга, хронической сердечной недостаточности, ранее использовали в спортивной медицине. В связи с этим необходима разработка простых и эффективных хроматографических методов его выделения и определения в биологических объектах.

Цель настоящей работы состояла в оценке хроматографического поведения мельдония в методе тонкослойной хроматографии (ТСХ) на прямой фазе (Сорбфил) в водно-мицеллярных подвижных фазах (ПФ). Апробированы пластины Сорбфил на алюминиевой и полимерной подложках и установлено, что наиболее компактные хроматографические зоны мельдония образуются при использовании пластин на полимерной подложке. В качестве ПФ апробированы водно-мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащие анионное (додецилсульфат натрия, ДДСNa), катионное (бромид цетилпиридиния, ЦПБ) и неионное (Тритон X-100, TX-100) ПАВ. Найдено, что независимо от концентрации ДДСNa и TX-100 зоны мельдония остаются на линии старта. В мицеллярной фазе, содержащей ЦПБ, значение подвижности (R_f) мельдония равно $0,48 \pm 0,02$ при оптимальной концентрации катионного ПАВ $6,0 \cdot 10^{-2}$ М (область ККМ-2). Установлено, что линейная зависимость площади хроматографических зон для мельдония соблюдается в интервале его содержания 2,0 – 15 мг/мл. Коэффициент корреляции равен 0,991.

Для повышения чувствительности определения мельдония изучена возможность его сорбционного концентрирования на магнитных наночастицах (МНЧ) магнетита, модифицированных катионами цетилпиридиния. Найдены оптимальные условия модифицирования магнетита, определены значения дзета-потенциала модифицированных МНЧ при различных значениях pH среды. При выборе оптимальных условий сорбции и концентрирования мельдония на модифицированных МНЧ изучено влияние pH среды, времени перемешивания в ультразвуковой ванне, содержащей разные концентрации мельдония и массу сорбента и рассчитаны степени извлечения (R) в зависимости от указанных условий. Установлено, что оптимальная величина R достигается в области pH 5,0, времени перемешивания в ультразвуковой ванне 60 мин и массе сорбента – 2,0 мг. Полученные оптимальные условия концентрирования будут применены для определения мельдония методом ТСХ в сочетании с концентрированием МНЧ в лекарственных препаратах и биологических жидкостях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-99704

Индексация удерживания три-, ди- и моноацилглицеролов в растительных маслах и животных жирах

Туртыгин А.В., Дейнека В.И.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород,
issanea@mail.ru*

Растительные масла относятся к числу основных питательных веществ, необходимых для функционирования организма человека. Основной компонент растительных масел – триацилглицерины (ТАГ), которые могут различаться типом радикалов высших жирных кислот, которые и определяют пищевую ценность и биологическую активность масел. Состав масел может быть определен неразрушающим методом, методом обращённо-фазовой хроматографии. Основная проблема определения масла – его многокомпонентность. Так, если в составе масла принимают участие три высшие жирные кислоты, то число различных видов ТАГ равно 10 (без учета положения радикалов в структуре), и оно практически удваивается при добавлении еще одной кислоты. Понятно, что даже в случае высокоэффективной жидкостной хроматографии возникают проблемы в разделении и идентификации ТАГ обычных многокомпонентных масел. Проблема частично решается гидролизом масла и определением самих жирных кислот (или их метиловых эфиров). Но при такой процедуре возможны (и реально обнаруживаются по публикациям) потери химически лабильных кислот и утрачивается трудно поддающаяся фальсификации информация по распределению радикалов высших жирных кислот по видам ТАГ.

Для определения компонентов сложных смесей в газовой хроматографии Ковачем в 1958 году была предложена знаменитая система индексации – «индексы Ковача», в которой удерживание определяемых соединений смеси оценивалось по шкале удерживания *n*-алканов. В жидкостной хроматографии также были предложены однопараметрические варианты индексации, включая «эквивалентные углеродные числа» (ЭУЧ) для ТАГ. Однако воспроизводимость ЭУЧ чисел ограничена одним составом подвижной фазы, одной температурой и одной маркой стационарной фазы, поэтому ее использование весьма ограничено, особенно если учесть неидеальную воспроизводимость сорбционных свойств даже для одной марки стационарной фазы из различных партий.

Разработанная в настоящей работе двухпараметрическая индексация в рамках метода относительно анализа удерживания свободна от многих недостатков однопараметрических методов, намного более воспроизводима и часто может включать стационарные фазы различных производителей. Необходимость двухпараметрической индексации связана с различной зависимостью удерживания сорбатов при изменении их гидрофильности и гидрофобности. В работе представлены уравнения относительного удерживания для ряда обычных ТАГ, показана эффективность их применения для анализа масел.

Особое внимание уделяется точке конвергенции и ее использования для подсчета числа неопредельных связей в молекуле. Показана эффективность инкрементного подхода, позволяющего проводить компьютерное моделирование многокомпонентных хроматограмм, и выполнять идентификацию состава ТАГ масел, и даже проводить прогностические расчеты инкрементов при заданном типе изменения структуры радикалов кислот. Учет нестатистического распределения радикалов высших жирных кислот по положениям в ТАГ предложено проводить по векторной многомерной модели по отклонению углов векторов от стандартного характеристического направления опорного вектора.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ СО СМЕШАННЫМ МЕХАНИЗМОМ УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ТАНДЕМНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Фалёв Д.И., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Овчинников Д.В.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск,
danil-man2@mail.ru*

Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТТ) широко распространены в природе, являясь вторичными метаболитами растений. Они представляют большой интерес как биологически активные вещества и сырье для получения широкого круга лекарственных препаратов.

При определении ПЦТТ основной проблемой является большое различие в полярности между кислотами (бетулиновой, олеаноловой и урсоловой) и диолами (бетулином, ээритродиолом и уваолом) с одной стороны и моноолами (лупеолом, α -амирином и β -амирином) с другой, в результате чего увеличивается продолжительность анализа при использовании классической обращенной неподвижной фазы. Хорошей альтернативой является применение неподвижной фазы со смешанным механизмом удерживания, в качестве которой нами использована WAX-1 (Thermo, США), сочетающая удерживание по обращенно-фазовому, гидрофильному и анионообменному механизмам.

В настоящем исследовании изучено влияние ионной силы, pH и состава подвижной фазы на разделение аналитов. Предложен экспрессный и высокочувствительный способ определения десяти ПЦТТ в экстрактах растительного сырья, основанный на сочетании хроматографического разделения с tandemным масс-спектрометрическим детектированием, и позволяющий сократить время анализа до 5 минут. Разработанный подход апробирован на реальных объектах - экстрактах коры растений и кожуры ягод (рисунок).

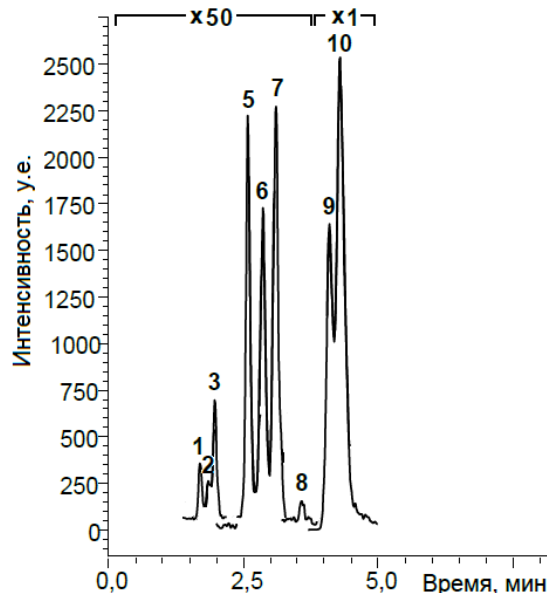
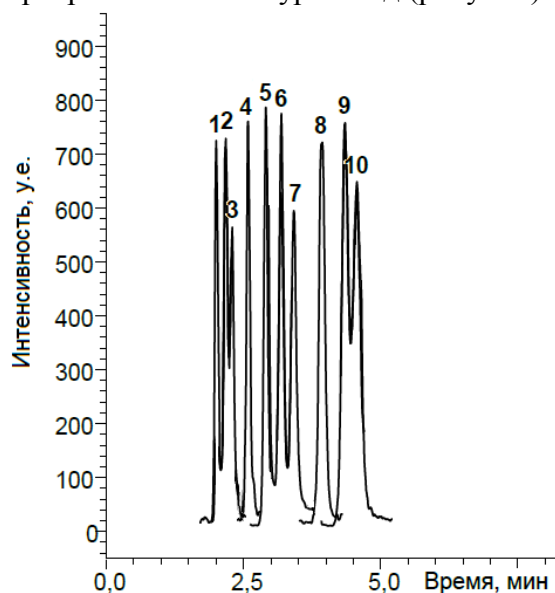


Рисунок 1. ВЭЖХ-МС/МС хроматограмма стандартной смеси ПЦТТ

Рисунок 2. ВЭЖХ-МС/МС хроматограмма экстракта кожуры брусники

(1 - бетулин, 2 - ээритродиол, 3 - уваол, 4 - фриделин, 5 - лупеол, 6 - α -амирин, 7 - β -амирин, 8 - бетулиновая кислота, 9 - олеаноловая кислота, 10 - урсоловая кислота)

Контроль содержания бисфенола А в эпоксидных смолах с применением МС-ВЭЖХ и ТСХ

Хорохордина Е.А., Хорохордин А.М., Рудаков О.Б.

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, chorochordina@mail.ru

Бисфенол А (БФА) широко применяется в промышленности при получении эпоксидных смол (ЭС), а также при получении жесткого поликарбонатного пластика.

ЭС в строительстве находят применение в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, связующих для армированных пластиков, в лакокрасочных материалах, стеклопластике, для изготовления наливных полов. Поликарбонатный пластик, в свою очередь, используется для изготовления разнообразной тары для пищевых продуктов – детских бутылочек, бутылок для воды и напитков. В этих изделиях и строительного, и пищевого назначения возможно наличие свободного БФА. Установлено вредное влияние его на здоровье человека.

Для определения БФА в пластиковой таре, предназначенной для пищевых продуктов, разработана методика с помощью МС-ВЭЖХ [1]. Хроматографирование проводили в условиях ОФ ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Shimadzu, колонки InertSustain C18 (зернение 5 мкм, длина 150 мм, диаметр 4,6 мм) (Япония). Объем вводимой пробы 10 мкл. Масс-спектрометр MS/MS ABSciex 5500 QQQ. Источник ионизации – ESI, режим отрицательных ионов, спрей – 4 кВ. Температура сопла (IS) 400 °С. Подвижная фаза: ацетонитрил – вода, градиент.

Анализ ряда образцов типичной пластиковой тары показал значительное содержание БФА в отдельных пробах. В этих образцах содержание БФА превышало установленное для него значение миграции из материала 0,6 мг/кг, в других образцах количество свободного БФА колебалось от следовых количеств до 0,05 мг/кг.

Метод МС-ВЭЖХ более пригоден для арбитражных определений из-за дороговизны оборудования и высоких требований к квалификации оператора. Вместе с тем востребованными остаются бюджетные методы контроля содержания БФА в цеховых лабораториях и в рутинном мониторинге. Для анализа ЭС марки ЭД-20 на наличие БФА разработаны бюджетные гибридные способы, сочетающие ТСХ и цифровую цветометрию (ЦЦМ). ТСХ проводили на силикагеле марки Sorbfil, подвижная фаза хлороформ – этилацетат – уксусная кислота (50:50:1). Для проявления хроматографических пятен БФА применяли 2 реакции, типичные для фенолов, после чего регистрировали цифровые изображения пластины с применением бытового сканера [2]. Еще одним достаточно эффективным способом контроля свободного БФА, использованного в исследовании динамики процесса отверждения ЭС является ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье.

Литература

1. Чан Хай Данг, Хорохордина Е.А., Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015, №11. С. 94-98.
2. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Рудакова Л.В. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016, Т. 16, №5. С. 686-694.

Изучение свойств нового сорбента для гидрофильной хроматографии, полученного с использованием мультикомпонентной реакции Уги

Чикурова Н.Ю., Чернобровкина А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, E-mail: chikurova.nu@yandex.ru*

Гидрофильная хроматография пользуется всё большей популярностью при определении полярных соединений, поскольку обеспечивает альтернативную обращённо-фазовой ВЭЖХ селективность и высокую эффективность разделения полярных веществ. В настоящее время нет достаточного разнообразия сорбентов, позволяющих разделять сложные смеси биологически активных соединений, а также не полностью ясны реализуемые механизмы удерживания. Поскольку селективность разделения в первую очередь определяется строением и природой функциональных групп сорбента, разработка новых неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии и изучение их свойств является актуальной научной задачей.

Традиционные способы закрепления функциональных групп на поверхности силикагелевой матрицы включают несколько последовательных стадий ковалентного модифицирования, протекающих при повышенной температуре в течение нескольких часов; таким образом, процесс синтеза является длительным и часто трудоёмким.

В работе предложено и впервые проведено ковалентное модифицирование аминопропилсиликагеля полярными фрагментами с использованием мультикомпонентной реакции Уги, которая характеризуется быстротой протекания и мягкими условиями проведения. Преимуществом этой мультикомпонентной реакции является возможность получения огромного числа производных в одну стадию из простых исходных соединений в простых условиях. Таким образом, использование большого разнообразия недорогих и доступных исходных веществ открывает возможность закрепления различных полярных групп на поверхности матрицы и управления селективностью получаемых сорбентов.

Полученный сорбент продемонстрировал высокую селективность и эффективность разделения биологически активных соединений, а также лучшую форму пиков полярных аналитов (коэффициенты асимметрии в диапазоне 1,1-1,5) по сравнению с немодифицированным аминопропилсиликагелем. С использованием колонки размерами 3×100 мм возможно разделить 5 сахаров: фруктозу, глюкозу, сахарозу, мальтозу и лактозу — за 5 минут с эффективностью до 34000 тт/м при составе подвижной фазы 25/75 об.% H₂O/CH₃CN и рефрактометрическом детектировании, а также 7 водорастворимых витаминов: никотинамид, пиридоксин, рибофлавин, тиамин, цианокобаламин, никотиновую и аскорбиновую кислоты — за 10 мин с помощью градиентного элюирования подвижной фазой состава 100мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор, pH 5,4/CH₃CN; $\lambda_{\text{п}}=270$ нм. Количественный анализ сладких напитков и БАД на содержание сахаров и витаминов соответственно, а также использование метода «введено-найдено» подтвердили применимость полученного сорбента к анализу реальных объектов.

Сравнение разделения энантиомеров сложных органических молекул с хиральными селекторами на основе полисахаридов и макроциклических антибиотиков*Шаповалова Е.Н., Федорова И.В., Голубова А. Д., Комайко А.И.**Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва e-mail : shapovalova_e_n@mail.ru*

Создание и изучение новых фармацевтических препаратов - одна из наиболее важных и интересных задач в области органической, медицинской, аналитической химии и фармацевтики. Во многих случаях синтетические препараты содержат в своей структуре один или несколько хиральных центров, и могут существовать в виде двух или нескольких пространственных изомеров. Фармакологическая активность энантиомеров различна, и один из них может проявлять негативное воздействие на человека. Возникает задача разделения энантиомеров, и лучший метод для ее решения ВЭЖХ на сорбентах, модифицированных хиральными селекторами. Наиболее универсальными хиральными селекторами являются производные целлюлозы и макроциклические антибиотики. Цель данной работы – выбор условий разделения энантиомеров нового препарата против вируса клещевого энцефалита 8-(4-((4-хлоробензил)окси)фенил)-3-(2,4-диметоксифенил)-6-оксо-2,3,4,6,7,8-гексагидро-пиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазен-9-карбонитрила (вещество А) и антиракового препарата 5-(4-хлорфенил)-N-((5-(гидроксиметил)-4-метилтиазол-2-ил)-(пипиридин-2-ил)метил)-1Н-пиррол-2-карбоксамида (вещество Б). Для исследования использовали селекторы: 3,5-диметилфенилкарбамат целлюлозы (колонка Chiralcel OD) и макроциклический антибиотик эремомицин (колонка Nautilus-E). На колонке Chiralcel OD разделение проводили в нормально-фазовом режиме, энантиомеры элюировали смесями гексан-изопропанол с добавкой триэтиламина или гексан-изопропанол-этилацетат. Содержание изопропанола варьировали от 2 до 70%. Энантиомеры вещества Б на данной колонке не делятся. Энантиомеры вещества А на данной колонке удалось разделить с разрешением около 1 при элюировании подвижной фазой: гексан: изопропанол : этилацетат (). На колонке Nautilus-E Разделение энантиомеров вещества А проводили в полярно-органическом и обращенно-фазовом режимах. Энантиоразделения этого препарата достигли в ОФ режиме хроматографии. В качестве ПФ использовали смеси раствора дигидрофосфата аммония или уксусной кислоты с органическими растворителями (метанол, ацетонитрил и изопропанол). Энантиомеры вещества Б на данной колонке успешно разделили в полярно-органическом режиме при элюировании смесью метанола и иопропанола, лучшее их разделение при элюировании смесью метанол: изопропанол (70:30). Таким образом, по отношению к веществу А лучшей энантиоселективностью обладает 3,5-диметилфенилкарбамат целлюлозы, а к веществу Б – эремоммицин.

Авторы благодарят сотрудников кафедры органической химии (Осолодкина Д.И., Палюлина В.А., Куркина А.В., Белова Д.С.) за предоставленные вещества.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОВАЛЕНТНО-ПРИВИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Яндукин Ю. А., Чернобровкина А.В., Смоленков А. Д., Шнигун О. А.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия E-mail: yurayandukin@yandex.ru*

В настоящее время определение биологически активных соединений в лекарственных препаратах, продуктах питания и напитках является актуальным направлением в аналитической химии. В последние годы активно развивается метод гидрофильной хроматографии, сочетающий в себе черты основных методов ВЭЖХ и применяемый для определения полярных соединений. Как правило, селективность разделения в большей степени зависит от природы и строения функциональных групп сорбента, поэтому разработка новых сорбентов для гидрофильной хроматографии, а также поиск способов управления их селективностью является перспективной научной задачей.

В работе предложены и синтезированы три сорбента для гидрофильной хроматографии на основе аминированного силикагеля с различной структурой ковалентно-закрепленного полимерного функционального слоя: 1 - с разветвленным полиэтиленимином (ПЭИ), 2- с ПЭИ, гидрофилизованным глицидолом; 3 - с ПЭИ, сшитым 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром. Сравнение хроматографических характеристик таких неподвижных фаз позволит выявить пути управления селективностью и эффективностью при разработке гидрофильных материалов для разделения полярных веществ.

Все три полученных сорбента продемонстрировали высокую эффективность и селективность разделения модельной смеси 7 водорастворимых витаминов (никотинамид, пиридоксин, рибофлавин, тиамин, цианокобаламин, никотиновая и аскорбиновая кислоты). Времена удерживания уменьшались в ряду: гидрофилизованный ПЭИ > разветвленный ПЭИ > сшитый ПЭИ - и составили 14, 13 и 9 мин, соответственно, при градиентном элюировании смесью 100 мМ ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 5,8 и ацетонитрила, $\lambda_{\text{погл}}=270$ нм. Большую эффективность разделения витаминов и сахаров (до 30000 тт/м) и хорошую симметрию пиков продемонстрировал модифицированный глицидолом сорбент. Время анализа смеси 5 сахаров (рибоза, фруктоза, глюкоза, сахароза, лактоза) не превышает 9 минут при составе подвижной фазы: 12% воды, 88% ацетонитрила (размеры колонки: 3×100 мм) и рефрактометрическом детектировании.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНАНОВ- АНТИОКСИДАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Д.В. Яшунский¹, А.Я. Яшин², А.Н. Веденин², Б.В. Немзер³, Н.Э. Нифантьев¹, Я.И. Яшин²

¹ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 47; yashunsky1959@yandex.ru

²Международный Аналитический Центр, Компания «Интерлаб», Москва, Россия

³University of Illinois at Urbana-Champaign, 905 S. Goodwin Ave, Urbana, IL 61801, USA

Лигнаны – природные полифенольные соединения, структурной характеристикой которых является наличие спаренных фенилпропаноидных блоков между бета-положением в цепи пропана. Кроме димерных лигнанов встречаются тримерные и тетрамерные, они называются олиголигнанами. Лигнаны встречаются как в свободном виде, так и в гликолизированном. Лигнаны находятся во всех частях деревьев. В последние годы определено содержание лигнанов в пищевых продуктах, в зернах, злаковых культурах, фруктах, овощах, ягодах, орехах. Всего идентифицировано сотни разных лигнанов. Самые распространенные этой группы, обнаруженные в пищевых продуктах: секоизоларицирезинол, пиноресинол, ларисирезинол, матаирезинол, сирингаресинол и другие.

Под действием микрофлоры кишечника некоторые из лигнанов превращаются в энтеродиол и энтеролактон, которые обладают выраженным противораковым и другими фармакологическими эффектами. В последние годы интерес к лигнанам сильно возрос в связи с тем, что многочисленные эпидемиологические исследования показали, что регулярное потребление лигнанов благоприятно влияет на здоровье человека и снижает риск онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний.

Разработаны методы экстракции и анализа лигнанов, с помощью которых определены лигнаны в пищевых продуктах и создаются национальные базы данных содержания лигнанов в пище (США, Канада, Япония, Испания, Голландия, Финляндия). Для анализа используются в основном хроматографические методы: газовая, высокоэффективная жидкостная, сверхкритическая флюидная, тонкослойная хроматография, для идентификации используют МС детекторы. Для выделения в чистом виде применяются препаративные методы хроматографии: флеш-хроматография, колоночная хроматография и противоточная хроматография. Больше всего обнаружено лигнанов в семенах льна, кунжута, злаках, некоторых овощах, фруктах, ягодах.

Приведенные в докладе данные показывают, что лигнаны как сильные антиоксиданты, наряду с флавоноидами, фенольными кислотами и другими полифенольными антиоксидантами должны быть в диете человека для сохранения здоровья и профилактики от опасных заболеваний. Лигнаны должны включаться в рацион лечебного, спортивного и функционального питания. Сведения о содержании лигнанов в пище и их влиянии на здоровье человека должны быть известны населению страны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-50-00126).

Новый потенциометрический метод исследования антирадикальной емкости*Газизуллина Е.Р., Давлетчурина А.Г., Герасимова Е.Л., Матерн А.И., Иванова А.В.***ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет, 620002****Екатеринбург,****ул. Мира, 19. E-mail: a.v.ivanova@urfu.ru**

Образование активных форм кислорода в организме человека связано с процессами генерирования свободных радикалов, которые в избыточном количестве могут привести к возникновению многих заболеваний. Ингибиторами радикальных реакций являются вещества антиоксиданты, способные взаимодействовать с ними с образованием неактивных продуктов. Поэтому особое внимание уделяется разработке методов исследования антирадикальной емкости (АРЕ) синтетических и природных соединений. Существующие прямые методы исследования АРЕ достаточно информативны, однако сложность методики, невозможность проводить исследования АРЕ окрашенных образцов, использование сильных окислителей ограничивает возможность применения этих методов для ряда объектов. Поэтому существует необходимость в разработке более простого, экспрессного и универсального метода.

В работе впервые предложен потенциометрический метод исследования АРЕ с использованием модели 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид (ААРН) в качестве источника пероксильных радикалов¹. Установлены закономерности изменения окислительно-восстановительного потенциала системы на разных стадиях процесса анализа. Источником информации об АРЕ служит резкое изменение потенциала при добавлении антиоксидантов в раствор ААРН вследствие протекания реакции и дальнейшее увеличение потенциала после полного окисления антиоксидантов образца радикалами. АРЕ оценивали как произведение скорости генерирования пероксильных радикалов на период индукции, то есть время полного расходования антиоксиданта в реакционной смеси. В рамках данной работы было проведено исследование кинетики генерирования пероксильных радикалов на модели термического распада молекулы ААРН потенциометрическим методом с использованием $K_4[Fe(CN)_6]$. Определение скорости генерирования пероксильных радикалов проводили по изменению потенциала вследствие протекания реакции между пероксильными радикалами и комплексом железа². Скорость генерирования пероксильных радикалов составила $(1,99 \pm 0,02) \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, а константа скорости генерирования - $(0,99 \pm 0,01) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Полученные данные коррелируют с литературными.

Исследована АРЕ модельных растворов индивидуальных антиоксидантов и их смесей: аскорбиновая кислота, глутатион, цистеин, флороглюцин, пирогаллол, пирокатехин использованием нового потенциометрического метода. Достоверность получаемых результатов подтверждена методом «введено-найдено», а также известным спектрофотометрическим методом с использованием стабильного радикала ДФПГ.

Разработанный новый потенциометрический метод является достаточно информативным, экспрессным и перспективным для анализа пищевых и биологических объектов, объектов фармации.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-13-00008.

1. Заявка на изобретение № 2015157500 «Способ определения антиоксидантной активности с использованием радикальных инициаторов». Авторы: Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Матерн А.И. Дата приоритета 31.12.2015.

2. А. В. Иванова, Е. Л. Герасимова, Е. Р. Газизуллина, А. Н. Козицина, А. И. Матерн. Исследование кинетики термического распада 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида потенциометрическим методом с использованием комплексов металлов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, № 2, с.419-424.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ДИФфуЗИОННЫХ ЗАДАЧ С ПОДВИЖНОЙ ГРАНИЦЕЙ

Гунцов А.В., Хлынова Н.М.

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, avgun@mail.ru

Электрохимические методы анализа широко используются для анализа и контроля различных веществ. При использовании твердых электродов на поверхности рабочего электрода наиболее часто происходят процессы роста, либо растворения микроколичеств осадка. Диффузионные процессы роста (и растворения) микроколичеств осадка в виде зародышей или сплошной тонкой пленки относятся к диффузионным задачам с подвижной фазовой границей. Если закон изменения положения фазовой границы заранее неизвестен, то в этом случае диффузионная задача представляет собой задачу Стефана. Нами разработан квазистационарный метод решения задачи Стефана, получены уравнения вольтамперограмм, амперограмм и хронопотенциограмм для процессов роста (либо растворения) микроколичеств осадка в виде полусферических зародышей, а также в виде сплошной тонкой пленки.

Из анализа уравнений вольтамперограмм, которые характеризуют стадию электрорастворения осадка следует, что эти уравнения, содержат параметры зависящие от условий проведения электронакопления – времени и потенциала стадии электронакопления. Главными из них являются величина радиуса зародыша R_0 , который представляет собой начальное значение радиуса зародыша на стадии электрорастворения. Начальное значение толщины сплошной тонкой пленки на стадии электрорастворения определяется её конечной толщиной на стадии электронакопления.

Таблица 1 Растворение зародышей осадка

Обратимый электродный процесс	Необратимый электродный процесс
Вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала	
Радиус зародыша	
	
2) Уравнение вольтамперной кривой	
	

Таблица 2 Рост зародышей осадка

Режим электролиза	Обратимый электродный процесс	Необратимый электродный процесс
Потенциостатический ($\eta = \text{const}$)		
Потенциодинамический ($\eta = \text{wt}$)		

Из таблиц 1 и 2 можно получить аналитическую зависимость тока пика I_p вольтамперограммы от концентрации C_0 – концентрации ионов определяемого вещества.

Нами получены экспериментальные данные, которые согласуются с предлагаемыми теоретическими выводами.

Аналитические возможности амперометрических сенсорных платформ на основе наноструктурированных оксидов марганца

Ермаков С.С., Николаев К.Г., Толстой В.П., Гулина Л.Б.

ФГБОУ «Санкт-Петербургский государственный университет»,

s.ermakov@spbu.ru

Одной из химических методик синтеза наноструктур является интенсивно развиваемая в последние 10-15 лет методика последовательной химической сборки. Как известно, последовательная химическая сборка слоя на поверхности подложки проводится с точностью задания его толщины на уровне одного монослоя. Такой способ модификации электрода может быть выполнен при наличии на поверхности подложки необходимого числа активных центров, которые могут вступать в реакции с реагентами с образованием слоя и каждый новый синтезированный слой должен проявлять свойства реакционно-способной подложки при синтезе слоев на последующих циклах обработки. В настоящее время имеется большое количество публикаций, в которых модификаторами электродов (сенсорной платформой) в электрохимических сенсорах являются наноструктуры, синтезированные методом послойной химической сборки, а именно методом ионного наплавления [1]. Синтез методом ионного наплавления проводят из разбавленных растворов солей, что открывает новые возможности для послойного синтеза, поскольку количество таких реагентов велико и синтез может быть проведен, как правило, при комнатной температуре, что дополнительно расширяет круг используемых реагентов и электродных материалов.

Среди наноматериалов для создания сенсорных платформ наблюдается устойчивый тренд в сторону использования для этих целей переходных металлов, их оксидов и сплавов. В первую очередь это связано с высокой стоимостью сенсоров на основе благородных металлов, что делает невозможным использование таких датчиков для массовых измерений. Среди оксидов переходных металлов наиболее перспективными наноматериалами являются оксиды марганца, что обусловлено их биосовместимостью, низкой стоимостью и несколькими степенями окисления металла, обуславливающих возможность работы в различных областях потенциалов. Кроме того, оксид марганца является катализатором разложения пероксида водорода. Благодаря кристаллической структуре оксида марганца возможно включение в его кристаллическую решетку различных ионов, например, Ag (I) и Cu (II) и их оксидов. Введение в состав сенсорной платформы таких модификаторов позволяет использовать ее не только для бесферментного определения пероксида водорода, но и для определения содержания ультрамикроколичеств тиолов, аминокислот и йодид-ионов. Низкие пределы обнаружения этих аналитов (до 10^{-10} М) позволяют проводить сильное разбавление биологических жидкостей, устраняя тем самым матричное влияние.

1. Ermakov, S.S., K.G. Nikolaev, and V.P. Tolstoy, *Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential*. Russian Chemical Reviews, 2016. **85**(8): p. 880.

Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры в анализе лекарственных препаратов

Р.А. Зильберг, Ю.Р.Проворова, Э.И.Максютова, А.В.Сидельников, В.Н. Майстренко
Башкирский государственный университет, г. Уфа, ZilbergRA@yandex.ru

Многие синтетические лекарственные соединения существуют в виде двух или нескольких энантиомеров. Однако их фармакологическая активность обычно связана с действием лишь одного энантиомера. Другие или проявляют менее выраженное действие, или совсем не активны, например, в случае пропранолола фармакологическая активность S-энантиомера примерно в 100 раз выше, чем R-энантиомера, что стимулирует развитие исследований по распознаванию и определению энантиомеров в лекарственных средствах. Для решения подобных задач обычно применяют методы хроматографии и капиллярного электрофореза, масс-спектрометрии и др. Проводятся также исследования по дискриминации аналитических откликов оптических антиподов лекарственных соединений с целью создания энантиоселективных электрохимических сенсоров (ЭЭС) и сенсорных систем типа «электронный язык». Среди ЭЭС интерес представляют вольтамперометрические энантиоселективные сенсоры, более чувствительные и универсальные по сравнению с потенциометрическими. Однако они характеризуются относительно низкой селективностью, поскольку потенциалы пиков окисления (восстановления) на вольтамперограммах и величины аналитических сигналов для многих энантиомеров лекарственных соединений незначительно отличаются между собой. Для более надежного распознавания энантиомеров в лекарственных средствах используют методы хеометрики.

В настоящей работе изучены возможности энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров модифицированных урацилом, меламинам и циануровой кислотой для распознавания энантиомеров пропранолола. Сами по себе эти соединения не образуют оптических изомеров, но их супрамолекулярные структуры проявляют эффект хиральности в тех случаях, когда формируются на электродной поверхности и могут принимать одну из двух возможных ориентаций с образованием R- и S-доменов. Установлено, что при модифицировании угольно-пастового электрода (УПЭ) урацилом супрамолекулы последнего образуют с энантиомерами пропранолола комплексы с участием водородных связей. При этом S-пропранолол образует две связи (О-урацил и N-урацил), а R-пропранолол – только через атом кислорода, что отражается не только на потенциалах пиков энантиомеров пропранолола, величинах токов и форме вольтамперограмм, но и на чувствительности электродов по отношению к энантиомерам пропранолола. Для более надежного распознавания энантиомеров в лекарственных средствах использовали методы хеометрики. В частности, хеометрическая обработка вольтамперограмм методом главных компонент позволяет представить вольтамперограммы точками, группирующимися в пространстве в виде кластеров, соответствующих различным энантиомерам. Кластеры вольтамперограмм на плоскости главных компонент не пересекаются между собой и число правильно идентифицированных образцов достигает 100%.

Таким образом, эффективные энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры для оценки энантиомерной чистоты лекарственных средств могут быть получены на основе электродов модифицированных оптически активными компонентами: УПЭ модифицированные урацилом, СУЭ модифицированные композитами полиариленафталида с меламинам, циануровой кислотой и циклодекстрином с последующей хеометрической обработкой данных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 16-13-10257.

Электроды с иммобилизованными радикальными частицами для оценки антиоксидантной активности

Зиятдинова Г.К., Снегурева Ю.В., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

Оценка антиоксидантных свойств различных объектов (продуктов питания, лекарственного растительного сырья и т.д.) представляет теоретический и практический интерес, поскольку она позволяет проводить скрининг общего содержания антиоксидантов в образцах и осуществлять контроль их качества. Для решения этой задачи используют ряд обобщенных показателей, среди которых наибольшее внимание получил параметр антиоксидантная активность (АОА), в основе которого лежат реакции антиоксидантов с радикальными частицами. В настоящее время одним из стандартных радикалов, применяемых для этих целей, являются 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ) и гальвиноксил. АОА выражают как соотношение интенсивностей сигналов радикалов до и после реакции с антиоксидантами. Так как реакции антиоксидантов с радикальными частицами связаны с переносом электрона, то для оценки АОА можно использовать электрохимические методы, в частности вольтамперометрию, которая характеризуется высокой чувствительностью, экспрессностью и экономичностью.

Изучено вольтамперометрическое поведение ДФПГ и гальвиноксила на стеклоуглеродном электроде (СУЭ). Для улучшения вольтамперных характеристик восстановления радикальных частиц разработаны СУЭ с иммобилизованными радикалами, применение которых дает значительное увеличение токов восстановления/окисления при сохранении разности потенциалов пиков, а также улучшение формы кривой и повышение степени обратимости системы. Для дальнейшего повышения чувствительности системы предложены СУЭ, послойно модифицированные наночастицами CeO_2 , диспергированными в цетилпиридиний бромиде, и ДФПГ или гальвиноксилью. Оценено влияние концентрации наночастиц CeO_2 на аналитический сигнал ДФПГ и гальвиноксила. Электроды охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии и электрохимического импеданса.

Созданные электроды с иммобилизованными ДФПГ и гальвиноксилью применены для оценки АОА природных фенольных соединений, которую выражали как соотношение токов восстановления ДФПГ и гальвиноксила до и после реакции с антиоксидантами. Учитывая форму вольтамперограмм, для оценки АОА использовали дифференциально-импульсный режим в случае ДФПГ и циклическую вольтамперометрию для гальвиноксила. Количественной мерой АОА служил параметр EC_{50} . На основе полученных результатов разработаны способы оценки АОА настоек и водных извлечений лекарственного растительного сырья. АОА по данным вольтамперометрии хорошо согласуется с результатами спектрофотометрического определения. Значения t - и F -критериев свидетельствуют об отсутствии систематических погрешностей определения и равноточности методов.

Предложенный способ оценки АОА, основанный на иммобилизации радикальных частиц на модифицированном CeO_2 электроде, характеризуется простотой, доступностью и исключает недостатки спектрофотометрического метода, что позволяет рекомендовать разработанный способ в качестве альтернативы спектрофотометрическому.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-03-03224-а).

Стратегия поиска и выбора наноструктурированных модификаторов поверхности электродов при разработке амперометрических биосенсоров на примере определения отдельных лекарственных веществ

Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, emedyant@gmail.com*

Использование биосенсорных технологий в сочетании с современными наноматериалами является перспективным направлением развития современной аналитической химии. Такие комбинации открывают новые возможности для совершенствования аналитических характеристик биосенсорных устройств.

Нами рассмотрен широкий круг наномодификаторов поверхности электродов, которые служили основой для разработки амперометрических биосенсоров. Аналитические возможности такого рода биосенсоров были оценены на примере определения антидепрессантов (АД). Разработка способов определения именно этих лекарственных веществ является в настоящее время актуальной задачей, учитывая, что количество стрессовых ситуаций в мире постоянно растет, увеличивается и число людей, принимающих АД, многие из которых относятся к препаратам строгого учета.

Предложены новые амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры для определения отдельных АД на основе печатных графитовых электродов, модифицированных различными наноматериалами. При поиске наилучшего модификатора основывались на следующих принципах: выборе наноматериалов, обеспечивающих высокую каталитическую активность иммобилизованного фермента, улучшенные по сравнению с немодифицированным вариантом биосенсоров, аналитические и операционные характеристики. Для этого проводили скрининг графитовых материалов (различные углеродные нанотрубки, в том числе и функционализированные, графен и оксид графена, функционализированный фуллерен C₆₀), скрининг наночастиц металлов (Au, Ag, Ni, Co и оксидов некоторых из них) полученных различными способами, скрининг композиций на основе углеродных материалов и наночастиц металлов, скрининг наноматериалов, полученных с использованием различных стабилизаторов. Использование различных вариантов микроскопии позволило оценить морфологию поверхности модифицированных электродов. Большие возможности в плане выбора электродов с наилучшими характеристиками предоставляет спектроскопия электрохимического импеданса. Композиции и отдельные наноматериалы рассматривали с позиции величины сопротивления на границе электрод-раствор, электрод – модификатор.

Проводили скрининг матричных материалов для иммобилизации ферментов: для этого использовали как традиционно используемые для этого материалы, такие как бычий сывороточный альбумин, хитозан, так и не применяемые ранее гиперразветвленные полиэфирополиолы (ГРПО) разных поколений с различными заместителями. Использование ГРПО в качестве стабилизаторов наноразмерных эффектов и матричного материала позволило предложить новые варианты амперометрических биосенсоров.

Рассматриваемые подходы позволили реализовать лабораторные модели амперометрических моноаминоксидазных биосенсоров для определения АД в области концентраций от 10^{-4} - 10^{-10} моль/л с c_n на уровне $(5-8) \times 10^{-11}$ моль/л.

Перфторированные мембраны в потенциометрических перекрестно-чувствительных сенсорах для определения органических амфолитов: обработка и наномодификация

¹Паршина А.В., ²Сафронова Е.Ю., ¹Денисова Т.С., ¹Бобрешова О.В.

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: parshina_ann@mail.ru

Разработка простых в управлении, экспрессных, недорогих, но при этом надежных инструментальных методов для решения задач внелабораторного анализа является актуальной. С этим связано повышенное внимание к созданию электрохимических сенсоров. Необходимость расширения круга аналитов (прежде всего, органических ионов) и сложность составов анализируемых сред обуславливают совершенствование подходов обработки многомерных откликов сенсоров (мультисенсорный подход [1]) и поиск новых сенсорных материалов [1, 2]. Перспективным является получение новых материалов путем обработки и/или модификации коммерчески доступных мембран, в частности перфторированных сульфокатионообменных мембран типа Nafion [3, 4]. Предложены способы варьирования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров (аналитический сигнал – потенциал Доннана) в водных растворах органических амфолитов (на примере ряда аминокислот, витаминов и лекарственных веществ) в зависимости от знака заряда ионов аналитов, размера, природы функциональных групп, гидрофильности радикала и pH среды. Для увеличения чувствительности ПД-сенсоров к ионам аналитов, ее уменьшения к мешающим ионам (например, ионам гидроксония при pH < 7) и устранения корреляции между откликами сенсоров подбираются: тип исходного материала (Nafion или МФ-4СК), способ его получения (отливка, экструзия), условия обработки (температура, относительная влажность, механическая деформация) и/или способ модификации (отливка, *in situ*), концентрация и природа допанта (наночастицы солей гетерополиоксидов и неорганических оксидов, в том числе поверхностно модифицированных сульфо-, amino-содержащими и гидрофобными фрагментами). Критериями оптимизации составов мембран для мультисенсорных систем с ПД-сенсорами предложено использовать влагосодержание, диффузионную проницаемость мембран и объемную долю вводимых допантов. Данные свойства мембран косвенно характеризуют объем внутрислойного пространства мембран, который определяет ряд факторов, влияющих на чувствительность сенсоров: возможность вхождения в мембрану ионов определенного заряда (противо- и коионов) и размера, их концентрацию в мембране, доступность центров связывания частиц аналитов. Достигнутые характеристики точности позволяют рекомендовать разработанные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами для определения катионов, цвиттерионов и анионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в технологических растворах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10036).

[1] Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры. / Под ред. Ю.Г. Власова. М.: Наука, 2011. 399 с. [2] Wang S., Kang Y., Wang L., Zhang H., Wang Y., Wang Y. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V. 182. P. 467. [3] Паршина А.В., Денисова Т.С., Бобрешова О.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т.6, № 4. С. 329. [4] Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavl'tsev A. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 240. P. 1016.

**Электрохимические методы в исследовании особенностей
и сенсорных свойств наночастиц**

Брайнина Х.З.^{1,2}, Стожко Н.Ю.¹, Гальперин Л.Г.^{1,2}, Бухаринова М.А.¹

¹ *Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург*

² *Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург*

E-mail: sny@usue.ru

Наноматериалы широко используются в современном электроанализе. На их основе создаётся новое поколение сенсоров и сенсорных систем. Благодаря уникальным свойствам наночастиц, создаваемые электрохимические сенсоры проявляют свойства, отличающие их от своих предшественников – макроэлектродов. Развитие теоретических представлений, способных прогнозировать электрохимические и сенсорные свойства наночастиц и особенности электродных процессов, происходящих на их поверхности, является важной частью исследований в области совершенствования методов электроанализа.

В работе представлены физико-математические модели, в основу которых положен термодинамический подход к описанию процессов электроокисления как наночастиц металлов и их оксидов, иммобилизованных на поверхность макроэлектродов, так и веществ, диффундирующих из раствора к наноструктурированной поверхности. Модели учитывают реализацию разных механизмов протекания электродного процесса, а именно: электрохимического превращения вещества, не осложненного другими стадиями; электрохимического процесса, сопровождающегося химической, в частности, каталитической реакцией, или пассивацией поверхности продуктами реакции, а также процесса, в котором проявляются наноэффекты.

Расчетным путем получено семейство вольтамперограмм, описывающих электроокисление наночастиц. Установлены характерные зависимости, демонстрирующие взаимосвязь наноразмерных и энергетических эффектов. Наблюдается согласие экспериментальных и рассчитанных вольтамперограмм.

Приведены примеры математического моделирования и экспериментальных исследований процессов электропревращения биологически активных веществ (нитрит-ионов, аскорбиновой и мочевой кислот) на наночастицах золота. Показано, что характерные особенности анодных вольтамперограмм золота и биологически активных веществ несут информацию о размерных, термодинамических и электрохимических характеристиках наноматериалов, о механизме и особенностях электропревращения вещества, диффундирующего из объема раствора к наноструктурированной поверхности.

Представлены закономерности влияния размерных и энергетических характеристик наночастиц на их сенсорные свойства. Прогностические возможности термодинамического подхода и физико-математических моделей рассмотрены на примере наночастиц разной природы, в том числе, полученных методами «зеленой» химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 17-03-006 и № 16-33-00587 мол_а.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПАМЯТЬЮ В КАЧЕСТВЕ АФФИННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИОГЛОБИНА КАК КАРДИОМАРКЕРА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Шумянцева В.В., Булко Т. В., Сиголаева Л. В., Кузиков А. В., Погодин П.В., Арчаков А. И.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» (ИБМХ), Москва, viktoria.shumyantseva@ibmc.msk.ru

Разработан метод электроанализа миоглобина с помощью графитовых печатных электродов, модифицированных полимерными антителами к миоглобину, полученными на поверхности многостеночных углеродных нанотрубок (УНТ). Полимерные антитела к миоглобину (полимеры с молекулярными отпечатками, МИП) на основе о-фенилендиамин были получены электрополимеризацией. Электросинтез пленок поли-о-фенилендиамин осуществлялся методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при потенциале от 0 до 1,1 В со скоростью сканирования 50 мВ/с (20 сканов) в растворе ацетатного буфера (0,5 М, pH=5,2). Электровосстановление миоглобина при встраивании в полимерную матрицу, основанное на прямом переносе электронов между гемом миоглобина и электродом, исследовали методом циклической вольтамперометрии, а также вольтамперического анализа (квадратно-волновой КВВА и дифференциальной импульсной ДИВА вольтамперометрии). Электроды, модифицированные УНТ, имеют большее значение максимальной амплитуды тока восстановительной КВВА по сравнению с электродами без МИП ($3,4 \times 10^{-6}$ и $4,0 \times 10^{-8}$, соответственно) при регистрации 10^{-8} М миоглобина. Восстановительные потенциалы миоглобина при встраивании в МИП и МИП/УНТ близки: $E = -0,44 \pm 0,04$ В, и $E = -0,38 \pm 0,06$ В, соответственно. Такое усиление сигнала позволит регистрировать низкие концентрации анализируемого белка. Чувствительность полученных сенсорных систем составляет 2×10^{-4} А/нмоль в случае системы МИП/миоглобин и $1,5 \times 10^{-2}$ А/нмоль для системы с конъюгированными УНТ (УНТ/МИП). Для анализа биопроб с помощью электродов, модифицированных МИП, были собраны образцы плазмы крови здоровых доноров и больных инфарктом миокарда (ОИМ). На основе анализа электрохимических параметров: амплитуды восстановительного пика, площади восстановительного пика миоглобина и восстановительного потенциала проб, регистрируемых методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии УНТ/МИП электродов, проведена кластеризация плазм здоровых доноров и пациентов с ОИМ. В результате обработки электрохимических параметров получены два кластера: здоровые доноры (1) и больные ОИМ (2). Кроме того, были проанализированы образцы плазмы крови здоровых добровольцев, концентрация миоглобина в которых была неизвестна. Используя многопараметрическую электрохимическую классификацию, такие образцы относятся к «зоне здоровья».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.В.Ягов

ГЕОХИ РАН, Москва, vladvy@rambler.ru

Катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ) возникает вследствие туннелирования электронов через поверхностный оксид алюминия на хемосорбированные ионы. Способностью к собственной КЭХЛ обладают Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg , Ta(V) , Zr(IV) , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} (приведены предположительные заряды возбужденных частиц). Большинство указанных ионов не обладают собственной фотолюминесценцией в водных растворах; для возбуждения КЭХЛ требуется формирование окружения, качественно сходного с окружением активаторов в объемных кристаллофосфорах. Однако в случае КЭХЛ ионы-активаторы концентрируются на границе раздела, возбуждение связано с потоком горячих электронов и имеет рекомбинационную природу. Тем не менее возможна классификация активаторов в КЭХЛ на основе схемы, принятой в физике кристаллофосфоров [1]. Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} составляют группу ионов с электронной структурой $d^{10}s^2$, для которых эмиссия связана с разрешенным переходом $d^{10}sp \rightarrow d^{10}s^2 + h\nu$. Тот же переход, видимо, реализуется и для ртути, однако в этом случае люминесцируют нейтральные атомы. Cd^{2+} , Cu^+ , Ag^+ образуют группу активаторов со структурой d^{10} . Интенсивность КЭХЛ здесь существенно ниже, особенно для меди, что характерно для запрещенных переходов. То же относится к Mn^{2+} , в одиночестве представляющему группу d^5 . Ионы Ta(V) и Zr(IV) относятся к группе d^0 , для которой более характерно образование самоактивированных кристаллов, чем применение в качестве активаторов [1]. КЭХЛ этих элементов возникает при значительных концентрациях H_2O_2 ; Ta(V) отличается образованием кинетически инертных пероксокомплексов. То, что ионы Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , свечение которых в дисплеях сегодня постоянно перед глазами, способны к КЭХЛ, не кажется удивительным. Необычным свойством этой группы активаторов (f^n) является сильное влияние конденсированных фосфатов, в отсутствие которых, например, вообще не удастся наблюдать КЭХЛ церия.

Для ионов Ga^+ , In^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} обнаружен эффект образования катодных нанофосфоров. При высокой плотности катодного тока в растворах, содержащих соли Al(III) , Mg(II) , Ca(II) или некоторых РЗЭ одновременно с H_3PO_4 , HF или H_3BO_3 наблюдали замедленное (с задержкой около 0.1 с) разгорание КЭХЛ, отличающееся повышенной интенсивностью, чувствительным к составу основы спектром и, в отдельных случаях, длительным послесвечением. Эффект связан с катодным подщелачиванием поверхности, что приводит к образованию солевой пленки (например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), которая обеспечивает иону активатора оптимальное для люминесценции окружение.

Для всех 16 элементов диапазон изменения интенсивности КЭХЛ составляет не менее 2 порядков, а ПО - не более 10^{-7}M (кроме Zr); для In^+ , Tl^+ , Sn^{2+} , Hg , Ce^{3+} и Tb^{3+} диапазон составляет не менее 5 порядков величины, ПО - не выше 10^{-10}M . Однако применение КЭХЛ не ограничено прямым определением элементов. По сути это 16 видов первичного аналитического сигнала, которые составляют основу для множества косвенных определений веществ, усиливающих или подавляющих КЭХЛ.

Экспресс-подготовка проб сварочных аэрозолей в применении вольтамперометрического анализа

Антипенко И.С.¹, Толмачева Т.П.^{1,2}, Кузнецова О.В.³, Романенко С.В.²

¹ООО "НПЦ "Техноаналит", г. Томск,

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

³Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск
mail@technoanalyt.com

Исследование воздуха с целью выявления содержания в нем токсичных примесей – одна из важных и сложных задач аналитической химии. На особом месте стоит определение токсичных примесей в сварочных аэрозолях, так как, попадая в дыхательные пути человека во время сварки, могут вызвать тяжёлые заболевания. По данным современных физико-химических исследований, твердая составляющая сварочных аэрозолей представляет собой сложную смесь металлов, простых и сложных оксидов металлов и шпинелей. При сварке различных металлов образуются пары и дым, которые вдыхаются сварщиком. Так, при сварке алюминия выделяются пары марганца и кремния, а при сварке оцинкованных изделий – пары цинка. Соединения марганца токсичны, поражают центральную нервную систему. Вдыхание пыли из соединений марганца в течение 1–3 лет может привести к хроническим отравлениям, поэтому контроль содержания марганца – важный элемент в определении общей токсичности рабочей зоны.

В настоящее время пробы сварочных аэрозолей на содержание марганца исследуют в лабораторных условиях с применением фотометрического, полярографического, атомно-абсорбционного методов анализа. Основную и длительную часть анализа занимает подготовка проб, начиная с отбора пробы и заканчивая переводением марганца в электрохимически активную форму для его определения. Сложность подготовки заключается в применении высокотемпературных режимов обработки проб, соответственно, требует специального оборудования, лабораторной посуды из кварца или стеклоглеродных материалов, т.к. широко используемая фарфоровая посуда взаимодействует с применяемыми реактивами и может привести к загрязнению самой пробы и, соответственно, к завышенным результатам анализа. Кроме того, проведение подготовки проб требует специального оборудования – муфельные печи и т.п., установленные в вытяжных шкафах. Таким образом, практически исключается возможность исследования проб сварочных аэрозолей воздуха на рабочих местах сварщиков. А это особенно актуально для предприятий, находящихся в удалении от лабораторий.

Нами разработана методика определения марганца с экспресс-подготовкой проб сварочных аэрозолей за счет исключения термической обработки. Суть подготовки заключается в экстракции/растворении с плавиковой кислотой и последующим вольтамперометрическим определением марганца. Выбор метода обусловлен простым исполнением прибора, высокой чувствительностью и точностью. Анализ проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-Эколаб (производство ООО «НПЦ Техноаналит, г. Томск»). Он мобилен и может работать без применения вытяжной вентиляции. В качестве индикаторного электрода использовали углеродистые электроды, поскольку они не требуют специальной сложной подготовки и выгодно отличаются от применяемых ранее ртутно-пленочных электродов.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Бухаринова, Н. Ю. Стожко, Х. З. Брайнина

ФГБОУ ВО Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург

e-mail: mbuharinova@mail.ru

Мочевая кислота (МК) является важным биологически активным веществом, обладающим антиоксидантными свойствами. Отклонение содержания МК от физиологически нормального уровня может нести информацию о таких заболеваниях, как подагра, гиперурикемия, мочекаменная болезнь. В связи с этим определение МК в биологических жидкостях представляет большой практический интерес. Для определения МК широко используют высокочувствительные, простые и быстрые электрохимические методы анализа.

Совместно с МК в биологических жидкостях присутствует аскорбиновая кислота (АК). Потенциалы максимальных токов окисления АК и МК, регистрируемых на объемных электродах, достаточно близки, что приводит к образованию одного широкого сигнала. Для разрешения анодных сигналов АК и МК нами предложен толсто пленочный углеродсодержащий электрод, модифицированный наночастицами золота и пленкой нафiona. Наночастицы, синтезированные цитратным способом, имели сферическую форму и средний радиус 5 нм.

В качестве фонового электролита использовали фосфатный буферный раствор (pH=5) для вольтамперометрического определения МК в присутствии АК. При pH=5 АК и МК находятся в разных ионных формах: АК – анионной, а МК – катионной. Использование катионообменного полимера нафiona, не пропускающего анионы АК к поверхности электрода, способствует повышению селективности определения МК. Изучено влияние концентрации нафiona на разность потенциалов максимальных токов окисления АК и МК. Наибольшая разность потенциалов достигается при использовании 2.5% раствора нафiona. Установлено, что определению МК не мешают 100-кратный избыток глюкозы, мочевины, креатинина, 10-кратный избыток триптофана и 5-кратный избыток АК.

Предел обнаружения МК и диапазон линейности при использовании разработанного наноструктурированного электрода составляют 0.25 мкМ и 1–600 мкМ соответственно, что превосходит показатели других модифицированных электродов. Разработанный электрод использован для определения МК в образцах сыворотки крови. Наблюдается хорошая корреляция ($R^2=0.9944$) при сопоставлении результатов вольтамперометрического определения МК с использованием предложенного электрода и ферментативного метода, применяемого в клинических лабораториях.

Исследована возможность использования золотых наночастиц, синтезированных методами «зеленой химии», для определения МК. Показано, что при окислении АК и МК на электроде, модифицированном «зелеными» наночастицами также проявляется наноэффект. При этом сдвиг потенциала полуволн ($\Delta E_{1/2}$) окисления АК и МК на модифицированном электроде составил 0.13 В, в то время как на немодифицированном электроде – $\Delta E_{1/2}=0.06$ В. Наблюдаемые сдвиги свидетельствуют об изменениях в кинетике электродного процесса на наноструктурированном электроде по сравнению с немодифицированным электродом.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 17-03-00679 и № 16-33-00587 мол_а.

Хроноамперометрическое определение глюкозы на электродах модифицированных сложными оксидами

Глазырина Ю.А.¹, Мирошникова Е.Г.², Разумова М.В.¹, Сунцов А.Ю.³

¹Химико-технологический Институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург

²Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

³Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

e-mail: j.a.glazyrina@urfu.ru

В современной лабораторной диагностике для мониторинга важнейших метаболитов используются методы, в которых в качестве распознающего элемента чаще всего применяются ферменты. Однако использование фермента в качестве индикатора имеет ряд ограничений. Необходимо подобрать такой фермент, который длительно сохраняет свою активность, не теряет ее в ходе проведения анализа, обладает высокой специфичностью к субстрату. Кроме того, существенными недостатками ферментных сенсоров являются их высокая стоимость, отсутствие возможности повторного использования. Поэтому одним из перспективных направлений является поиск фермент заменяющих соединений.

В настоящей работе показана возможность использования сложных оксидов со слоистой перовскитоподобной структурой в качестве каталитических систем в электрохимическом окислении и создании сенсоров для определения глюкозы.

Каталитические и сенсорные свойства сложнооксидных материалов изучали на основании данных циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Исследуемые соединения в виде водно-нафионовой суспензии наносили на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ) («Metrohm», Швейцария). Полученный после высыхания дисперсионной среды сенсор использовали в качестве рабочего электрода; роль вспомогательного электрода выполнял стеклоуглеродный стержень, электрода сравнения – стандартный хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1. Для подготовки поверхности, модифицированный электрод многократно циклировали в интервале потенциалов 0,0 – 0,7 (0,9) В (фоновый электролит – 0,1 М раствор гидроксида натрия). Регистрацию анодно-катодных циклических вольтамперограмм осуществляли в диапазоне потенциалов от 0 до 0,8 (1) В со скоростью развертки 0,1 В/с. Показана активность материалов в отношении глюкозы. На основании зарегистрированных циклических вольтамперограмм были выбраны потенциалы для выполнения хроноамперометрических измерений: 0,4 – 0,5 В при определении глюкозы.

Для хроноамперометрического определения содержания глюкозы вводили в ячейку 10 мл 0,1 М NaOH, после этого погружали СУЭ с иммобилизованным катализатором, вспомогательный электрод и электрод сравнения, затем регистрировали хроноамперограмму окисления глюкозы в фоновом электролите при потенциале окисления, определенном на I стадии.

В ходе исследования каталитической активности сложнооксидных соединений в электрохимическом окислении глюкозы были получены линейные зависимости хроноамперометрического сигнала окисления аналита от его концентрации.

**Вольтамперометрическое определение маркеров окислительного стресса
ДНК и РНК на электроде с пленкой
из гексахлороплатината рутения**

*Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Демина В.Д., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
anna.gedmina@mail.ru*

Рост концентрации высокореакционных кислородных, азотных соединений и свободных радикалов в биологических жидкостях человека неизбежно приводит к патологическим изменениям в организме человека. Такое состояние называется окислительным стрессом, которое приводит к мутациям в структурах жизненно важных биомолекул, таких как дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК) и, как следствие, к развитию опасных заболеваний. Определение маркеров окислительного стресса в биологических объектах используют для диагностики ряда заболеваний и контроля эффективности их лечения.

Были изучены электрокаталитические свойства пленки из гексахлороплатината рутения (RuPtCl_6), электроосажденной на стеклоуглеродном электроде (СУ), при электроокислении маркеров окислительного стресса ДНК и РНК – дезоксигуанозина монофосфата и гуанозина соответственно с целью разработки вольтамперометрического способа их определения.

Электрохимическое осаждение пленки из RuPtCl_6 на поверхности СУ осуществляли методом потенциодинамического электролиза, варьируя область поляризации электрода и количество циклов изменения потенциала из водного раствора соли рутения (III) и платиновой кислоты. Отличительной особенностью таких неорганических пленок является легкость их формирования на поверхности трансдьюсера и способность к электрохимическому генерированию на ее поверхности нескольких каталитических центров различной природы, что позволяет разработать способы селективного и чувствительного вольтамперометрического определения органических соединений при совместном присутствии.

Гуанозин и дезоксигуанозин монофосфат окисляются на электроде, модифицированном пленкой из RuPtCl_6 , по каталитическому механизму. Окисление рассматриваемых соединений происходит по гуаниновому фрагменту при потенциале пика $E_p + 1.1$ В, в качестве каталитически активных частиц выступают оксоформы рутения (VI). Каталитический эффект выражается в многократном увеличении каталитического тока окисления субстратов по отношению к току модификатора равный 17.6 и 15.8 для гуанозина и дезоксигуанозин монофосфата соответственно и в уменьшении перенапряжения для обоих субстратов на 150 мВ. Предложен механизм и рассчитаны кинетические параметры электроокисления гуанозина и дезоксигуанозина монофосфата на электроде, модифицированном пленкой RuPtCl_6 .

Разработан способ вольтамперометрического определения гуанозина и деоксигуанозина монофосфата на модифицированном электроде. Зависимость каталитического тока от концентрации аналитов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний гуанозина и деоксигуанозина монофосфата составляет 1.0×10^{-6} М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5.0 %. Разработанный способ вольтамперометрического определения гуанозина и деоксигуанозина монофосфата на электроде, модифицированном пленкой из RuPtCl_6 был апробирован при определении рассматриваемых маркеров в моче человека.

Электронный язык на основе композитных электродов в условиях потенциодинамической импедансной спектроскопии

*Майстренко В.Н., Сидельников А.В., Дубровский Д.И., Максютова Э.И.
Бакирский госуларственный университет, Уфа, du315@mail.ru*

Новым инструментарным приемом получения химической информации о составе растворов является импедансометрическая спектроскопия, обладающая чрезвычайно высокой чувствительностью к изменению состава, как раствора, так и приэлектродного слоя. Это позволяет использовать спектры импеданса сложного раствора как многомерный массив данных для хемометрического анализа и извлечения информации о составе, природе, концентрации компонентов раствора.

В данной работе предложен гибридный способ идентификации электроактивных веществ с использованием потенциодинамического режима регистрации спектра импеданса. В качестве стандартных электроактивных веществ были выбраны ароматические нитросоединения, для которых достаточно хорошо изучено электрохимическое поведение в условиях вольтамперометрического анализа. Способ основан на регистрации спектров импеданса при наложении потенциала на рабочий электрод в диапазоне от 0 до -900 мВ. Многомерные данные представляют собой набор мнимой и действительной составляющей импеданса при различных потенциалах (около 500 значений для каждого исследуемого нитросоединения). Методами главных компонент и PLS-DA показана возможность отличать близкие по природе изомеры ароматических нитросоединений. Погрешность регрессионной модели не более 10%, доля объясненной дисперсии с использованием первых четырех главных компонент при анализе трех нитросоединений составила 80% для дискриминационных коэффициентов в условиях сходимости.

Апробацию данного способа провели на антиаритмических препаратах разных производителей содержащих пропраналол, с использованием набора композитных сенсоров. Снятие спектров импеданса проводилось с наложением потенциалов в диапазоне от 0 до 1800 мВ. В качестве композитных электродов использовали стеклоуглеродные электроды, модифицированные полиарилеифталидами с циклодекстринами, производными меламинами и циануровой кислоты. С помощью методов МГК и PLS-DA показана возможность разделять антиаритмические лекарства на основе пропраналола. Доля объясненной дисперсии в МГК составила более 85%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-01388)

Композитный электрод на основе МУНТ и полигалловой кислоты для вольтамперометрического определения кверцетина*Зиятдинова Г.К., Козлова Е.В., Будников Г.К.**Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru*

Кверцетин является важным природным фенольным антиоксидантом лекарственного растительного сырья. Как и другие низкомолекулярные фенольные антиоксиданты, он способен проявлять прооксидантные свойства, которые зависят от концентрации кверцетина. Поэтому контроль содержания кверцетина в реальных объектах представляет актуальную задачу. Вольтамперометрия на химически модифицированных электродах открывает новые возможности в органическом электроанализе за счет повышения чувствительности и селективности определения аналитов. Среди модификаторов интерес представляют электрополимеризованные материалы, в частности, электрополимеризованные фенольные соединения в сочетании с углеродными наноматериалами.

Изучено вольтамперометрическое поведение кверцетина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном многостеночными углеродными нанотрубками и полигалловой кислотой (полиГК/МУНТ/СУЭ). Найдены условия получения (концентрация мономера, природа электролита, диапазон поляризации рабочего электрода, скорость сканирования потенциала и число циклов) пленки, обеспечивающие наилучший вольтамперометрический отклик кверцетина. Установлено, что для этих целей следует использовать 10 мкМ галловой кислоты в среде фосфатного буферного раствора pH 6.0 в течение пятнадцати циклов в диапазоне -0.20-1.00 В при скорости сканирования 100 мВ/с.

Созданный полиГК/МУНТ/СУЭ охарактеризован методами циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса. Так, площадь полиГК/МУНТ/СУЭ в 8.3 раза выше, чем для СУЭ. Данные электрохимического импеданса свидетельствуют об уменьшении сопротивления переносу заряда в 1.7 раза по сравнению с СУЭ (32 ± 1 и 55 ± 3 кОм, соответственно). Значения n для постояннофазового элемента подтверждают неоднородность поверхности электрода.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что кверцетин необратимо окисляется на полиГК/МУНТ/СУЭ на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4 с участием двух электронов и двух протонов с образованием *o*-хинонового фрагмента в кольце В. Найдены условия количественного определения кверцетина в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Показано, что наилучшие параметры пика окисления наблюдаются при амплитуде импульса 50 мВ и времени импульса 25 мс. Диапазоны определяемых содержаний кверцетина составляют 0.075-25 и 25-100 мкМ с пределом обнаружения 54 нМ. Оценена селективность отклика электрода на кверцетин. Результаты определения кверцетина в модельных растворах характеризуются высокой точностью ($R = 97-101\%$, $s_f < 0.04$). Подход апробирован на образцах лекарственного растительного сырья (отваре листьев толокнянки и настое цветков ноготков).

Разработанный способ определения кверцетина характеризуется высокой чувствительностью, простотой и надежностью получаемых результатов, что позволяет рекомендовать его для анализа лекарственного растительного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00507-а).

Потенциометрический метод определения антиоксидантной емкости с использованием гексацианоферрата (III) калия

Попова К.Г., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, a.v.ivanova@uf.ru

Активные кислородные метаболиты (АКМ) в организме человека являются необходимым элементом фагоцитоза и многих других внутриклеточных процессов. Однако в зависимости от концентрации в организме АКМ дают прямо противоположные биологические эффекты: при нормальной концентрации – регуляторный, при избыточной – токсический. АКМ способны вступать в реакцию с молекулами клеточных мембран и разрушать их путем развития реакций свободно-радикального окисления (СРО). Соединениями, обеспечивающими защиту клеток, являются антиоксиданты (АО) – вещества, способные тормозить или устранять СРО органических соединений различными АКМ. В связи с этим, определение антиоксидантов является одной из актуальных задач современного анализа.

Предложен потенциометрический метод определения антиоксидантной емкости (АОЕ) с использованием в качестве модели окислителя гексацианоферрата (III) калия [1]. Аналитическим сигналом является разность потенциалов, измеряемых после взаимодействия окислителя с исследуемым объектом и последующей добавки окислителя. В качестве объектов исследования были использованы низкомолекулярные антиоксиданты полифенольной и сульфгидридной природы: цистеин, глутатион, пирокатехин, гидрохинон, резорцин, аскорбиновая кислота, флороглюцин, пирогаллол, кофейная и галловая кислоты. Поскольку аналитическим сигналом в предложенном методе является изменение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), поэтому был оценен вклад собственных окислительно-восстановительных потенциалов АО в изученных условиях (Е_у) на результаты анализа. Для определения стехиометрических соотношений взаимодействия исследуемых АО с окислителем и определения условного окислительно-восстановительного потенциала АО был использован метод потенциометрического титрования с поляризованными и неполяризованными электродами, позволяющий нивелировать вклад собственных ОВП исследуемых веществ на результаты измерений. Стехиометрические коэффициенты взаимодействия АО с гексацианоферратом (III) калия, определенные предложенным потенциометрическим методом и методом потенциометрического титрования согласуются между собой. Это свидетельствует о том, что собственные ОВП исследуемых антиоксидантов не оказывают большого влияния на потенциал системы, а потенциометрический метод в предложенном варианте позволяет определять антиоксидантную емкость выбранных объектов. При исследовании соединений, содержащих гидроксильные группы в орто-положении в ароматическом фрагменте молекулы, возникли осложнения в определении стехиометрических коэффициентов, связанные с тем, что данные соединения являются потенциальными лигандами, которые могут образовывать устойчивые комплексы с железом (III). В случае использования данных веществ рассчитаны условные константы устойчивости гексацианоферрата (III) калия с учетом возможности протекания конкурирующих процессов комплексообразования и оценена возможность образования комплексных соединений указанных полифенолов с железом (III).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-13-00008.

1. Ivanova A. V., Gerasimova E. L., Gazizullina E. R., Popova K. G., Matern A. I. Study of the Antioxidant Activity and Total Polyphenol Concentration of Medical Plants // Journal of Analytical Chemistry, 2017, V. 72, No. 4, pp. 415-420.

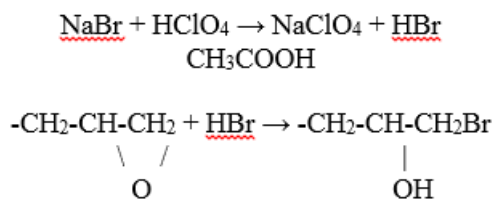
Соли галогенводородных кислот как реагенты для определения эпоксидных смол

Каранди И.В., Буяновская А.Г., Булатникова Л.Н.

*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, margaret@ineos.ac.ru*

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры. Большинство методов определения эпоксидных групп в органических соединениях основано на способности α -окисного кольца присоединять галогенводород с образованием соответствующего хлоргидрина.

Нами предложены реагенты на основе органических галогенидов в ацетатном растворе уксусной кислоты для потенциометрического определения эпоксидных групп в эпоксидных смолах. Известно, что уксусная кислота широко используется в качестве растворителя в органическом анализе при титровании слабых оснований. Поскольку соли многих неорганических кислот, такие как хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, сульфаты и др. в среде безводной уксусной кислоты проявляют основные свойства, возможно их определение титрованием уксуснокислым раствором хлорной кислоты. При этом происходит выделение свободной галогенводородной кислоты, которая далее может количественно реагировать с эпоксидной группой.



Аналогичный эффект даёт применение в качестве реагента смеси хлорной кислоты с солянокислым гидроксиламином. При обработке эпоксисоединений хлоргидратом гидроксиламина в присутствии хлорной кислоты образуется свободный галогенводород, взаимодействующий с эпоксидной группой.

Предложенные реагенты использованы для анализа эпоксидных смол. Поскольку прямое титрование протекает во времени, применяли обратное титрование с прибавлением известного количества реагента и титрованием его избытка раствором нитрата серебра. На примере эпоксидной смолы №128 показана идентичность результатов, полученных при использовании реагентов на основе различных неорганических солей (NaBr, LiI, KCl и др.). Проанализировано 6 образцов эпоксидных смол на основе диглицидилового эфира, бисфенола А и эпихлоргидрина с содержанием эпоксидных групп от 2 до 25%. Правильность результатов подтверждали сравнением с результатами, полученными стандартным методом с использованием в качестве реагента бромистоводородной кислоты в уксусной кислоте с последующим титрованием его избытка раствором нитрата серебра.

Применение неорганических солей в качестве реагентов значительно расширяет возможности анализа эпоксидных соединений. Предложенные методики позволяют анализировать микроколичества образца в максимально короткий срок.

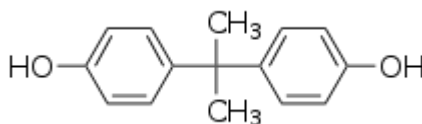
Возможности использования сульфата церия в качестве реагента для количественного определения бисфенола А

Каранди И.В., Буяновская А.Г., Булатникова Л.Н.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, margaret@ineos.ac.ru

Бисфенол А (БФА)-2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан широко используют в качестве мономера при производстве поликарбонатов, эпоксидных смол и др. Полимерные продукты на основе БФА применяются для упаковки питьевой воды, внутренних покрытий металлических банок для консервов и напитков, деталей автомобильной промышленности, в стоматологии и т.д. Вызывая загрязнение окружающей среды, БФА оказывает негативное воздействие на здоровье человека. Установлено, что БФА обладает свойствами эстрогенных гормонов и представляет опасность даже в очень малых количествах.



В настоящее время основным методом определения БФА является газовая хроматография/масс-спектрометрия в сочетании с получением производных методами силилирования или ацетилирования.

Нами была сделана попытка создания химических методов определения БФА на основе его способности к окислению. В качестве окислительного реагента был выбран сульфат церия (IV). Нами предложен потенциометрический метод определения БФА, основанный на титровании его раствором сульфата церия в кислой среде. Показано, что на 1 моль БФА расходуется 4 моля $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Поскольку прямое титрование протекает достаточно медленно, более целесообразно использовать обратное титрование с иодометрическим определением избытка реагента, титруя иод, выделившийся после добавления иодистого калия, раствором тиосульфата.

Возможен фотометрический вариант методики, основанный на измерении степени ослабления окраски иода, выделившегося при добавлении иодистого калия, после его взаимодействия с избытком сульфата церия по сравнению с холостым опытом.

Была исследована также возможность использования в качестве окислительного реагента для фотометрического определения БФА метапериодата натрия. NaIO_4 широко используется в аналитической практике для определения полигликолей. Известно, что бисфенолы под действием окислителей образуют соединения хиноидной структуры. Показано, что при нагревании образца БФА с избытком периодата в кислой среде раствор приобретает жёлтую окраску. Полноту протекания реакции окисления контролировали дальнейшим титрованием раствором сульфата церия. Доказано, что при нагревании жёлтого раствора до кипения реакция протекает количественно. Таким образом, для БФА возможно проводить фотометрическое определение, основанное на его взаимодействии с метапериодатом натрия и фотометрировании образовавшегося при нагревании с окислителем окрашенного хиноидного соединения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ХЛОРА В ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ПОЛИМЕРАХ НА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗАТОРЕ «ЭКСПЕРТ-006»

Буяновская А.Г., Кутаева Д.Х., Левинская О.А.

ФГБУ Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва,
margaret@ineos.ac.ru

Задачи определения низких содержаний хлора на уровне 0,1-1% встречаются в процессе контроля остаточных примесей хлора при производстве высокочистых веществ медицинского назначения, а также в элементном анализе органических соединений и полимеров. При содержании хлора менее 0,5% точное визуальное определение конечной точки меркуриметрического титрования хлорид-ионов затруднено, поэтому предпочтительным оказывается высокочувствительный кулонометрический метод. Нами исследована возможность определения низких содержаний хлора в органических матрицах на отечественном кулонометрическом анализаторе «Эксперт-006» производства ООО «Эконикс-Эксперт».

Пробы, содержащие хлорид-ион, получали сожжением навесок по методу Шенигера. Титрование Cl^- в поглощительном растворе проводили электрогенерированными ионами серебра при постоянном токе с биамперометрической индикацией конечной точки титрования. Работали с электролитической ячейкой от кулонометра ЛПК-1, в которой 2 генераторных и 2 индикаторных электрода представляли собой отрезки серебряной проволоки длиной 50 мм и диаметром 1 мм. Кулонометр позволяет работать в широком диапазоне по току и напряжению. При использовании растворов KCl в качестве стандартных была проведена сравнительная оценка работы прибора в разных режимах и подобран оптимальный режим при содержании хлора в ячейке 10-45 мкг: напряжение 100 мВ, ток генераторный 1,25 мА, ток индикаторный 20 мкА.

С целью сравнения результатов, полученных кулонометрией и меркуриметрией, проведены параллельные полумикроопределения хлора после сожжения по Шенигеру в образцах веществ с низким содержанием хлора (0,9-7%), синтезируемых в ИНЭОС. Показано, что расхождение между результатами, полученными разными методами, не превышает 0,3% абс. При статистической обработке результатов повторных кулонометрических измерений для образца с содержанием 0,9% хлора стандартное отклонение $S = 0,019\%$ абс. ($n=9$).

Поскольку кулонометрия актуальна для определения содержания хлора менее 0,5%, был проведен анализ искусственных смесей сахарозы с эталонным веществом динитрохлорбензолом ($\text{Cl}=17,5\%$) из навесок 100 мг смеси с содержанием хлора в смеси 0,15; 0,25 и 0,50%. Показано, что расхождение с расчетными данными не превышало 0,01%. Стандартное отклонение для содержания 0,25% составляло $S=0,004\%$ абс. ($n=6$).

Методика была успешно использована для полумикроопределения хлора при содержании 0,1-0,3% из навесок 60-100 мг в ряде соединений, синтезируемых в ИНЭОС, когда меркуриметрическое титрование было неприменимо.

Таким образом, разработана методика определения низких содержаний хлора в органических соединениях и смесях. Показано, что кулонометр «Эксперт-006» в комплекте с электролитической ячейкой с серебряными электродами при соблюдении оптимальных режимов работы может использоваться для полумикроопределения хлора при содержании ниже 0,5%.

БЕСФЕРМЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ХОЛЕСТЕРИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОКРЫТЫХ ПОЛИМЕРОМ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

Козицина А.Н., Савчук М. И., Охохонин А.В.

*ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
г. Екатеринбург, Alisa-Kozitsina@yandex.ru*

Одним из важнейших физиологических показателей при постановке диагноза и назначении медицинских процедур является содержание холестерина в крови. Сегодня для определения холестерина широко применяют колориметрию, оптические и электрохимические биосенсоры и тест-системы, например, основанные на реакции Триндера. В этих методах в качестве чувствительных и селективных агентов используют ферменты – холестериноксидазу, холестеринэстеразу или цитохром P450. Однако, применение биосенсоров ограничено высокой стоимостью применяемых ферментов, их низкой стабильностью в связи с чувствительностью к изменению pH и температуры и ограниченным сроком хранения. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых бесферментных способов определения холестерина, которые бы упростили, ускорили и удешевили процесс анализа.

Ранее нами была показана возможность электрохимического определения свободного холестерина с использованием растворенного в ацетонитриле хлорида кобальта (II) в качестве катализатора окисления [1]. Следующий этап - отделение холестерина от мешающих компонентов плазмы и сыворотки крови.

Цель данной работы состояла в разработке бесферментного электрохимического способа на основе растворенного в ацетонитриле электрокатализатора CoCl_2 и полимеров с молекулярными отпечатками холестерина, синтезированных на поверхности магнитных наночастиц, в качестве чувствительного и распознающего элементов соответственно, а также в его аппаратном оформлении.

Исследования проводились с применением циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT128N. Аппаратная платформа была выполнена на основе микрослайда ibidi $\mu\text{-SlideIII}^{3in1}$, в который были внедрены рабочий электрод (Pt проволока), электрод сравнения (Ag проволока) и противозлектрод (Pd проволока), перистальтического насоса и постоянного магнита. Полимеры с молекулярными отпечатками холестерина были синтезированы на поверхности наночастиц магнетита методом радикальной полимеризации мономера 4-винилпиридина и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилат или дивинилбензол).

Показана и обоснована возможность практического применения разработанного метода определения холестерина в модельных системах. Разработанный метод не уступает по чувствительности и селективности ферментативным методам и сенсорам и позволяет сократить время проведения анализа на холестерин до 15 минут.

Литература:

1. Kozitsina A.N. [и др.]. Amperometric detection of cholesterol using cobalt (II) chloride as an electrocatalyst in aprotic media // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2016. 72. P. 89-95.

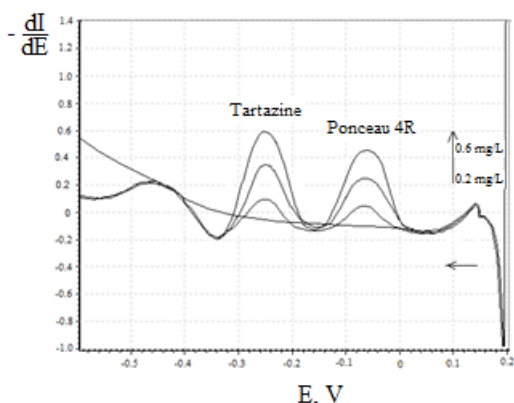
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.

Липских О.И., Короткова Е.И.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск пр. Ленина, 30 lipskih-olga@yandex.ru*

Синтетические красители интенсивно используются для подкрашивания различных пищевых продуктов, делая их более привлекательными для потребителей. Однако многие из них оказывают негативное влияние на здоровье человека. Для эффективного контроля качества пищевых продуктов постоянно ведется поиск недорогих, доступных, экспрессных методов определения синтетических красителей. Электрохимические методы в последнее время все чаще используются для этих целей.

Целью данной работы является совместное определение синтетических пищевых красителей Тартразина (E102) и Понсо 4R (E124) методом вольтамперометрии. Экспериментальные исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (Томсканалит, Россия). Углеродсодержащий электрод, модифицированный углеродными чернилами (графит, полистирол, 1,2-дихлорэтан) использовался в качестве рабочего электрода. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали хлоридсеребряные электроды. Катодные вольтамперограммы снимали в дифференциальном режиме в буферном растворе Бриттона-Робинсона (pH 2,0).



Как видно из рис. 1, электровосстановление Тартразина наблюдается при потенциале -0,23В, Понсо 4R при -0,05В.

Рис. 1 – Вольтамперограммы электровосстановления Понсо 4R и Тартразина на модифицированном электроде в буфере Бриттона-Робинсона (pH 2,0) в зависимости от концентрации красителей: $C=0,2-0,6$ мг/л, $W=100$ мВ/с.

Были построены градуировочные характеристики красителей в присутствии друг друга. Линейный диапазон концентраций наблюдается от 0,02 до 0,91 мг/дм³ для Понсо 4R ($y = 3.688x + 0.034$; $R^2 = 0.9958$) и от 0,02 до 0,57 мг/дм³ для Тартразина ($y = 3.9411x + 0.0396$; $R^2 = 0.9986$) с пределом определения 0,011 и 0,013 мг/дм³

соответственно.

Были проанализированы три вида мармелада, содержащего E102 и E124. Во всех образцах содержание красителей не превышает допустимой нормы согласно СанПин 2.3.2.1293-03 (300мг/кг).

K.T. Chung, *J. Environ. Sci. and Health. Part C*, 34, No 4 (2016) 233-261.

Y. Zhang, L. Hu, X. Liu, *Food Chem*, 166 (2015) 352–357.

ТРИХЛОМЕРКУРАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОД В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРА В ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Зейналов Р.З.

*Дагестанский государственный университет Россия, Дагестан,
г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43^а, m.kurban@mail.ru*

Наиболее значительными тенденциями в развитии аналитической химии в настоящее время можно считать автоматизацию, миниатюризацию и упрощение анализа [1–3]. Этим требованиям удовлетворяют потенциометрические методы анализа и позволяют использовать простое портативное оборудование. Для ионометрии большой интерес представляет органические лиганды, обладающие высокой липофильностью. К таким реагентам относится диантипирилпропилметан, широко применяемый в экстракции ионов тяжелых металлов, а также в фотометрическом анализе различных элементов [4–6].

Жидкостные и пластифицированные мембраны, содержащие органические лиганды все чаще, используются для разработки ионселективных электродов (ИСЭ), обратимых к неорганическим катионам и анионам.

В данной работе изучена возможность использования проточного ИСЭ в качестве детектора для определения низких концентраций ионов ртути с предварительным сорбционным концентрированием.

В работе использовали в качестве электродноактивного компонента — 1,1-бис(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он-4-ил)бутан (ДАППМ), полимера — поливинилхлорид (ПВХ), пластификатора — о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), растворителей — тетрагидрофуран (ТГФ) и циклогексанон (ЦГ), а также нитрат ртути (х.ч.), 0,1 М растворы гидроксид калия и соляной кислоты. Для предварительного концентрирования использовали катионит КУ-2-8 в Н-форме. В качестве элюэнта 0,1 М HCl, для очистки колонки использовали конц. HCl объемом не более 10 мл. Стеклянная колонка 10x0,6 см. В качестве анализируемого объекта использовали крем от пигментации кожи Achromin. Для сравнения определение ртути проводилось на высокоточном атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения сплошного спектра contrAA700 (AnalytikJena AG, Германия) используя технику холодного пара.

Литература

1. Cases, M. V. Angel R ios, Alberto Escarpa, Bartolome Simonet: Miniaturization of analytical systems. Principles, designs and applications / Miguel Valcarcel Cases // Analytical and Bioanalytical Chemistry. — 2010. — Vol. 396, no. 7. — P. 2375–2376.
2. Золотов, Ю. А. Тенденции в аналитическом приборостроении / Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. — 2011. — Т. 66, No 2. — С. 115.
3. Золотов, Ю. А. Миниатюризация химического анализа / Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. — 2014. — Т. 69, No 1. — С. 3.
4. Макроциклические соединения в аналитической химии / под ред. Золотова Ю.А. М.: Наука, 1993. с. 169
5. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота / Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Известия Алт. гос. ун-та. 2004. № 3 С. 33.
6. Ion-selective electrodes / Solsky R.L. // Anal. Chem., 1990, 62 (12), pp 21R–33R. DOI: 10.1021/ac00211a011
7. Пат. 2488813 РФ, МПК G01N 27/30 Мембрана цинкселективного электрода / Татаева С.Д., Магомедов М.Э. 2012. БИ №21

МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОД, ОБРАТИМЫЙ ПО ИОНУ СВИНЦА

Татаева С.Д., Магомедова В.С., Магомедов К.Э.

Дагестанский государственный университет Россия, Дагестан,
г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43^а, anchemist@yandex.ru

В последние годы большое внимание привлекается к разработке экспрессных методов анализа, характеризующихся высокой доступностью и вместе с тем обладающих достаточными уровнями чувствительности, избирательности и жизни. Химические и биологические сенсоры все более востребованы в различных областях человеческой деятельности.

Жидкостные и пластифицированные мембраны, содержащие органические лиганды все чаще используются для разработки ионселективных электродов (ИСЭ), обратимых к неорганическим катионам.

Для ионометрии большой интерес представляет органические лиганды, обладающие высокой липофильностью. К таким реагентам относится диантипирилпропилметан, широко применяемый в экстракции ионов тяжелых металлов, а также в фотометрическом анализе различных элементов [1-3].

Цель работы - применение диантипирилпропилметана в качестве электродоактивного компонента мембраны свинецселективного электрода.

В работе использовали в качестве электродоактивного компонента —1,1-бис(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он-4-ил)бутан (ДАППМ), полимера — поливинилхлорид (ПВХ), пластификатора— о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), ионных добавок — тетрафенилборат натрия (NaТФБ), растворителей — тетрагидрофуран (ТГФ) и циклогексанон (ЦГ), а также нитрат свинца (х.ч.), 0,1 М растворы гидроксид калия и соляной кислоты.

Оптимизированный состав мембраны и потенциометрические характеристики хемосенсора представлены в таблице.

Состав мембраны, %				Интервал линейности, М	S, мВ/рС	$\tau_{\text{откл.}}$, сек.	pH _{опт.}
ПВХ	о-НФОЭ	NaТФБ	ДАППМ				
32.62	62,25	0.78	1.35	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	27.4±0.5	10	3-5

Для повышения селективности мембраны к ионам свинца, в анализируемый раствор вводили 0.1 М NH₃·H₂O для связывания ионов Cu (II), Zn(II), Hg (II) и Cd (II) в более прочные аммиачные комплексы. Свинец-селективный электрод на основе ДАППМ по диапазону кислотности, тангенсу угла наклона и отклику не уступает вышеописанным электродам, но выгодно отличается по селективности и линейному диапазону.

Литература

Макроциклические соединения в аналитической химии / под ред. Золотова Ю.А. М.: Наука, 1993. с. 169

Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота / Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Известия Алт. гос. ун-та. 2004. № 3 С. 33.

Ion-selective electrodes / Solsky R.L. // Anal. Chem., 1990, 62 (12), pp 21R–33R. DOI: 10.1021/ac00211a011

Пат. 2488813 РФ, МПК G01N 27/30 Мембрана цинкселективного электрода / Татаева С.Д., Магомедов М.Э. 2012. БИ №21

Потенциометрический способ неинвазивного определения антиоксидантной активности кожи

Маркина М. Г.¹, Стожко Н. Ю.¹, Брайнина Х. З.^{1,2}

¹ *Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург*

² *Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург*

E-mail: M.G.Markina@gmail.com

В современном мире противостоять неблагоприятному воздействию окружающей среды – различных загрязнителей, радиации, патогенных микроорганизмов – человеку помогает согласованная работа антиоксидантной системы защиты. Показатель антиоксидантной активности (АОА) биологического объекта может нести важную информацию о состоянии этой системы и здоровья человека. Большинство опубликованных методов исследования являются инвазивными, трудозатратными, требуют лабораторных условий. В последние годы значительный интерес проявляется к неинвазивным методам, позволяющим проводить анализ быстро и вне лаборатории. Удобным объектом, дающим информацию о состоянии антиоксидантной системы, является кожа человека, однако неинвазивных методов исследования антиоксидантных свойств кожи практически нет.

Ранее был предложен неинвазивный потенциометрический метод определения АОА биологических тканей, в том числе и кожи человека [1], с использованием медиаторной системы (МС) и электропроводящего геля, наносимых на исследуемый участок кожи. Применение геля имеет ряд недостатков, включающих длительность анализа и нестабильность смеси геля с МС.

В настоящей работе представлен новый потенциометрический способ неинвазивного определения АОА кожи человека, основанный на измерении потенциала электрода, устанавливающегося при взаимодействии антиоксидантов (АО) кожи с водным раствором гексацианоферрата (III) калия, введенным в мембранную основу. Расчет величины АОА кожи (М-экв) производили по формуле (1), используя уравнение градуировочной зависимости.

$$AOA = \frac{C_{ox}}{1 + 10^{(E - E_0)/\alpha}} \quad (1),$$

где C_{ox} – исходная концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в растворе, 0.005 М; E – потенциал системы в присутствии АО, В; E_0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, В; $\alpha = 2.303 \cdot R \cdot T / (n \cdot F)$, где F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, $n=1$.

В качестве носителя раствора выбран ацетатцеллюлозный пористый материал. Электроды и материал-носитель фиксировали на участке кожи с помощью манжеты. Диапазон величин АОА, определяемых разработанным способом, составил 20–4000 мкМ-экв. Преимущества нового способа по сравнению с существующим заключаются в сокращении процедуры анализа, устойчивости раствора гексацианоферрата (III) калия, воспроизводимости результатов определения АОА кожи (в течение дня $Sr \leq 0.08$).

Список цитированной литературы

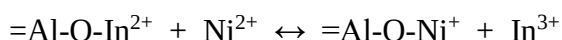
1. Brainina Kh.Z., et al. Noninvasive potentiometric method of determination of skin oxidant/antioxidant activity // Sensors Journal, IEEE. 2012. V. 12 № 3. P. 527–532.

КОНКУРЕНТНАЯ АДсорбция И тушение КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

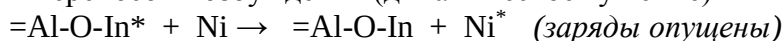
Ненашева М.В., Ягов В.В., Ягова И.В.***

МГУ, ГЕОХИ РАН, МГМСУ **, Москва, vladvy@rambler.ru*

Метод катодной электрохемилюминесценции (КЭХЛ) представляет интерес вследствие высокой чувствительности к ряду тяжелых металлов, включая супертоксиканты (галлий, кадмий, ртуть, свинец), а также экспрессности определения. Природа эффекта связана с инъекцией горячих электронов через нанометровый диэлектрический слой, покрывающий склонные к пассивации непреходные металлы (обычно алюминий). Одним из ограничений метода является тушение свечения посторонними катионами. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению этого эффекта в двух модельных системах, интересных наличием длительного послесвечения. Идея работы состояла в сопоставлении влияния тушителя на интенсивность свечения во время протекания возбуждающего катодного тока и после его отключения с целью выявления роли статического и динамического тушения. Природу статического тушения интерпретировали в рамках Ленгмюровской модели адсорбции, полагая необходимой стадией КЭХЛ хемосорбцию катиона поверхностными гидроксогруппами $=\text{AlOH}$. Например, тушение КЭХЛ иония никелем может быть вызвано конкурентной сорбцией (статическое тушение)



и переносом возбуждения (динамическое тушение)



КЭХЛ изучали в проточной ячейке с 80 мМ HNO_3 в качестве носителя. При инъекции к электроду смеси I, содержащей 45 нМ In(III) в 80 мМ $\text{Ca(NO}_3)_2 + 0.7 \text{ мМ } \text{H}_3\text{BO}_3 + 80 \text{ мМ } \text{HNO}_3$ возникает интенсивная КЭХЛ с временем послесвечения около 0.1 мс. При инъекции смеси II 5 мкМ Mn(II) в растворе 40 мМ $\text{Mg(NO}_3)_2 + 0.16 \text{ мМ } \text{H}_3\text{PO}_4$ возникает свечение близкой интенсивности со временем послесвечения около 1 мс. Влияние 0.02-1 мМ Zn(II) , Fe(III) и Ni(II) на свечение во время возбуждения удовлетворительно описывается в рамках модели Ленгмюра. Константы сорбции в обоих случаях находятся в диапазоне от 2 до 20 мМ^{-1} , но последовательность различна: $\text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Fe(III)}$ для (I) и $\text{Fe(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$ для (II), что, видимо, связано с особенностями комплексообразования. Предложен способ извлечения констант сорбции из концентрационной зависимости тушения, который может быть полезен, как минимум, для систематизации экспериментальных данных по тушению КЭХЛ неорганическими катионами. Наряду с равновесной моделью Ленгмюра рассмотрена возможность описания данных по тушению в предположении необратимой локализованной сорбции.

Динамическое тушение, проявляющееся в сокращении времени послесвечения, существенно для иония в кальцийборатной системе I. Так в присутствии 0.2 мМ Ni(II) время послесвечения сокращалось почти вдвое. Для марганца в магнийфосфатной системе II значимого динамического тушения не обнаружено. Возможно, это связано с более плотной структурой магнийфосфатной пленки в сравнении с кальцийборатной. Таким образом показано, что тушение КЭХЛ может протекать по обоим механизмам, причем сильное статическое тушение не обязательно сопровождается динамическим.

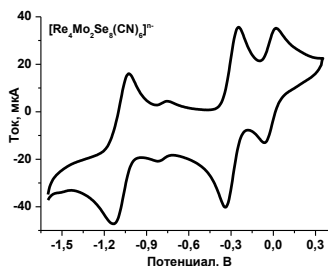
ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДА ВНЕШНЕЙ СФЕРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ

И.Н. Новожилов, М.А. Михайлов, Я.М. Гайфулин, К.А. Брылёв

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск inovozhilov90@gmail.com*

Октаэдрические кластерные комплексы металлов находят широкое применение в материаловедении. Большинство из них обладают рядом потенциально полезных физико-химических свойств, например, люминесценцией.

Лиганды внешней сферы (L) вносят изменения в окислительно-восстановительные свойства кластеров $[M_6X_8L_6]^{2-}$ (M=Re, Mo, W) по сравнению с кластерами вида $[Me_6X_{14}]^{2-}$. Данная работа направлена на изучение электрохимических характеристик, таких как обратимость электронных процессов и зависимость потенциала окисления и/или восстановления от изменения лигандов внутренней и внешней сфер кластерных комплексов молибдена и рения.

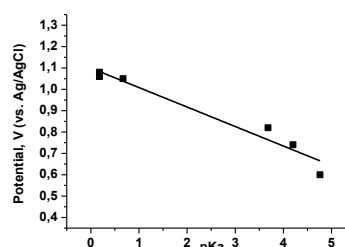


Изучены новые октаэдрические кластерные комплексы молибдена вида $[Mo_6X_8L_6]^{2-}$ (где X = Cl, Br, I; L = $C_6H_5SO_3^-$, $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ или N_3^-). Электрохимические эксперименты показали, что замена галогенидных лигандов внешней сферы на сульфированные ароматические лиганды - бензолсульфоокислоту и п-метилбензолсульфоокислоту - повышает устойчивость соответствующих кластерных комплексов к окислению по сравнению с «предшественниками» $[Mo_6X_8X_6]^{2-}$ (где X = Cl, Br, I). Также полученные данные показали разную зависимость

окислительных свойств для кластеров с бензосульфоокислотами (увеличение в ряду I-Br-Cl) и азидом (увеличение в ряду Cl-Br-I), что может быть связано с донорными свойствами азидов.

Были исследованы электрохимические характеристики кластерных комплексов молибдена $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(L)_6]$, где L – различные карбоновые (и их аналоги с фтором) кислоты. Потенциалы окисления кластеров с фторированными кислотными анионами сдвигаются в положительную область, нежели для кластеров с обычными кислотными анионами. Это связано с индуктивным электроотрицательного фтора. Также получена зависимость потенциала окисления кластерного ядра константы диссоциации (pK_a) кислоты, анион является лигандом внешней сферы. Аналогичные зависимости получены и для кластеров с вольфрамом.

Изучены окислительно-восстановительные кластерных комплексов рения вида $[Re_6Q_8(CN)_x(OH)_{6-x}]^{n-}$ (где Q = S, Se, x = 0, 2, 4, 6) при вариации лигандов внутренней и внешней сфер.



эффектом
от
которой
свойства
 $x]^{n-}$ (где Q

Иодид-селективные электроды на основе фталоцианата платины и ионных жидкостей

*Откидач К.Н., Шведене Н.В., Абашев М.Н., Головина Д.И., Плетнев И.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва,
kate-otk@gmail.com*

Обнаружение и определение различных ионов в водных растворах является важной задачей современной аналитической химии. Использование ионоселективных электродов (ИСЭ) с жидкой и твердой мембранами в ряде случаев как нельзя лучше подходит для этой цели. Залогом успешной работы потенциометрических датчиков служит наличие в их полупроницаемой мембране электродноактивного компонента (ЭАК), который способен быстро и обратимо связывать определяемый ион. ИСЭ, модифицированные органическими металлокомплексными соединениями, такими как металлопорфирины [1, 2] и металлофталоцианины [3], демонстрируют обратимый и воспроизводимый отклик к анионам и удовлетворительные электрохимические характеристики.

Твердотельные датчики по сравнению с жидкостными ИСЭ зачастую обладают уникальной селективностью к целевым ионам даже в присутствии ряда липофильных соединений.

Для улучшения электрохимических характеристик ИСЭ в мембранную композицию вводят различные липофильные ионогенные соединения, роль которых могут играть и ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с температурой плавления ниже 100°C. Эти ИЖ могут выступать одновременно как в роли липофильной добавки, улучшающей проводимость мембранной фазы, так и непосредственно электродноактивного компонента мембраны. Кроме того, ИЖ с температурой плавления выше комнатной могут быть использованы и как твердая матрица для размещения и закрепления основного электродноактивного соединения при изготовлении твердотельных датчиков [4].

В настоящей работе изучены и сопоставлены электрохимические характеристики иодид-селективных электродов с пластифицированной о-НФОЭ и твердой мембранами на основе фталоцианата платины ($\text{Pc}^{\text{I}}\text{PtCl}_2$) с добавками ИЖ различной природы – иодида 1,3-дигексадецил-имидазолия (DHDImI , $t_{\text{пл}}=64^\circ\text{C}$) и хлорида 1-гексадецилпиридиния (CPCl , $t_{\text{пл}}=84^\circ\text{C}$). Показано, что при переходе от ИСЭ с пластифицированной мембраной к твердотельным сенсорам, полученным на основе печатных планарных электродов, электрохимические свойства электродов существенно меняются. Лучшими характеристиками обладает модифицированный смесью DHDImI и $\text{Pc}^{\text{I}}\text{PtCl}_2$ твердотельный печатный планарный сенсор. Он демонстрирует близкий к теоретическому наклон электродной функции ($S = -58,1$ мВ/дек) в широком интервале концентраций, низкий предел обнаружения ($C_{\text{мин}} = 4,4 \cdot 10^{-5}$ М) и малое время отклика (5-10 с). При этом датчик обладает высокой антигофмейстерской селективностью по отношению к иодиду даже в присутствии ряда липофильных анионов.

1. Н.В. Шведене, К.Н. Откидач, М.Р. Гумеров, П.А. Тараканов, И.В. Плетнев // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 63.

2. К.Н. Откидач, Н.В. Шведене, П.А. Тараканов, Л.Г. Томилова, И.В. Плетнев // Вестн. МГУ. Сер. 2. 2016. Т. 57. № 4. С. 284.

3. N.N. Leyzerovich, N.V. Shvedene, Y.N. Blikova, L.G. Tomilova, I.V. Pletnev // Electroanalysis 2001, 13, No. 3, P. 246.

4. A.V. Rzhavskaya, N.V. Shvedene, I.V. Pletnev // Sensors and Actuators B, 2014, 193, P. 563.

Сенсоры на основе послойного нанесения полимерных красителей и ДНК: структура, электрохимические свойства и применение в электроанализе

*Куликова Т.Н., Порфирьева А.В., Кузин Ю.И., Стойкова Е.Е., Евтюгин Г.А.
Казанский федеральный университет, г. Казань, wefy2009@yandex.ru*

Электрополимеризованные покрытия находят широкое применение в создании электрохимических сенсоров и биосенсоров в качестве гетерогенных медиаторов электронного переноса и носителей синтетических и природных рецепторов. Ранее нами было показано, что проведение полимеризации анилина в присутствии щавелевой кислоты расширяет область электропроводности полимера и его сродство к ДНК, что нашло применение в разработке чувствительного способа определения цистостатиков антрациклинового ряда, способных к интеркаливанию ДНК [1].

В развитии данных исследований проведено широкое сравнение электрохимических характеристик гибридных покрытий, получаемых послойным нанесением на стеклоуглеродный электрод с помощью циклического сканирования электрода с промежуточным осаждением ДНК из различных источников и продуктов ее термической и химической (окислительной) денатурации.

Показано, что осаждение ДНК между двумя пленками полианилина сохраняет способность высокочувствительного (на уровне субнаномолярных концентраций) определения интеркаляторов ДНК, включая метиленовый синий и антрациклины, на основе их влияния на редокс-активность полимера. Показана зависимость аналитических характеристик определения интеркаляторов от числа циклов сканирования потенциала и других условий полимеризации ДНК. Присутствие ДНК расширяет область допирования и позволяет сочетать в составе пленки полимерные слои с разной рН-чувствительностью электрохимического отклика.

Предложены гибридные покрытия на основе полианилина и полимерных форм красителей феназинового и тиазинового ряда (нейтральный красный, метиленовый синий и метиленовый зеленый). Установлена возможность эффективного электронного переноса между отдельными слоями покрытия слоями и участие ДНК в расширении области допирования полианилина и повышении обратимости электронного переноса в полимерных формах красителей. предложены способы определения ряда антиоксидантов и оценки антиоксидантной активности чая, а также дискриминации нативной и денатурированных форм ДНК по параметрам редокс-активности гибридных покрытий. Установлено, что электрокаталитическая активность гибридных покрытий и возможности определения антиоксидантов в значительной степени зависят от присутствия растворенного кислорода, вклад которого в перенос электрона определяется допирующим действием ДНК. Проведено сравнение вольтамперных характеристик сенсоров в присутствии и в отсутствие в растворе кислорода.

Найденные закономерности могут найти применение в создании электрохимических «безреагентных» сенсоров и ДНК-сенсоров для определения антиоксидантов и ДНК-повреждающих факторов, включая противораковые препараты антистатического действия.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20024).

[1]. Shamagsumova R., Porfireva A., Stepanova V., Osin Y., Evtugyn G., Hianik T. Sens. Actuators B. – 2015. – V.220. – P.573-582.

Изучение процесса электроокисления осадка палладий-водород методом инверсионной вольтамперометрии

Сабитова Ж.К., Колпакова Н.А.

Томский политехнический университет, Томск, zhamilya_sabitova@mail.ru

Учитывая потребность общества в топливе нового поколения, активно развивается водородная энергетика. Металл платиновой группы – палладий, как нельзя лучше вписывается в концепцию этого направления, благодаря своей способности сорбировать водород. Сегодня палладий достаточно широко применяют в водородной энергетике. Например, для создания катализаторов для топливных элементов, палладиевых мембран для очистки газа, электролизеров, материалов с повышенными функциональными характеристиками и т.д. Однако механические и термодинамические свойства этих объектов могут заметно ухудшаться из-за увеличения объема палладия за счет поглощенного водорода. Если говорить об определении палладия электрохимическими методами, то водород также оказывает мешающее влияние на его определение методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Это связано с наличием на вольтамперной кривой пиков селективного электроокисления водорода, затрудняющих определение ионов Pd (II) методом инверсионной вольтамперометрии.

Целью данной работы было изучить влияние водорода на процесс электроокисления палладия из электролитического осадка палладий-водород; предложить способ устранения мешающего влияния водорода при инверсионно-вольтамперометрическом определении палладия.

Для работы использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (компания «ТомьАналит», г. Томск), с трехэлектродной ячейкой. Рабочим служил графитовый электрод, импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электродов – хлорсеребряные электроды. Электроконцентрирование проводилось из 1 М раствора соляной кислоты при потенциале электролиза минус 0.8 В.

При снятии вольтамперных кривых, в области потенциалов минус 0,1...0,2 В происходит электроокисление молекулярного водорода, адсорбированного на осадках палладия; в области потенциалов 0.3...0,4 В происходит совместное электроокисление водорода, адсорбированного палладием, и палладия. Чем больше водорода растворено в палладии, тем процесс его выхода будет более длителен, тем больше потенциал анодного пика будет смещен в область потенциала электроокисления палладия. Вследствие этого ток электроокисления водорода может перекрывать анодный пик палладия и мешать определению палладия методом инверсионной вольтамперометрии.

Мешающее влияние водорода при ИВ-определении ионов Pd (II) устранялось путем облучения анализируемых растворов ультрафиолетом (УФО).

Рассмотрен способ устранения мешающего влияния водорода путем электроосаждения палладия на модифицированный висмутом графитовый электрод (ГЭ). При электроокислении осадка палладий-висмут замечено появление на вольтамперной кривой дополнительного пика, ток которого зависит как от концентрации ионов палладия (II), так и от концентрации висмута. Установлено, что дополнительный анодный пик является пиком селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd , образующемся на поверхности ГЭ на стадии электроконцентрирования осадка палладий-висмут.

Аналитические возможности прямой и косвенной коммутационной амперометрии

Семенова Е.А.^{1,2}, Ермаков С.С.¹

¹ Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного
знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Российской академии наук (ИХС
РАН), Санкт-Петербург
semenova.e.a.0506@gmail.com

В последнее время одни из самых актуальных проблем, требующих решения, являются проблемы экологии, анализ биологических и медицинских объектов. Одними из методов, с помощью которых проводят исследования или анализ в этих сферах, являются электрохимические методы анализа. Поскольку они просты, доступны, чувствительны, легко автоматизируются, и для их применения используются относительно недорогое оборудование.

Однако при анализе сложных объектов, особенно биологических, возникает проблема сильного влияния матрицы. Матричное влияние можно уменьшить путем разбавления. Но это повышает требования к чувствительности метода. Поэтому улучшение соотношения сигнал/шум электрохимических методов в целом, в частности амперометрии, является актуальной задачей для аналитиков.

Одним из способов повышения чувствительности является новый электрохимический метод, коммутационная амперометрия. В основе этого метода лежит такой способ получения сигнала, при котором ток заряжения, также как и фарадеевский, зависит от концентрации. Это становится возможно, если в обычную электрохимическую схему измерения включить коммутатор, переключатель, позволяющего замыкать электрохимическую цепь на короткие промежутки времени (мкс) и размыкать цепь на более длительные промежутки времени (мс). Получаемый средний ток определяется соотношением суммы времен замыкания и размыкания (период коммутации) и времени замыкания, играющим роль коэффициента усиления.

Аналитические возможности коммутационной амперометрии были исследованы на примере определения органических (фенол, гидрохинон) и неорганических веществ (ионы железа, цинка, кадмия, свинца) прямым и косвенным способом (титрование).

Определение триптофана с помощью электрода, модифицированного нанодендритами серебра и кросс-сшитыми олиголактидами

*Сорвин М.И., Порфирьева А.В., Кузин Ю.И., Стойкова Е.Е., Евтюгин Г.А.
Казанский федеральный университет, г. Казань, stoikovaekaterina@gmail.com*

Триптофан, одна из 8 незаменимых аминокислот, играет жизненно важную роль в организме человека. Недостаток триптофана приводит к развитию болезни Альцгеймера, а нарушение его метаболизма может вызвать накопление токсичных продуктов в мозге. В свете вышесказанного, актуальна разработка простого и чувствительного сенсора на триптофан для его контроля в биологических добавках, продуктах питания и биологических жидкостях.

Нами предложен вольтамперометрический сенсор для определения триптофана на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного олигомерами молочной кислоты, кросс-сшитыми мостиками тиакаликс[4]арена в различных конформациях. Модификацию проводили путем капельного нанесения полимера с последующим катодным осаждением в порах полимерного слоя элементного серебра. Контроль формирования поверхностного слоя проводили по данным постоянноточковой вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что в процессе катодного осаждения растущие наночастицы серебра образуют дендритные структуры с физическим контактом частиц металла (рис).



Полученный модифицированный электрод показал возможность электрокаталитического окисления триптофана при потенциале 1.0 В. По сравнению с немодифицированным электродом потенциал окисления триптофана снизился на 150 мВ, токи увеличились на 30-50%. Оценено влияние природы модификатора (конфигурации макроцикла) на аналитические характеристики определения триптофана. Установлена оптимальная поверхностная концентрация олиголактида и состав электролита. Наибольшая чувствительность определения достигается для полимера, содержащего тиакаликс[4]арен в конфигурации *частичный конус*. Окисление триптофана происходит при диффузионном и смешанном диффузионно-поверхностном контроле регистрируемых токов в кислой среде (pH 2.0 – 4.0). В указанных условиях анодные токи пика практически не зависят от pH раствора. Электрохимический сенсор позволяет проводить определение 1 – 200 мкМ триптофана (C_{lim} 0.1 мкМ) в режиме постоянноточковой и 0.5 – 75 мкМ (C_{lim} 0.05 мкМ) в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Из других аминокислот (фенилаланин, цистеин, гистидин, тирозин) в рабочей области потенциалов проявляется только тирозин, однако пик его окисления на вольтамперограммах хорошо отделяется от пика триптофана. Присутствие других аминокислот в бинарных растворах практически не влияет на характеристики определения триптофана.

Разработанный сенсор апробировали в определении триптофана в ряде лекарственных препаратов («Формула спокойствия», Эвалар, «Цитовир-3», Цитомед), содержащих свободный триптофан и короткие олигопептиды (с предварительным гидролизом соляной кислотой). Степень открытия триптофана составила 93-98%.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00005).

Эксплуатация платиновых электродов в качестве индикаторных в биологических жидкостях, способы регенерации их поверхности и оценки ее качества

Тарасов А. В., Брайнина Х. З.

Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, baz@usue.ru

Платиновые screen-printed электроды используют в качестве индикаторных для хронопотенциометрического определения антиоксидантной активности (АОА) биологических жидкостей (цельная кровь и ее фракции, эякулят и семенная жидкость). Эксплуатация платиновых screen-printed электродов в биологических жидкостях приводит к искажению регистрируемых аналитических сигналов и, как следствие, к снижению достоверности получаемых результатов анализа. В настоящей работе регенерацию поверхности платиновых screen-printed электродов проводили выдерживанием в органических растворителях (этанол, ацетон) или высокотемпературным обжигом. Качество регенерации 75 электродов оценивали тремя электрохимическими методами: хронопотенциометрическим, хроноамперометрическим и циклической вольтамперометрией. В хронопотенциометрии в качестве контролируемого параметра выбрано время τ стабилизации потенциала электрода в растворе, применяемом для определения АОА биологических жидкостей. В хроноамперометрии контролировалась величина $\Delta I/S$, где ΔI – изменение тока после введения в раствор добавки модельного антиоксиданта $K_4[Fe(CN)_6]$, а S – активная площадь электрода, контактирующая с анализируемым раствором. В циклической вольтамперометрии контролировалась разность потенциалов ΔE при которых наблюдаются анодный и катодный максимумы тока при погружении электрода в раствор эквимольной смеси $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$. Параметр τ характеризует кинетику установления потенциала, $\Delta I/S$ – чувствительность электрода, а ΔE – степень обратимости электродного процесса. Выбраны значения указанных параметров, при которых качество регенерации электродов квалифицировали как удовлетворительное. Между выбранными параметрами обнаружена сильная корреляционная зависимость: $r = 0,91$ для параметров τ и ΔE и $r = -0,83$ для параметров $\Delta I/S$ и ΔE . Показано, что выдержка электродов в органических растворителях является малоэффективным способом регенерации поверхности электродов (24% удовлетворительно регенерированных электродов), а высокотемпературный обжиг является высокоэффективным способом регенерации (86% удовлетворительно регенерированных электродов).

Удовлетворительно регенерированные платиновые screen-printed электроды использовали для определения АОА образцов сыворотки крови и эякулята методами хронопотенциометрии и хроноамперометрии. Между результатами, полученными этими двумя методами, наблюдается сильная корреляционная зависимость: $r = 0,90$ для сыворотки крови и $r = 0,75$ для эякулята. Кроме того, полученные результаты имеют статистически незначимые различия (t-тест). Сопоставимость результатов определения модельных антиоксидантов и АОА биологических жидкостей методами хронопотенциометрии и хроноамперометрии доказывает правильность выбора критериев для оценки качества регенерации платиновых screen-printed электродов.

В результате исследования найден максимально простой и эффективный способ регенерации платиновых screen-printed электродов, используемых в качестве индикаторных в сложных биологических матрицах, и выбраны критерии оценки качества подготовки электродов к измерениям в хронопотенциометрическом и хроноамперометрическом анализе.

Вольтамперометрия бабстонов кислорода в артезианской воде

****Трубачев А.В., **Канунникова О.М., ***Кожевников В.И.***

**Удмуртский научный центр УрО РАН, Ижевск, trub_av@mail.ru*

***Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск*

****Институт механики УрО РАН, Ижевск*

В последнее время изучение свойств газовых нанопузырьков (бабстонов) в воде и водных растворах электролитов привлекает большое внимание исследователей. Показано, что такие газонасыщенные среды обладают повышенной биологической активностью в отношении растений и живых клеток человека и животных. Это определяет актуальность исследований в установлении причин явления. В данной работе изучено вольтамперометрическое поведение бабстонов кислорода, образующихся в артезианской воде при барботировании газа в электромагнитном поле. Наличие бабстонов определенных размеров (одиночные пузырьки - 250-350 нм, кластеры – около 1000 нм) в данной воде подтверждено исследованиями по динамическому светорассеянию и фазовой микроскопии систем, а также методом лазерной велосиметрии (измерения проведены в Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН).

Вольтамперометрические исследования проводили на полярографе ПУ-1 с интерфейсным блоком ГрафитИн-2 в двухэлектродной ячейке с рабочим угольным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Съемку вольтамперограмм осуществляли в области потенциалов от 0,0 до -1,5 В при скорости сканирования 0,2 В/с. Найдено, что на экспериментальных вольтамперограммах артезианской воды, насыщенной кислородом, на угольном электроде наблюдаются две волны (в области потенциалов -0,2 - -0,5 В и -0,5 - -1,0 В), отвечающие электровосстановлению кислорода до пероксида водорода и воды соответственно, при этом в медленной стадии участвуют молекулы кислорода O_2 . Отрицательно заряженными являются также бабстоны кислорода, сформировавшиеся в воде. На вольтамперограммах наблюдается увеличение суммарного тока катодной волны кислорода после барботирования им раствора. Предельная растворимость кислорода в воде при обычных условиях составляет величину порядка $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л, поэтому дополнительный вклад в увеличение катодного тока кислорода в сериях насыщения газом можно отнести к соответствующим бабстонам, участвующим в электрохимической стадии образования пероксида, и его последующему электровосстановлению до воды. Бабстон дает вклад именно там, где достигается значение потенциала электровосстановления кислорода $[O_2^-]$: отрицательно заряженный бабстон взаимодействует с протонами при участии генерируемых на электроде электронов, что свидетельствует о своеобразном электрохимическом распаде кислородных бабстонов с образованием пероксида водорода. Предварительные оценки показывают, что в пузырьковую фазу выделяется 0,017 г/л и 0,029 г/л кислорода при увеличении времени барботирования в 4 раза.

На основании проведенных исследований показано, что относительное количество бабстонов кислорода в артезианской воде, барботированной газом в электромагнитном поле, можно оценить вольтамперометрически по увеличению тока окисления пероксида водорода на угольном электроде.

Работа выполнена в рамках проекта при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-43-180106 p_a.

Вольтамперометрическое определение пуриновых алкалоидов на электроде, модифицированном композитом на основе углеродных нанотрубок и смешановалентных оксидов рутения

Шайдарова Л.Г., Ильина М.А., Челнокова И.А., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, marina_ilina16@mail.ru

Алкалоиды пуринового ряда, к которым относятся кофеин (КФ), теобромин (ТБ) и теofilлин (ТФ), проявляют значительную биологическую активность и входят в состав лекарственных средств и энергетических напитков. Диапазоны терапевтической и токсической концентраций пуриновых алкалоидов близки, поэтому разработка простых и чувствительных методов определения пуриновых алкалоидов имеет большое значение для оценки безопасности алкалоидсодержащих пищевых продуктов, напитков и фармацевтических препаратов.

В настоящей работе сопоставлена электрокаталитическая активность смешановалентных оксидов рутения (RuO_x) электроосажденных на стеклоуглеродном электроде (СУ), немодифицированном и модифицированном функционализированными однослойными нанотрубками (ФОНТ), при окислении ТФ, ТБ и КФ.

Электроокисление рассматриваемых соединений на немодифицированных углеродных электродах в кислой среде происходит необратимо и при высоких анодных потенциалах. Имобилизация ФОНТ на поверхность СУ приводит к уменьшению перенапряжения и к увеличению максимума тока окисления ТФ, ТБ и КФ.

Смешановалентные оксиды рутения, электроосажденные на поверхность СУ и ФОНТ, проявляют каталитическую активность при окислении рассматриваемых соединений. Катализ проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстрата и увеличении тока окисления модификатора в присутствии субстрата. На анодной ветви на рассматриваемых модифицированных электродах при потенциалах окисления модификатора в растворе ТФ, ТБ и КФ наблюдается один пик, высота которого зависит от концентрации органического соединения. Регистрируемый ток контролируется диффузией или кинетикой химической реакции. При переходе к электроду с композитом на основе ФОНТ и RuO_x наблюдается большее значение каталитического эффекта. При этом каталитический отклик этого модифицированного электрода отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Полученные результаты использованы для разработки способа вольтамперометрического определения ТФ, ТБ и КФ. Использование химически модифицированных электродов по сравнению с немодифицированным СУ позволяет повысить чувствительность определения рассматриваемых соединений и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 1-3 порядка. Разработанный способ вольтамперометрического определения ТФ и КФ на электроде, модифицированном композитом на основе ФОНТ и RuO_x , использовали при анализе лекарственных препаратов.

Проточно-инжекционное определение аскорбиновой и щавелевой кислот на двойных электродах с бинарной системой золото-палладий*Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Лексина Ю.А., Даминдарова Д.Р.,**Казакова В.А., Гедмина А.В., Будников Г.К.**Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, leksina_yulia@mail.ru*

В последние десятилетия интенсивно развиваются автоматизированные методы химического анализа. Автоматизация вызвана необходимостью экспресс-анализа большого числа анализируемых образцов в медицине, фармацевтической, пищевой промышленности и химии окружающей среды. Помимо автоматизации химического анализа появилась общая тенденция его миниатюризации, направленная на сокращение расходов проб, реагентов и образующихся отходов. Общим решением всех перечисленных проблем является переход от классических схем выполнения аналитических процедур к проточным методам анализа.

Среди проточных методов анализа наиболее широкое распространение в аналитической практике получили методы проточно-инжекционного анализа (ПИА). Все чаще в ПИА применяют амперометрические детекторы благодаря их высокой чувствительности и низкой стоимости. Недостатком амперометрических детекторов в потоке является недостаточная селективность. Для повышения чувствительности и селективности поверхность рабочих электродов модифицируют различными микро- и наноматериалами, используют многоэлектродные системы, например, с двумя рабочими электродами.

В настоящей работе изучена возможность совместного определения аскорбиновой кислоты (АК) и щавелевой кислоты (ЩК) с помощью двойных планарных электродов (ДПЭ), модифицированных осадками золота, палладия и бинарной системой на их основе (Au-Pd) в условиях ПИА. Электролитические осадки золота, палладия и биметалла Au-Pd проявляют каталитическую активность по отношению к АК и ЩК. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления субстратов по сравнению с немодифицированным электродом.

Рассматриваемые модифицированные электроды использованы в качестве амперометрического детектора для определения АК и ЩК в системе ПИА. Для каждого аналита определены оптимальные электрохимические и гидродинамические условия регистрации сигнала в проточной системе, при которых регистрировали зависимость высоты аналитического сигнала от концентрации АК и ЩК. При переходе от осадков металлов к биметаллической системе происходит увеличение линейного диапазона детектирования. Линейная зависимость ПИА-сигнала от концентрации АК и ЩК наблюдается в интервалах: от 5×10^{-3} М до 5×10^{-9} , 5×10^{-10} и 5×10^{-12} М на электроде с осадком палладия, золота и с биметаллом Au-Pd соответственно.

Установлено, что при амперометрическом определении АК и ЩК на электроде с биметаллом Au-Pd в режиме ПИА на графике зависимости тока от приложенного потенциала регистрируются два отдельных пика, соответствующие окислению АК и ЩК. Разность потенциалов этих двух пиков составляет 400 мВ.

Разработан способ проточно-инжекционного амперометрического определения АК и ЩК на ДПЭ, модифицированном биметаллом Au-Pd, который отличается простотой, высокой чувствительностью и воспроизводимостью, а также экспрессностью и производительностью метода анализа (360 определений/час). Предлагаемый способ определения АК и ЩК использован при анализе фруктовых соков.

**Вольтамперометрическое и последовательное инъекционное
амперометрическое определение глюкозы на электроде, модифицированном
частицами меди**

*Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Абзалова И.А., Гедмина А.В., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, ilvina1603@mail.ru*

Глюкоза играет важную роль в организме человека. Ее определение необходимо, в первую очередь, для контроля уровня сахара в крови и особенно важно при диагностике сахарного диабета, эндокринных заболеваний, заболеваний почек и печени. Для количественного определения глюкозы обычно используют биосенсоры с иммобилизованной глюкозооксидазой, недостатками которых являются отсутствие стабильности фермента и зависимость производительности сенсоров от pH, температуры и влажности. Поэтому разработка неферментного сенсора на глюкозу, обладающего высокой стабильностью, чувствительностью и селективностью представляет несомненный интерес.

В настоящей работе изучена возможность вольтамперометрического определения в стационарном режиме и амперометрического детектирования в условиях последовательного инъекционного анализа (ПослИА) глюкозы с помощью углеродных электродов (стеклоуглеродного электрода (СУ) и планарного углеродного электрода (ПЭ)), модифицированных частицами меди.

Глюкоза не окисляется на немодифицированных углеродных электродах в исследуемой области потенциалов. Установлено, что частицы меди, электроосажденные на поверхность СУ и ПЭ, проявляют каталитическую активность при электроокислении глюкозы. Это ведет к уменьшению перенапряжения окисления глюкозы и увеличению тока ее окисления по отношению к току окисления модификатора. На вольтамперограмме электроокисления глюкозы на рассматриваемом модифицированном электроде на анодной ветви наблюдается один пик при потенциале E 0.80 В, высота которого линейно зависит от концентрации аналита. Отрицательный наклон зависимости тока пика от скорости изменения потенциала указывает на кинетический характер окисления глюкозы.

На основании полученных результатов разработан вольтамперометрический способ определения глюкозы по электрокаталитическому отклику СУ, модифицированного частицами меди. Линейная зависимость величины электрокаталитического отклика этого модифицированного электрода от концентрации глюкозы наблюдается в интервале от 5×10^{-6} до 5×10^{-2} М. Правильность методики оценена методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

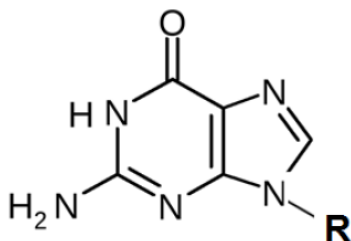
Для определения глюкозы в условиях ПослИА в качестве амперометрического детектора использовали ПЭ, модифицированный частицами меди. Изучено влияние гидродинамических и электрохимических параметров проточной системы на величину аналитического сигнала. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации глюкозы наблюдается в интервале от 1×10^{-8} до 1×10^{-3} М. Следует отметить высокую сходимость результатов анализа в проточной системе ($S_r < 1.0$ %). Разработанный способ последовательного инъекционного амперометрического определения глюкозы отличается простотой, высокой чувствительностью и воспроизводимостью, а также экспрессностью и производительностью метода анализа (до 180 проб/час). Предлагаемый способ использован для определения глюкозы в лекарственных средствах. Присутствие матричных компонентов не мешает определению глюкозы в лекарственных средствах.

Проточные методы электрохимического определения производных пуриновых оснований с антивирусной или противоопухолевой активностью

Шпигун Л.К., Андрюхина Е.Ю., Протасов А.С.

*ФГБУН Институт общей и аналитической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: shpigun@igic.ras.ru*

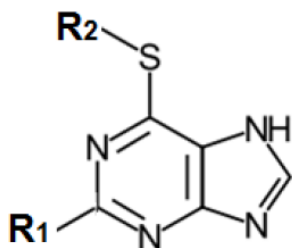
В современной системе здравоохранения важное место занимает проблема повреждения структуры нуклеиновых кислот (ДНК и РНК), организующих и обслуживающих жизнь клеточных организмов и состоящих из длинных полинуклеотидных цепей, которые ориентированы друг к другу гетероциклическими азотистыми основаниями классов пиримидина и пурина (аденин, гуанин). Поэтому ДНК – фармакологическая цель многих лекарственных средств. Так, в клинической практике используются синтетические производные гуанина с антивирусной активностью (ацикловир, валацикловир и др.), а также антиметаболиты – антагонисты азотистых оснований пурина ([азатиоприн](#), 6-[меркаптопурин](#), 6-[тиогуанин](#)), подавляющие рост опухолевых клеток:



Ацикловир: R =

Валацикловир: R =

Ганцикловир: R =



Меркаптопурин: R₁ = R₂ = H

Тиогуанин: R₁ = NH₂; R₂ = H

Азатиоприн: R₁ = H; R₂ =

На основании результатов систематического изучения электроокислительной способности вышеуказанных веществ нами были разработаны новые проточные методы их количественного определения в фармацевтических препаратах и биомедицинских объектах, которые удовлетворяют современным требованиям ускоренного химического анализа с точки зрения экспрессности, автоматизации, экономичности и экологической безопасности. В качестве электрохимического сенсора предложено использовать активированный углесталловый электрод и стеклоуглеродный электрод с нанокомпозитным покрытием (оксид графена – ионная жидкость – хитозан). Принцип проточно-инжекционного амперометрического детектирования пуринов был использован при создании автоматизированной системы экспериментальной оценки фармацевтической эквивалентности твердых лекарственных форм (так наз. тест «Растворение»).

